

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE BIOGÁS EM
INSTALAÇÃO PILOTO COM ÓXIDO DE FERRO**

Álvaro Guzmán Mercado

**FLORIANÓPOLIS, SC
NOVEMBRO /2010**

alvguz1@hotmail.com

ALVARO GUZMÁN MERCADO

**REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE BIOGÁS EM
INSTALAÇÃO PILOTO COM ÓXIDO DE FERRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Belli Filho
Co-orientador: Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa

**FLORIANÓPOLIS
NOVEMBRO, 2010**

FICHA CATALOGRÁFICA

GUZMÁN MERCADO, Álvaro.

Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro. 124p.

Biogás, sulfeto de hidrogênio, óxido de ferro, remoção.

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Orientador: Paulo Belli Filho. Florianópolis, SC – Novembro, 2010.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GUZMAN MERCADO, Álvaro. Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro. 2010. 1124p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina. Orientação: Paulo Belli Filho Florianópolis, 2010.

ÁLVARO GUZMÁN MERCADO

**REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE BIOGÁS EM
INSTALAÇÃO PILOTO COM ÓXIDO DE FERRO**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de:

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na área de Saneamento Ambiental.

Aprovado por:

Prof. Paulo Belli Filho, Dr
Orientador

Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr
Co-orientador

Prof. Edson Bazzo, Dr.
Banca examinadora

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr
Banca examinadora

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr
(Coordenador)

Prof. Armando Borges de Castilhos
Júnior, Dr
Banca examinadora

**FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
NOVEMBRO /2010**

*Dedico este trabalho
aos meus pais, Orlando e Susi
e a minha irmã Neyza.*

AGRADECIMENTOS

A execução deste trabalho contou com o auxílio de muitas pessoas, as quais eu gostaria de prestar aqui meus sinceros agradecimentos.

Agradeço a meus pais pelo apoio amor que sempre tive deles, que fizeram me sentir seguro aqui no Brasil. A minha irmã Neyza que fez que em toda esta etapa nunca faltasse nada para mim e sempre me dando um apoio em todo sentido, muito obrigado Nayla.

Ao Professor Paulo Belli Filho meu orientador por todo o apoio e disponibilidade na orientação ao longo deste trabalho.

Ao professor Henrique de Melo Lisboa meu co-orientador pela paciência e por todas as formas de colaboração para a realização deste trabalho. E também pelos encontros comemorativos do LCQAr que nos deram a possibilidade de nos conhecermos melhor e fazer amigos que ficam para sempre.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental PPGA, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil pelo apoio recebido através da concessão de Bolsa de Formação de Pesquisador de Mestrado.

Ao Projeto Tecnologias Sócias para a Gestão da Água (TSGA), Energia e Sistemas Térmicos (RTP), Petrobrás Ambiental, e a empresa ENGESSUL, por colaborar para se tornar realidade o piloto para as análises.

À companhia Catarinense de Águas e Saneamento - CASAN por proporcionar suas instalações para as análises.

A toda a equipe do LCQAr Gilson, Marlon, Isabel, Valéria, Marina, Vicente, Mariana, Fábio e Magnun pela amizade, profissionalismo e eficiência no trabalho.

A todos, que de alguma forma participaram para consolidação e existência desta dissertação.

ÍNDICE

I INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS	4
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1.1 Importância do biogás.	5
3.1.2 Origem do biogás.....	6
3.1.3 Definição e composição do biogás	8
3.1.4 Fatores que influenciam a geração do biogás	9
3.1.5 Vantagens do biogás.....	11
3.1.6 Propriedades físico-químicas do biogás	13
3.1.7 Uso do biogás para a produção de energia elétrica	14
3.1.8 Requisitos de qualidade do biogás	15
3.2.1 Origem do sulfeto de hidrogênio (H ₂ S).....	17
3.2.2 Toxicidade do sulfeto de hidrogênio (H ₂ S).....	19
3.2.3 Propriedades físico-químicas do H ₂ S	19
3.2.4 Corrosão associada ao H ₂ S.....	20
3.4.1 Absorção	25
3.4.2 Adsorção	26
3.4.3 Sólidos alcalinos.....	30
3.4.5 Tratamento com membrana	30
3.5.1 Esponja de ferro.....	31
3.5.2 Processo de regeneração da esponja de ferro.	32
3.5.3Experiências com o óxido de ferro	33
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.2.1 Materiais e equipamentos.....	46

4.2.2 Características do piloto.	47
4.4.1 GEM 2000	50
4.4.2 Jerome X-631	51
V. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	55
5.1.1 Análises granulométricas	55
5.1.2 Análises químicas	59
5.2 Resultados aplicando o material tipo I.....	59
5.3 Resultados aplicando o material tipo II.....	64
5.4 Resultados aplicando o material tipo III.....	68
5.4.1 Material Tipo III (vazão de 0,2 m ³ /h com alimentação intermitente).....	69
5.4.2 Material Tipo III (vazão de 0,2 m ³ /h com alimentação contínua).....	74
5.4.3 Material Tipo III (vazão de 1,5 m ³ /h com alimentação contínua).....	79
VI. CONCLUSÕES	89
VII. RECOMENDACÕES	91
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
APÊNDICE... ..	103

RESUMO

O biogás é uma mistura gasosa, resultante da fermentação anaeróbia da matéria orgânica, constituída por metano (CH_4 : 50 a 80 %), dióxido de carbono (CO_2 : 20 - 40 %) e outros elementos em quantidades reduzidas como o sulfeto de hidrogênio (H_2S : 1 a 3 %). A presença do sulfeto de hidrogênio constitui-se um problema na viabilização de sua utilização em motores, haja vista que é extremadamente reativo. Essa situação é agravada pela presença da umidade em condições de pressão e temperatura elevadas. Existem diferentes alternativas para a remoção do H_2S presente no biogás. Nesta pesquisa, foi avaliada uma coluna de multi-estágio, preenchida com óxido de ferro em pó e granulado, submetidos a diversas condições operacionais para a remoção de H_2S . A instalação funcionou junto a um Reator UASB, que trata esgotos sanitários, responsável pela fonte de biogás que alimentava o piloto. A metodologia que foi utilizada consiste na passagem do gás através de uma coluna preenchida com óxido de ferro, avaliando as eficiências de remoção do sulfeto de hidrogênio em cada um dos estágios do piloto. O piloto contava com 5 estágios, cada estágio com 18 cm de espesura, sendo uma altura total de 90 cm de material de óxido de ferro, e o diâmetro da tubulação foi de 7,5 cm. A vazão média mínima utilizada foi de $0,2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, e a vazão média máxima de $1,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Foram obtidas eficiências de remoção do sulfeto de hidrogênio de 99 %, que chegou a atingir até 0,2 ppm de H_2S para concentrações afluentes de H_2S da ordem de 2000 ppm.

Palavras-chave: biogás, sulfeto de hidrogênio, óxido de ferro, remoção.

ABSTRACT

Biogas is a gaseous mixture resulting from the anaerobic fermentation of organic matter, composed of methane (CH_4 : 50 to 80%), carbon dioxide (CO_2 : 20 - 40%) and other elements in small quantities as hydrogen sulfide (H_2S : 1-3%). The presence of hydrogen sulfide constitutes a problem in enabling their use in engines, given that it is extremely reactive. This situation is aggravated by the presence of moisture in conditions of high pressure and temperature. There are different alternatives for the removal of H_2S in biogas. This study evaluated a multi-stage column, filled with iron oxide powder and pellets, subjected to different operating conditions for the removal of H_2S . The installation ran near a UASB reactor, which treats sewage, biogas source responsible for feeding the pilot. The methodology that was used is the passage of gas through a column filled with iron oxide, evaluating the efficiency of removal of hydrogen sulfide at each stage of the pilot. The pilot had 5 stages, each stage with a height of 18 cm, with a total height of 90 cm of black iron oxide, and the pipe diameter was 7.5 cm. The minimum average flow rate used was $0.2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, and flow rating of up to $1.5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Were obtained removal efficiencies of hydrogen sulfide by 99%, which reached up to 0.2 ppm of H_2S for influent concentrations of H_2S in the order of 2000 ppm.

KEY-WORDS: biogas, hydrogen sulfide, iron oxide, removal

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESQUEMA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DA MATÉRIA ORGÂNICA.	7
FIGURA 2: EQUIVALÊNCIA ENERGÉTICA BRUTA DO BIOGÁS.....	9
FIGURA 3: GUIA PARA SELEÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE ENXOFRE DO GÁS.....	24
FIGURA 4: FLUXO GENÉRICO ABSORVEDOR/ REGENERADOR.....	25
FIGURA 5: CONSTANTE DE EQUILÍBRIO PARA A REAÇÃO $ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$	27
FIGURA 6: ZONAS DE ADSORÇÃO EM UM LEITO DE PENEIRA MOLECULAR, ADSORVENDO VAPOR D'ÁGUA E MERCAPTANAS DO GÁS NATURAL. FONTE: KOHL E NEILSEN, (1997).....	29
FIGURA 7: TORRE DE TRATAMENTO DO GÁS POR “ESPONJA DE FERRO”	36
FIGURA 8: IMAGEM DE SATÉLITE DA CIDADE DE FLORIANÓPOLIS E DAS INSTALAÇÕES DA CASAN.	44
FIGURA 9: PILOTO INSTALADO JUNTO Á ESTAÇÃO DE TRATAMENTO.	44
FIGURA 10: ESQUEMA DO PILOTO PARA REMOÇÃO DE H_2S NO BIOGÁS.....	45
FIGURA 11: PILOTO PARA REALIZAR OS TESTES DE REMOÇÃO DE H_2S	46
FIGURA 12: CÂMARA PARA REMOÇÃO DO H_2S	48
FIGURA 13: VAZÃO DO BIOGÁS VERSUS TEMPO E A TEMPERATURA VERSUS TEMPO.	49
FIGURA 14: MEDIDOR DE GASES GEM 2000.....	50
FIGURA 15: JEROME X-631.....	51
FIGURA 16: JANELA NO COMPUTADOR PARA SE OBSERVAR OS DADOS REGISTRADOS PELOS SENSORES.....	53
FIGURA 17: CURVA GRANULOMÉTRICA DO MATERIAL DE ÓXIDO DE FERRO TIPO I.....	56
FIGURA 18: MATERIAL DE ÓXIDO DE FERRO TIPO I.....	56
FIGURA 19: CURVA GRANULOMÉTRICA DO MATERIAL DE ÓXIDO DE FERRO TIPO II.....	57
FIGURA 20: MATERIAL DE ÓXIDO DE FERRO TIPO II.....	57
FIGURA 21: CURVA GRANULOMÉTRICA DO MATERIAL DE ÓXIDO DE FERRO TIPO III.....	58
FIGURA 22: MATERIAL DE ÓXIDO DE FERRO TIPO III.....	58
FIGURA 23: COMPORTAMENTO DO METANO E DO OXIGÊNIO NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO I).	60
FIGURA 24: CONCENTRAÇÕES DE H_2S NA ENTRADA DO PILOTO.....	61
FIGURA 25: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO I).....	61
FIGURA 26: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO ACUMULADA EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO I).	62
FIGURA 27: CONCENTRAÇÕES DE H_2S , EM PPM, EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO I).....	63

FIGURA 28: COMPORTAMENTO DO METANO E DO OXIGÊNIO NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO II).	65
FIGURA 29: CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S, EM PPM (MATERIAL TIPO II).	65
FIGURA 30: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO II).	66
FIGURA 31: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO ACUMULADA EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO II).	67
FIGURA 32: CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S, EM PPM, EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO II).	67
FIGURA 33: COMPORTAMENTO DO METANO E DO OXIGÊNIO NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 1 ^o EXPERIMENTO).	69
FIGURA 34: CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S REGISTRADAS NO BIOGÁS NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 1 ^o EXPERIMENTO).	70
FIGURA 35: GRÁFICO BOX PLOT DAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 1 ^o EXPERIMENTO).	71
FIGURA 36: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO III - 1 ^o EXPERIMENTO).	71
FIGURA 37: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO ACUMULADA EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO III - 1 ^o EXPERIMENTO).	72
FIGURA 38: CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S, EM PPM, EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO III 1 ^o ANÁLISE).	73
FIGURA 39: COMPORTAMENTO DO METANO E DO OXIGÊNIO NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 2 ^o EXPERIMENTO).	74
FIGURA 40: CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S REGISTRADAS NO BIOGÁS NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 2 ^o EXPERIMENTO).	75
FIGURA 41: GRÁFICO BOX PLOT DAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 2 ^o EXPERIMENTO).	76
FIGURA 42: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO III - 2 ^o EXPERIMENTO).	76
FIGURA 43: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO ACUMULADA EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO III - 2 ^o EXPERIMENTO).	78
FIGURA 44: CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S, EM PPM, EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO III - 2 ^o EXPERIMENTO)	78
FIGURA 45: DILUIÇÃO DO METANO PELA PRESENÇA DO OXIGÊNIO NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 3 ^o EXPERIMENTO).	81
FIGURA 46: DILUIÇÃO DE H ₂ S PELA PRESENÇA DO OXIGÊNIO NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 3 ^o EXPERIMENTO).	81
FIGURA 47: CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S REGISTRADAS NO BIOGÁS NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 3 ^o EXPERIMENTO).	82

FIGURA 48: GRÁFICO BOX PLOT DAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S NA ENTRADA DO PILOTO (MATERIAL TIPO III - 3 ^o EXPERIMENTO).	83
FIGURA 49: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO III - 3 ^o EXPERIMENTO).	83
FIGURA 50: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO ACUMULADA EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO III - 3 ^o EXPERIMENTO).	84
FIGURA 51: CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S, EM PPM, EM CADA UM DOS COMPARTIMENTOS (MATERIAL TIPO III - 3 ^o EXPERIMENTO).	85
FIGURA 52: CURVA DE SATURAÇÃO SIMULADA DO ÓXIDO DE FERRO.	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS. INTERVALOS TÍPICOS, EM PORCENTAGEM, EM QUE ESTÃO PRESENTES OS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO BIOGÁS.	8
TABELA 2: PRINCIPAIS NÍVEIS DE TEMPERATURA UTILIZADOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA .	10
TABELA 3: PROPRIEDADES FÍSICAS DO METANO, GÁS CARBÔNICO E O H ₂ S	13
TABELA 4: EQUIVALÊNCIA DE 1(NM ³) DE BIOGÁS EM RELAÇÃO A OUTROS COMBUSTÍVEIS.	15
TABELA 5: UTILIZAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE BIOGÁS E REQUISITOS DE PROCESSAMENTO.	16
TABELA 6: NÍVEIS DE H ₂ S TÍPICAMENTE PRESENTES NO BIOGÁS PRODUZIDO A PARTIR DE DIFERENTES TIPOS DE RESÍDUOS.	17
TABELA 7: EFEITOS DO H ₂ S NO ORGANISMO HUMANO.	19
TABELA 8: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E DE SEGURANÇA DO H ₂ S	20
TABELA 9: REQUISITOS DE REMOÇÃO DE COMPONENTES GASOSOS DO BIOGÁS	22
TABELA 10: PRINCIPAIS COMPOSTOS A SER REMOVIDOS DO BIOGÁS.	22
TABELA 11: TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE IMPUREZAS DO BIOGÁS.....	23
TABELA 12: TIPOS BÁSICOS DE PENEIRAS MOLECULARES COMERCIAIS	29
TABELA 13: DADOS OPERACIONAIS RECOMENDADOS A SEREM UTILIZADOS EM UM SISTEMA PARA REMOÇÃO DO H ₂ S COM ESPONJAS DE FERRO.	34
TABELA 14: RESULTADOS DE UMA EXPERIÊNCIA UTILIZANDO ESPONJA DE FERRO.	35
TABELA 15: PARÂMETROS UTILIZADOS EM UM SISTEMA PARA A REMOÇÃO DO H ₂ S ATRAVÉS DO MÉTODO DE ESPONJA DE FERRO.....	37
TABELA 16: ESPECIFICAÇÕES TÍPICAS DA ESPONJA DE FERRO PARA REMOÇÃO DE H ₂ S....	38
TABELA 17: DIFERENTES ESTUDOS PARA A REMOÇÃO DE H ₂ S.....	39
TABELA 18: CARACTERÍSTICAS DO MEIO SUORTE, VAZÃO E TEMPO DE OPERAÇÃO COM OS QUAIS FORAM TESTADOS CADA TIPO DE MATERIAL.	52
TABELA 19: TIPOS DE MATERIAIS TESTADOS PARA A REMOÇÃO DO H ₂ S.....	55
TABELA 20: ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.	59
TABELA 21: DADOS QUE FORAM REGISTRADOS E CALCULADOS COM O MATERIAL TIPO I.60	60
TABELA 22: DADOS QUE FORAM REGISTRADOS E CALCULADOS COM O MATERIAL TIPO II.	64
TABELA 23: DADOS QUE FORAM REGISTRADOS E CALCULADOS COM O MATERIAL (MATERIAL TIPO III - 1 ^o EXPERIMENTO).	69
TABELA 24: RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DO H ₂ S NA ENTRADA DO PILOTO.	70
TABELA 25: DADOS QUE FORAM REGISTRADOS E CALCULADOS COM O MATERIAL (MATERIAL TIPO III - 2 ^o EXPERIMENTO).	74
TABELA 26: RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S NA ENTRADA DO PILOTO.....	75

TABELA 27: DADOS QUE FORAM REGISTRADOS E CALCULADOS COM O MATERIAL (MATERIAL TIPO III - 3 ^o EXPERIMENTO).	79
TABELA 28: RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S NA ENTRADA DO PILOTO.	82
TABELA 29: RESUMO DOS DADOS QUE FORAM REGISTRADOS E CALCULADOS EM CADA TIPO DE MATERIAL UTILIZADO.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CP	Capacidade Calórica
CA	Carvão Ativado
	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e
CNPQ	Tecnológico
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DP	Desvio Padrão
ETARs	Estação de Tratamento de Águas Residuais
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GEE	Gases Efeito Estufa
GLP	Gas Liquefeito de Petróleo
IPVS	Imediatamente Perigoso à Vida ou à Saúde
	Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termosificas
LMPT	dos Materiais
LCQAr	Laboratório da Qualidade do Ar
MCFC	Célula de Combustível de Carbonato Fundido
PTN	Condições Normais de Pressão e Temperatura
PCS	Poder Calórico Superior
PH	Potencial Hidrogeniônico
PCI	Poder Calórico Inferior
PEM	Células de Combustível de Membranas com troca de prótons
PPGA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
PAFC	Células de Combustível de Ácido fosfórico
RTP	Energia y Sistemas Térmicos
SST	Sólidos Totais em Suspensão
SENAI	Centro de Tecnologia em Materiais
STEL	Exposição de Curta Duração

SOFC	Célula de Combustível de Óxido Sólido
TWA	Límite de Exposição Média Ponderada pelo Tempo
TSGA	Tecnologias Sociais de Gestão da água
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UASB.	Fluxo Ascendente de Manta de Lodo Anaeróbio

I INTRODUÇÃO

A mudança global do clima é um dos mais graves problemas ambientais deste século. Nos últimos 100 anos, registrou-se um aumento de cerca de 0,74°C na temperatura média global da terra. Esse problema vem sendo causado pela intensificação da emissão dos Gases de Efeito Estufa (GEE). A intensificação, por sua vez, está relacionada ao aumento da concentração, na atmosfera da Terra, de determinados gases, principalmente o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O). O gás metano é muito mais efetivo que o CO₂ na absorção da radiação emitida pela superfície da terra (IPCC, 2001).

O gás metano além de ser uma importante fonte de energia é também um causador dos gases de efeito estufa com um potencial de aquecimento cerca de 21 vezes maior que o dióxido de carbono. Tomando em conta esta informação, a geração de energia por meio da utilização do biogás de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) se enquadra nos requisitos de desenvolvimento sustentável, visto que deixaria de ser lançada na atmosfera grande quantidade de metano. A geração do biogás pode chegar a reduzir a dependência de combustíveis fósseis e não renováveis. A utilização do biogás como fonte de energia constitui uma solução ambientalmente correta, pois contribui para reduzir os impactos globais pela queima de combustíveis fósseis, como também contribui com a matriz energética dos países.

As tecnologias utilizadas para o tratamento do biogás que são para fins energéticos são atrativas não só devido às vantagens ambientais, mas também sociais. A possibilidade de criar novas fontes de energia em pequena escala é fundamental para o desenvolvimento sustentável, tanto em países desenvolvidos como em desenvolvimento.

Segundo Melegari et al., (2004) o biogás é um combustível gasoso com um alto conteúdo energético, parecido ao gás natural. Ele pode ser utilizado na geração de energia elétrica, térmica ou mecânica em uma propriedade rural, para contribuir com os custos de produção. O biogás é constituído principalmente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), com pequenas quantidades de vapor de água e pequenas quantidades de H₂S, e outras impurezas. A utilização do biogás determina o grau em que o gás deve ser processado antes de ser usado. Alguns aplicativos, como o uso do gás em uma caldeira ou para executar

a combustão interna de um motor, exigem um mínimo processamento do gás, enquanto outros aplicativos, incluindo o uso do gás para alimentar uma célula de combustível ou a transformação de biogás à qualidade do gás natural, exigem rigorosos processamentos.

O H_2S é normalmente o contaminante mais problemático, porque é tóxico e corrosivo para a maioria dos equipamentos. Além disso, a combustão de H_2S gera emissões de dióxido de enxofre, que tem efeitos ambientais prejudiciais. A remoção de H_2S no biogás é recomendada para proteger máquinas ou equipamentos que utilizem este tipo de energia. Para aumentar a segurança é necessário utilizar tecnologias mais eficientes para a remoção do H_2S .

A maioria dos sistemas de geração de energia construídos para utilizar biogás é construída a partir de metais ou de plásticos que são vulneráveis aos danos do H_2S . Começa haver corrosão em sistemas quando o H_2S no biogás chega a ser superior a 50 ppm (BIOENERGIA, 2004). O dano produzido diminui o tempo de vida dos equipamentos que foram utilizados com biogás que contenham concentrações altas de H_2S , motivo pelo qual o H_2S tem que ser retirado.

Em função aos danos que ocasiona o H_2S do biogás esta pesquisa tem como objetivo avaliar uma técnica para remover o H_2S no biogás. Existem vários tipos de técnicas e matérias que podem ser utilizadas para a remoção do H_2S do biogás.

Nesta pesquisa se utilizou como material para a remoção do H_2S o óxido de ferro (Fe_2O_3) granular por ser um material de fácil obtenção, econômico e simples monitoramento. A metodologia que se utilizou foi uma tubulação preenchida com o material escolhido (Fe_2O_3) que para sua remoção consiste na passagem do gás pelas diferentes camadas de (Fe_2O_3).

O trabalho foi realizado em um piloto montado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN) localizada no bairro Monte Verde, em Florianópolis. Trabalhou-se com a empresa EMGESUL como parceira, a qual forneceu o material (Fe_2O_3) utilizado para a remoção do H_2S .

Este trabalho está relacionado com as seguintes instituições e laboratórios: Tecnologias Sociais para a Gestão da Água (TSGA); Energia e Sistemas Térmicos (RTP); Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGA); Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU); conjuntamente com o (LCQAr), Laboratório da Qualidade do Ar.

1.1 Justificativa

Atualmente, existe a necessidade de reduzir os Gases Efeito Estufa (GEE), responsáveis pelo aquecimento global devido às conseqüências ambientais registradas pela humanidade e com riscos irreparáveis num futuro próximo. O aumento das concentrações de gases como CO₂, CH₄ e N₂O, provenientes das atividades humanas tem como resultados a redução da camada de ozônio, derretimento das camadas polares, redução de áreas agricultáveis, redução de florestas tropicais e eventos climáticos atípicos.

A recuperação do biogás possibilita a geração de energia em substituição a fontes de origem fóssil. Por tanto, pode ser utilizado o biogás gerado numa ETE. Além de diminuir as emissões de CO₂, pela substituição de outras fontes energéticas de origem fóssil (diesel, carvão), diminui-se também a emissão de gases produzidos na fermentação e estabilização dos dejetos, que normalmente seriam lançados na atmosfera.

Ao não realizar-se a remoção de alguns elementos presentes no biogás podem ocorrer problemas na combustão: incompleta; falha de alimentação; perda de potência; e corrosão precoce provocada pela presença de H₂S. A presença de substâncias não combustíveis no biogás prejudica o processo de queima, tornando-o menos eficiente. Essas substâncias entram no lugar do combustível, no processo de combustão e absorvem parte da energia gerada. À medida que se diminui a concentração das impurezas o poder calorífico do biogás torna-se maior.

Muitas empresas, dentre elas propriedades rurais de criação de animais, possuem elevada disponibilidade de biogás para geração energética elétrica. No entanto, não o fazem pelo elevado custo de aquisição dos equipamentos de geração de energia atualmente disponibilizados pelo mercado, pela vida útil comprometida e pela falta de um sistema de purificação de biogás para remoção, principalmente de H₂S.

Espera-se que esta pesquisa possa oferecer ao mercado uma alternativa de purificação de biogás compatível, que seja uma solução econômica para que o biogás tratado possa ser utilizado como combustível em diversos tipos de máquinas e equipamentos.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção de H_2S presente no biogás pelo óxido de ferro, utilizando uma coluna com multi-estágios, submetida a diferentes condições operacionais.

2.2 Objetivos específicos

- Implantar, operar e avaliar uma instalação piloto para remoção de H_2S contido no biogás.
- Testar diferentes tipos de granulometrias de óxido de ferro para remoção de H_2S .
- Avaliar diferentes cargas de H_2S , a partir de diferentes vazões e concentrações no biogás.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizada a revisão bibliográfica, destacando as principais características e a importância do biogás. Posteriormente, serão apresentadas as impurezas presentes no biogás, e finalmente, serão apresentados os métodos de remoção de H₂S.

3.1 Biogás

3.1.1 Importância do biogás.

De acordo com Coelho S. et al.(2001) a descoberta do biogás, também denominado gás dos pântanos, foi atribuída a Shirley, em 1667. Já em 1776, Alessandro Volta percebeu a presença de metano no gás dos pântanos.

Segundo Zachow (2000) na Índia a idéia de aproveitar o gás metano produzido por digestão anaeróbia, já não era estranha. No ano 1859, em uma colônia de leprosos, em Bombaim, foi utilizado pela primeira vez o biogás. Depois no ano 1895, teve lugar a primeira experiência européia utilizando o biogás para iluminação de algumas ruas da cidade de Exeter, na Inglaterra. Posteriormente, se seguiram outras experiências, motivadas principalmente pelo entusiasmo inicial que este processo atingiu.

Os primeiros países em utilizar o processo de biodigestão foram a Índia e China, no século XX, nas décadas de 50 e 60. A tecnologia da digestão anaeróbia foi trazida para o Brasil com a crise do petróleo na década de 70 (COELHO et al., 2001).

Segundo Pecora (2006) com a crise do petróleo vários países procuraram alternativas para sua substituição, originando um grande impulso na recuperação de energia gerada pelos processos de tratamento anaeróbios. Porém, as soluções para os problemas de desenvolvimento devem ser apropriadas às necessidades, capacidades e recursos humanos, recursos financeiros e cultura. Deste modo, o impulso recebido durante a crise não chegou a substituir os recursos não renováveis por fontes renováveis.

Até tempos atrás o biogás era considerado como um sub-produto obtido da decomposição anaeróbia de lixo urbano, resíduos animais e

de estações de tratamento de efluentes domésticos. O acelerado desenvolvimento econômico nos últimos anos e o aumento de preço dos combustíveis convencionais tem alentado as investigações na produção de energia a partir de novas fontes renováveis e economicamente atrativas, sempre que possível (OLIVEIRA et al., 2010).

O uso do biogás, além de criar novas formas de produção energética reduz os gases de efeito estufa, contribuindo para a diminuição do aquecimento do planeta.

3.1.2 Origem do biogás

O biogás é resultado da decomposição biológica da matéria orgânica.

O tratamento dos resíduos sólidos ou líquidos pode ser realizado através da digestão anaeróbia, com múltiplas vantagens, seja a nível ambiental ou a nível de exploração. Uma dessas vantagens é o aproveitamento do biogás gerado durante o processo.

Segundo Malina Jr. & Pohland (1992) a digestão anaeróbia é um processo bioquímico complexo de degradação da matéria orgânica na ausência de oxigênio livre, onde organismos anaeróbios assimilam e destroem simultaneamente a matéria orgânica. Estes transformam a matéria orgânica complexa solubilizada, ou em estado semi-líquido (lodo), em compostos mais simples, como o gás metano (CH_4) e o gás carbônico (CO_2), principais constituintes do biogás.

Segundo Metcalf e Eddy (1991) a digestão anaeróbia pode ser dividida em quatro etapas, como se mostra na Figura 1: hidrólise; acidogênese; acetogênese; e metanogênese.

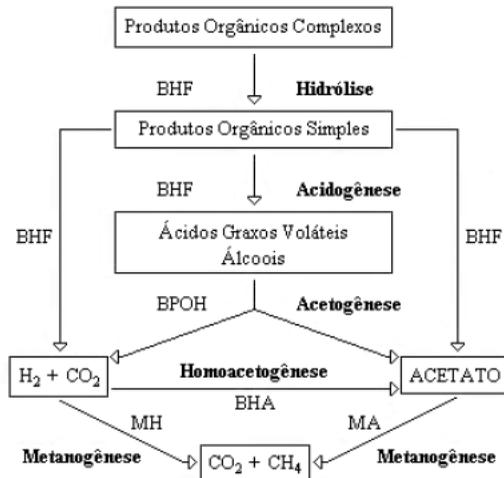
Primeira fase (hidrólise): o material orgânico complexo é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular pela interferência de exo-enzimas excretadas por bactérias fermentativas hidrolíticas. No processo, proteínas são convertidas a aminoácidos; carboidratos se transformam em açúcares solúveis e lipídios em ácidos graxos de longa cadeia e glicerina (ALVES, 2007).

Segunda fase (acidogênese): os produtos da hidrólise são metabolizados pelas bactérias fermentativas em compostos orgânicos simples, como alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos graxos de cadeia curta, CO_2 e H_2 (BELLI Fº, 1995).

Terceira fase (acetogênese): nesta etapa as bactérias acetogênicas oxidam os produtos formados na acidogênese. Durante a formação de ácido acético e propiônico uma grande quantidade de hidrogênio é formada, fazendo com que o valor de pH decresça. Na acetogênese, o ácido acético e o hidrogênio podem ser utilizados diretamente pelas bactérias metanogênicas (CHERNICHARO, 1997).

Quarta fase (Metanogênese): segundo Mendonça, Antunes e Cabeleira (2003), consiste na transformação, por ação enzimática de bactérias metanogênicas, de ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono em metano. Nesta fase, intervêm as bactérias acetoclásticas e as bactérias hidrogenotróficas. As bactérias acetoclásticas produzem CH_4 e CO_2 a partir de ácido acético. As hidrogenotróficas produzem CH_4 a partir de hidrogênio e CO_2 .

A produção de metano (60 a 70% do biogás) depende diretamente da degradação dos ácidos graxos voláteis (AGV), não estando ligada à concentração de ácido acético (BELLI Fº, 1995).



Onde:

BHF - Bactérias Hidrolíticas Fermentativas
 BPOH - Bactérias Produtoras Obrigatórias de Hidrogênio
 BHA - Bactérias Homoacetogênicas
 MH - Metanogêneas Hidrogenotróficas
 MA - Metanogêneas Acetotróficas

Figura 1: Esquema da digestão anaeróbia da matéria orgânica.
 Fonte: MAUNOIR (1991), citado por BELLI Fº (1995).

3.1.3 Definição e composição do biogás

O biogás é uma mistura gasosa constituída principalmente por metano e o dióxido de carbono (CCE, 2000). Outros gases, como o H_2S , nitrogênio, hidrogênio e o monóxido de carbono, estão também presentes na mistura, embora em quantidades bastantes mais reduzidas ou mesmo vestigiais. Na Tabela 1 apresenta-se o intervalo típico para a percentagem (v/v) em que os principais gases constituintes do biogás estão presentes na mistura que é gerada por um digestor.

A quantidade e a qualidade do biogás são condicionadas de acordo ao tipo de resíduo em digestão e também pelas condições de funcionamento do processo biológico (ADENE, 2003).

Tabela 1: Composição do biogás. Intervalos típicos, em percentagem, em que estão presentes os principais constituintes do biogás.

Gás	Símbolo	% no biogás
Metano	CH_4	50-80 % vol.
Dióxido de carbono	CO_2	20-40 % vol.
Hidrogênio	H_2	1-3 % vol.
Azoto	N_2	0,5-3 % vol.
Sulfeto de hidrogênio e outros	$H_2S, CO, NH_3, O_2, C_nH_{2n}, \dots$	1-5 % vol.
Vapor de água	H_2O	Saturado

Fonte: (LA FARGE, 1979 apud CCE,2000)

Lima (2007) afirma que o componente principal do biogás é o CH_4 . Este não tem cheiro, cor ou sabor, mas outros gases presentes no biogás conferem-lhe um ligeiro odor de vinagre ou de ovo podre. Para o seu uso como combustível deve-se estabelecer uma relação entre o biogás, com determinado teor de metano, e o ar, de modo a possibilitar uma queima eficiente.

De acordo com ADENE (2003) o teor em metano do biogás faz com que esta mistura gasosa tenha uma contribuição importante em termos do efeito estufa, uma vez que o CH_4 tem uma capacidade cerca de 21 vezes superior ao CO_2 para reter a radiação infravermelha emitida pela terra para a atmosfera. Para minimizar está situação, o metano no biogás deve ser queimado e convertido em CO_2 .

O biogás é um combustível não tóxico e seguro. Em caso de acontecer algum vazamento, chega a se dissipar rapidamente no

ambiente, evitando o risco de explosão, por ter massa específica igual a $0,55 \text{ kg/m}^3$, menor que a massa específica do ar ($1,2 \text{ kg/m}^3$). Vazamentos em locais fechados expõem o organismo humano ao risco de asfixia (NOGUEIRA, 1986).

Por outro lado, o biogás gerado numa instalação de digestão anaeróbia representa um recurso energético potencialmente valorizável e renovável. Além da energia elétrica, o biogás pode ser utilizado em todas as aplicações destinadas ao gás natural. Entretanto, nem todos os dispositivos utilizam os mesmos padrões de gás, sendo necessária a remoção de certos componentes do biogás (ADNETT, 2000).

Segundo CCE (2000) o interesse no biogás como recurso energético deve-se ao seu principal constituinte, que é o metano. O metano puro (CH_4), em (CNPT) condições normais de pressão (1 atm) e temperatura (0°C), tem um poder calorífico inferior (PCI) de $9,44 \text{ kWh/m}^3$. O biogás com um teor de metano entre 50 e 80% terá um poder calorífico inferior entre $4,72$ e $7,55 \text{ kWh/m}^3$. Na Figura 2 mostra-se a Equivalência Energética Bruta do biogás com 70% de metano (apenas com base no PCI e sem levar em conta eficiências de conversão).

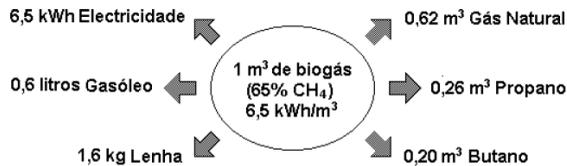


Figura 2: Equivalência energética bruta do biogás

Fonte: CCE (2000).

Alves (2000) afirma que a presença de substâncias não combustíveis no biogás (água, dióxido de carbono) prejudica o processo de queima, tornando-o menos eficiente. Estas substâncias em contato com o combustível, no processo de combustão, absorvem parte da energia gerada. O poder calorífico do biogás se torna menor à medida que se eleva a concentração das impurezas.

3.1.4 Fatores que influenciam a geração do biogás

Segundo CCE (2000) a melhor ou pior eficiência do processo de digestão anaeróbia depende do tipo e da estabilidade das condições ambientais. Estes fatores ambientais estão associados às próprias características do resíduo, podendo ou não ser corrigidos de forma a criar as condições ótimas para o desenvolvimento das bactérias. Na

prática, tal situação nem sempre é possível, pois muitos digestores trabalham em condições pouco favoráveis. Dentro das características físicas e químicas do ambiente pode se destacar a temperatura, o pH, os nutrientes, a alcalinidade.

Temperatura

Os microrganismos não possuem meios para controlar sua temperatura interna sendo, então, a sua evolução é determinada pela temperatura ambiente externa (CHERNICHARO, 1997).

De acordo com a produção de biogás e a atividade dos microrganismos, distinguem-se três faixas de temperaturas de funcionamento do processo. Metcalf & Eddy (2003) destacam um intervalo ótimo para cada uma dessas faixas de temperatura, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2: Principais níveis de temperatura utilizados na digestão anaeróbia

Faixa de Temperaturas	Intervalo	Intervalo ótimo
Psicrofila	< 20 °C	12 - 18 °C
Mesófila	20 - 45 °C	25 - 40 °C
Termofila	> 45 °C	55 - 65 °C

Fonte: METCALF & EDDY (2003).

Segundo CCE (2000) na prática a faixa mesófila é a opção mais adotada, uma vez que os digestores funcionam no intervalo de 30 a 40°C. Está gama de temperaturas assegura as condições mais favoráveis de crescimento dos microrganismos e garante a melhor eficiência e estabilidade do processo de digestão, nas diversas situações de carga a que é sujeito.

Belli Fº (1995) operou um biodigestor analisando dejetos de suínos em temperaturas variáveis na faixa de 20 a 35°C, confirmando que a atividade metanogênica é mais intensa a 35°C.

Influência do pH

O valor do pH é importante porque interfere na atividade microbiana. A variação do pH pode também interferir negativamente no processo, criando condições favoráveis à dissociação de compostos importantes para o processo de digestão anaeróbia (amônia, sulfídricos, ácidos orgânicos) (CCE, 2000).

Salomon (2007) cita que normalmente os microrganismos têm o seu pH ótimo perto da neutralidade como é o caso das arqueas metanogênicas, com uma faixa ótima de 6,5 a 8,2. Em condições acima ou abaixo desta faixa decresce a taxa de produção de metano.

Van Haandel & Lettinga (1994) afirmam que taxa de digestão anaeróbia é máxima quando o pH está na faixa neutra, perto de pH 7,0.

Nutrientes

As necessidades nutricionais das populações microbianas envolvidas nos processos biológicos de tratamento de esgotos são estabelecidas a partir da composição química das células microbianas. Como a composição exata é raramente conhecida, os requisitos de nutrientes são determinados com base na composição empírica das células microbianas (CHERNICHARO, 1997).

Alcalinidade

A alcalinidade é uma medida do poder tampão do digestor, que pode ser definida como a resistência que é oferecida à variação do pH pela presença de substâncias que teriam tendência a alterá-lo (CCE, 2000). A alcalinidade pode ser descrita como a capacidade tampão de um sistema à acidificação.

Quando a quantidade de ácidos voláteis presentes é pequena, a alcalinidade total é praticamente igual à alcalinidade em bicarbonato. Quando os ácidos voláteis aumentam, eles são neutralizados pela alcalinidade em bicarbonato (OLIVEIRA et al., 1993).

Num reator UASB gera-se alcalinidade devido a reações como amonificação (mineralização de nitrogênio orgânico) e perde-se acidez devido à adsorção de CO₂ (produção de biogás). Por outro lado, a metanogênese ocorrerá e removerá parte do ácido acético, aumentando assim a alcalinidade e reduzindo a acidez (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

3.1.5 Vantagens do biogás

O biogás é visto como uma fonte de energia renovável e, por conseguinte, a sua recuperação e seu uso energético oferece vantagens ao nível de tratamento dos resíduos, quer em termos energéticos e ambientais, e quer a nível econômico. Entre as vantagens pode-se citar:

Benefícios como Gases Efeito Estufa (GEE):

- Redução das emissões de metano para a atmosfera, pois este é um importante GEE. O seu potencial de aquecimento global é muito maior que o de CO₂;
- Redução do consumo de combustíveis fósseis, principais responsáveis pelo GEE;

Benefícios energéticos:

- É uma fonte de energia renovável;
- Resulta ser um combustível de alta qualidade e também chega a ser ecologicamente correto (a combustão do metano só produz água e dióxido de carbono, não gerando nenhum gás tóxico);
- Na produção do biogás, além de produzir energia para as atividades onde se encontram, pode ser gerado um excedente energético;
- Quando se opta por sistemas de cogeração, parte da energia elétrica pode ser utilizada nas próprias instalações e parte pode ser comercializada. A cogeração pode ser definida como a produção combinada de calor e eletricidade;
- Para o aquecimento pode ser utilizada a energia térmica na própria atividade e para a iluminação ou refrigeração pode ser utilizada a energia elétrica, além de poder ser exportada para a rede da concessionária;
- Para o caso de queimar o biogás em um motor de combustão acoplado a um gerador elétrico, o calor proveniente dos gases de escape, da água de arrefecimento e do óleo de lubrificação pode ser recuperado por meio de trocadores de calor.

Benefícios em termos de tratamento dos resíduos:

- É um processo natural para se tratar resíduos orgânicos;
- Diminui o volume de resíduo a ser descartado.

Benefícios para o meio ambiente:

- Maximiza os benefícios da reciclagem/reaproveitamento da matéria orgânica;

- Produz como resíduo o biofertilizante, rico em nutrientes e livres de microorganismos patogênicos;
- Redução na geração de odor para as vizinhanças, de chorume e de contaminação do lençol freático.

Benefícios econômicos:

- O aproveitamento do biogás pode chegar a ter um alto custo inicial, mas numa perspectiva de longo prazo resulta numa maior economia, já que reduz gastos com eletricidade, descarte dos demais resíduos, transporte de botijão de gás, esgoto.

3.1.6 Propriedades físico-químicas do biogás

As propriedades físico-químicas do biogás influenciam na tecnologia a ser empregada em sua remoção e combustão.

Tomando em conta que no biogás predominam o CH_4 e CO_2 , pode-se limitar as propriedades físico-químicas apenas a esses dois componentes. Porém, outros gases presentes em quantidades menores, como por exemplo, o H_2S , influencia na escolha da tecnologia de operação, limpeza e combustão (PECORA, 2006). Algumas propriedades físicas do metano, gás carbônico e o H_2S podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físicas do metano, gás carbônico e o H_2S

Propriedades	Metano (CH_4)	Dióxido de Carbono (CO_2)	Sulfeto de hidrogênio (H_2S)
Peso Molecular	16,04	44,01	34,08
Peso Específico Ar=1	0,55 ^a	1,52 ^a	1,189 ^b
Volume Específico	1473,3 cm^3/g^a	543,1 cm^3/g^a	699,2 cm^3/g^a
Capacidade Calórica, Cp, a 1 Atm	0,7775 kcal/ Kg °C ^a	0,298 kcal/ Kg °C ^a	0,372 kcal/ kg °C ^a
Relação CP/CV	1,307	1,303	1,320
Poder Calórico	13,268 kcal /Kg	0 kcal /Kg	4,633 kcal /kg
Limite de Inflamabilidade	5 - 15% por volume	Nenhum	4 - 46% por volume

Obs.: ^a -60 ° C, 1atm; ^b -70 ° C, 1atm; ^c -77°C, 1atm

.Fonte: (PECORA, 2006).

O poder calorífico superior (PCS) de um combustível é definido como a energia libertada de uma dada massa de combustível e

considerando que se recupera a energia necessária para vaporizar a água nele contida. Uma vez que a energia de vaporização da água não é recuperada na grande maioria dos sistemas de combustão, faz-se então uso do valor de poder calorífico inferior (PCI), uma medida mais exata do conteúdo energético útil do combustível (CCE, 2000).

O poder calorífico do biogás depende da porcentagem de metano (CH_4) nele existente. De acordo (ROSS et al., 1996), citado por (SANTOS et al., 2007), o metano puro, nas condições normais de temperatura e pressão, possui poder calorífico de aproximadamente 33.980 kJ m⁻³.

Os limites de inflamabilidade correspondem à percentagem máxima e mínima de um combustível numa mistura ar/combustível para as quais essa mistura arde. Os limites de inflamabilidade do CH_4 no ar vão desde os 5% aos 15% por volume. Estes dois valores são também conhecidos como os limites explosivos inferior e superior, respectivamente (CCE, 2000).

Na Equação 1 é apresentada a densidade, que é um parâmetro útil para projetos de armazenamento e compressão do biogás, segundo CCE (2000).

$$\text{Densidade}_{\text{biogás}} = \frac{\% \text{CH}_4 \times 0,679 + (100 - \% \text{CH}_4) \times 1,841}{1}, 206 \quad (\text{Equação 1})$$

onde,

% CH_4 = percentual de metano (CH_4) no biogás (m³)

Pecora (2006) afirma que outro aspecto importante que deve se tomar em conta é a umidade, já que influência na temperatura da chama, reduzindo o poder calorífico e limites de inflamabilidade. Outro fator importante quando se quer manipular o gás para armazenamento é o volume específico, representado pelo peso específico. Pesquisas realizadas mostraram que, de acordo com a quantidade de metano no biogás seu poder calorífico aumenta, visto que o CO_2 é a forma mais oxidada do carbono, não podendo ser queimado.

3.1.7 Uso do biogás para a produção de energia elétrica

Segundo Figueiredo (2007) O biogás é visto como um subproduto resultado da degradação do lixo urbano e resíduos animais. O aumento dos preços dos combustíveis e o crescente desenvolvimento econômico vêm estimulando investigações do biogás e outras fontes renováveis para geração de energia mecânica a elétrica.

Realizando a conversão energética do biogás pode-se chegar a obter uma solução para o grande volume de restos produzidos por atividades agrícolas e pecuárias, destilarias, tratamento de esgotos domésticos e aterros sanitários. Desta forma, pode-se reduzir o potencial tóxico das emissões de metano e também produzir energia elétrica, aumentando, desta forma, ganho ambiental e redução de custos (COSTA, 2002).

Segundo Figueiredo (2007) o biogás pode substituir outros combustíveis usados na indústria. Como pode ser verificado na Tabela 4, com 1(Nm³)¹ de biogás obtêm-se a energia equivalente à de 1,5 kg de lenha ou 0,74 kg de carvão mineral, por exemplo. Visto que é uma fonte de energia, o biogás pode ser usado para iluminação de residências, aquecimento de água, além de aquecimento de caldeiras e fornos em usos industriais.

Tabela 4: Equivalência de 1(Nm³) de biogás em relação a outros combustíveis.

Combustível	Equivalência com 1Nm ³ de biogás
Óleo Diesel	0,55 l
Querosene	0,58 l
Gasolina Amarela	0,61 l
GLP (Gas Liquefeito de Petróleo)	0,45 l
KWh	1,43
Álcool carburante	0,80 l
Carvão Mineral	0,74 kg

Fonte: adaptado de Cardoso Filho, 2001.

3.1.8 Requisitos de qualidade do biogás

O biogás pode ser usado para a maioria das aplicações desenvolvidas para o gás natural, desde que haja uma suficiente purificação. Em alguns casos para utilização energética se tem menos exigências para o processamento do biogás. Um resumo das potenciais tecnologias de utilização de biogás e seus requisitos de processamento é apresentado na Tabela 5 (ZICARI, 2003).

¹ Nm³ Referente a condição normal base seca: P = 1atm, T=0 °C, Umidade relativa =0%.

Tabela 5: Utilização de tecnologias de biogás e requisitos de processamento.

Tecnologia	Requisitos recomendados para o processamento de gás
Aquecimento (caldeiras)	H ₂ S <1000 ppm, 0,8-2,5 kPa de pressão, remover condensado (fogões de cozinha: H ₂ S <10 ppm)
Motores de Combustão Interna	H ₂ S <100 ppm, 0,8-2,5 kPa de pressão, remover condensado, remover siloxanos (motores de ciclo Otto são mais suscetíveis a H ₂ S do que os motores a diesel)
Microturbinas	H ₂ S tolerante a 70.000 ppm, > 350 BTU / scf, 520 kPa de pressão, remover condensado, remover siloxanos
Células de combustível	PEM: CO <10 ppm, remover H ₂ S PAFC: H ₂ S <20 ppm, CO <10 ppm, Halogênios <4 ppm MCFC: H ₂ S <10 ppm de combustível (H ₂ S <0,5 ppm a pilha), Halogênios <1 ppm SOFC: H ₂ S <1 ppm, Halogênios <1 ppm
Melhoria do gás natural	H ₂ S <4 ppm, CH ₄ > 95%, CO ₂ < 2% volume, H ₂ O <(1 * 10 ⁻⁴) kg / MMscf, remover siloxanos e partículas, > 3000 kPa de pressão

Fonte: (ARIAS, 2010).

Tecnologias, tais como caldeiras e motores Stirling, apresentam requisitos menos rigorosos no processamento de gás, por conta de suas configurações de combustão externa. Motores de combustão interna e micro turbinas são os próximos mais tolerantes aos contaminantes. As células a combustível são geralmente menos tolerantes aos contaminantes, devido ao potencial de intoxicação catalítico. A melhoria da qualidade do gás natural geralmente requer um tratamento caro e complexo e deve ser feita quando a injeção em um gasoduto de gás natural ou a produção de combustível veicular é desejada (ZICARI, 2003).

3.2 Sulfetos de hidrogênio (H₂S)

O H₂S também conhecido como gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio, tem um odor desagradável e causa danos ao meio ambiente. A queima do biogás como combustível, sem remoção de H₂S, leva à formação de dióxido de enxofre (SO₂), poluente tóxico que em altas concentrações na atmosfera provoca chuva ácida (QUEVEDO, 2008).

A principal fonte de H₂S ocorre durante a purificação do gás natural e dos produtos gasosos de uma refinaria de petróleo. Deste modo, o H₂S é recuperado como uma substância originária desses gases.

Segundo CCE (2000) a quantidade de H₂S presente no biogás é genericamente proporcional ao teor de enxofre e óxidos de enxofre no resíduo. Substratos com níveis moderados de S, SO₄ e SO₃ (por exemplo, lodos de estação de tratamento de águas residuais domésticas

ou da indústria da polpa para papel) podem gerar biogás com elevadas concentrações de H_2S (Tabela 6).

Tabela 6: Níveis de H_2S tipicamente presentes no biogás produzido a partir de diferentes tipos de resíduos.

Tipo de resíduo	Concentração típica de H_2S no biogás	
	(ppm v)	(%)
Pecuária	100 - 1.000	0,01 - 0,1
Industrial	100 - 10.000	0,01 - 1
Domésticos	1.000 - 20.000	0,1 - 2
Aterro sanitário	100 - 20.000	0,01 - 2

Fonte: CCE (2000)

O H_2S está presente normalmente numa quantidade inferior a 1% (10.000 ppm) do volume de biogás. É um gás altamente tóxico, mesmo quando presente em níveis reduzidos (inferiores a 1.000 ppm), (CCE, 2000).

O H_2S pode ser utilizado para a produção de diversos sulfetos inorgânicos, como ácido sulfúrico, compostos orgânicos sulfurosos, enxofre elementar, etc (HOBUSS et al., 2007).

Segundo Muche e Zimmerman (1985) a presença de H_2S no biogás o torna corrosivo para as peças de metal. Peças galvanizadas são igualmente sujeitas à corrosão da superfície. O efeito do H_2S sobre metais não-ferrosos em componentes de equipamentos, tais como reguladores de pressão, medidores de gás e válvulas, é muito mais grave. Eles são muito rapidamente corroídos também em motores a gás (selos e válvulas).

3.2.1 Origem do sulfeto de hidrogênio (H_2S)

Segundo Mainier et al., (2007) a fonte de H_2S pode ser gerado na natureza ou por processos industriais. O H_2S é localizado na natureza entre os gases vulcânicos, nas águas subterrâneas, no gás natural, em fontes sulfuradas, nas zonas pantanosas e como um produto de processos bacterianos que são formados pela degradação de plantas ou de proteína animal.

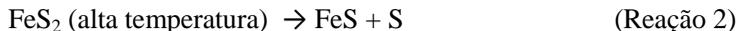
Fontes naturais:

De acordo com Mainier e Monteiro (2005) entre os mecanismos existentes na literatura para que possa se produzir o H₂S nos campos de petróleo e gás natural, podem ser citados o mecanismo bacteriano; o termoquímico, associado à oxidação de hidrocarbonetos; e o termoquímico, que compreende a decomposição térmica de matéria orgânica.

Para produzir o H₂S precisa-se de uma fonte de enxofre, tais como: sulfato solúvel (SO₄²⁻) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄), de acordo a Reação 1 (MAINIER & MONTEIRO, 2005).



O enxofre e o H₂S liberados por um vulcão tem origem na decomposição térmica e/ou pela vaporização em elevadas temperaturas de minerais sulfatados, conforme mostra a Reação 2 e Reação 3 (MAINIER & MONTEIRO, 2005).



Fontes industriais

Segundo Mainier et al., (2007), a existência do H₂S nas industriais é procedente da remoção química e/ou de sistemas de tratamento de efluentes, lavagem de gases ácidos, etc. As Reações 4, 5, 6, 7 mostram alguns processos de liberação de H₂S em diversos processos industriais:



3.2.2 Toxicidade do sulfeto de hidrogênio (H₂S)

Segundo Lins et al., (2005), o H₂S é um gás altamente tóxico e irritante que afeta o sistema nervoso, os olhos e a principal via de penetração é a respiratória. Quando é atingida pelos olhos pode se manifestar uma conjuntivite. A intoxicação pela substância pode ser aguda, subaguda e crônica, dependendo da concentração do gás no ar, da duração, da frequência, da exposição e da susceptibilidade individual.

O H₂S inibe a respiração celular resultando em paralisia pulmonar, repentino colapso e morte. Isto ocorre devido o H₂S formar complexos com enzimas, que contêm metais essenciais, como ferro e cobre. Na Tabela 7 se mostra a ação fisiológica do H₂S no organismo humano.

Tabela 7: Efeitos do H₂S no organismo humano.

Concentração de H ₂ S (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 respiratórias
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

Fonte: Mainier e Rocha. (2003).

Segundo Neves (2008) além de ter um odor característico e desagradável, o H₂S em concentrações acima de 100 ppm pode provocar tosse, irritação dos olhos, e perda do olfato, após 2 a 5 minutos de exposição.

3.2.3 Propriedades físico-químicas do H₂S

O sulfureto de hidrogênio é venenoso, odorante e altamente corrosivo. Algumas características físico-químicas de segurança com relação ao H₂S são descritas na Tabela 8. Devido a estas características, a remoção de H₂S é normalmente realizada diretamente no local de produção de gás (ZICARI, 2003).

Tabela 8: Características físicas, químicas e de segurança do H₂S

Estado físico²	Gasoso
Peso Molecular	34,08
Gravidade específica (em relação ao ar) ²	1,192
Cor ²	Incolor
Odor ²	Característico de ovos podres
pH ³	Não aplicável
Temperaturas específicas ou faixas de temperatura nas quais ocorrem mudanças de estado físico	
Ponto de ebulição ²	-60° C
Ponto de congelamento ²	-82,8° C
Temperatura de auto-ignição ²	290° C
Ponto de fulgor ²	Não determinado
Limite de explosividade ²	LIE 4%
	LSE 44%
(TWA) 8 horas de concentração média ponderada ¹	10 ppm
(STEL) 15 minutos de exposição média ponderada ¹	15 ppm
Concentração perigosa à vida e a saúde (IPVS) ¹ (OSHA) ¹	300 ppm
Densidade ²	1,46 kg/m ³ a 21° C e 1 atm
Densidade do gás no ponto de ebulição	915 kg/m ³
Pressão de vapor ²	1840 kPa (21° C e 1 atm)
Solubilidade ²	Solúvel em água

Fonte: OSHA (2002)¹; Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico²

3.2.4 Corrosão associada ao H₂S

Segundo Mainer et al., (2007), a corrosão provocada pela presença de H₂S pode ser descrita como a deterioração total ou parcial de uma superfície ou estrutura de algum material. A deterioração pode ser por ataque químico ou eletroquímico, associado aos efeitos mecânicos.

- *Corrosão química*

De acordo com Mainer, et al., (2007), a corrosão química provocada pela presença de H₂S, ocorre quando o metal fica em contato com um eletrólito. O H₂S anidro reage com o material metálico, sem a presença de água e sem transferência de elétrons. O H₂S se liga na superfície de metal e pouco depois ocorre o ataque, formando uma película de sulfeto.

As propriedades da película formada de sulfeto serão influenciadas por vários fatores, como: a afinidade do metal ao H_2S , rugosidade, temperatura e pressão. As altas concentrações de H_2S , a temperatura e a pressão aceleram a corrosão.

- *Corrosão eletroquímica*

Segundo Cetés (2008) a corrosão eletroquímica provocada pela presença de H_2S ocorre quando o metal fica em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, as reações anódicas e catódicas. A reação eletroquímica opera da mesma forma que uma pilha. O pólo positivo também é chamado de cátodo e o pólo negativo, de ânodo. Quando o pólo negativo ânodo (recipiente de zinco) está ligado ao pólo positivo cátodo (barra de grafite), a pilha funciona e o zinco do interior do recipiente vai sendo deslocado, terminando por perfurá-lo.

A corrosão eletroquímica associada ao H_2S é classificada em: corrosão por pite em presença de H_2S ; corrosão grafítica em ferro fundido na presença de H_2S ; corrosão microbiológica por ação das bactérias redutoras de sulfato; corrosão sob tensão; e corrosão sob fadiga (MAINER, SANDRES e TAVARES, 2007).

3.3 Alternativas para remoção de compostos em biogás

Normalmente, não é necessário purificar o biogás para as aplicações comuns. Os sistemas de purificação dos gases são desenvolvidos para corrigir as propriedades naturais do biogás para reduzir o teor dos gases indesejáveis, para que o mesmo atenda as especificações técnicas dos equipamentos (OLIVEIRA & CARVALHO, 2005). Por exemplo, quando o biogás deve ser comprimido a altas pressões, essa purificação é recomendável para que não se gaste energia nem se ocupe o reservatório inutilmente com um gás não combustível, como o gás carbônico.

Com a presença de substâncias não combustíveis no biogás, como água e dióxido de carbono, o processo de queima torna-se menos eficiente, estas substâncias entram no lugar do combustível no processo de combustão e absorvem parte da energia gerada. Pode ocorrer combustão incompleta, falha de alimentação, perda de potência e corrosão precoce provocada pela presença do H_2S , diminuindo tanto o rendimento quanto a vida útil do motor térmico (COSTA, 2006).

Para a utilização do biogás em caldeiras, requer um tratamento mínimo; em gasodutos se requer um tratamento mais rigoroso para remover o CO₂. Para o caso de geração de energia podem ser utilizados filtros para a remoção de impurezas, já que estas podem danificar os componentes do motor ou da turbina, reduzindo a eficiência do sistema. (TOLMASQUIM, 2003).

O biogás é similar na composição ao gás natural bruto. Técnicas de purificação desenvolvidas e utilizadas na indústria de gás natural podem ser avaliadas para se adequarem aos sistemas de biogás. O processo de escolha final é dependente do uso do gás, composição, características físicas, recursos energéticos disponíveis, subprodutos gerados e o volume de gás a ser tratado (ZICARI, 2003).

As necessidades de depuração do biogás dependem da utilização prevista. Na Tabela 9, apresentam-se alguns dos requisitos em termos de remoção dos principais componentes de acordo com a aplicação.

Tabela 9: Requisitos de remoção de componentes gasosos do biogás

Aplicação	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O
Caldeira	≤ 1000 ppm	não	não
Motor	< 1000 ppm	não	evitar condensação
Veículos	remover	recomendável	remover
Rede Gás natural	remover	remover	remover

Fonte: (IEA, 2000).

Os principais compostos em fase gasosa que podem estar presentes no biogás estão listados na Tabela 10. Outros componentes que podem causar problemas incluem a água ou outros condensados e partículas (ZICARI, 2003).

Tabela 10: Principais compostos a ser removidos do biogás.

1- Sulfeto de hidrogênio	8- Compostos de flúor voláteis (HF, SiF ₄)
2- Dióxidos de Carbono	9- Compostos básicos de nitrogênio
3- Vapor d'água	10- Monóxidos de carbono
4- Dióxidos de enxofre	11- Sulfureto de carbonilo
5- Óxidos de nitrogênio	12- Dissulfeto de carbono
6-Compostos orgânicos voláteis (COV)	13-Compostos orgânicos de enxofre
7- Compostos de cloro voláteis (HCl, Cl ₂)	14- Cianeto de hidrogênio

Fonte: Kohl e Neilsen (1997).

Mostra-se a seguir, na Tabela 11, um resumo de diversas alternativas de purificação possíveis para o biogás, sendo que seus custos variam de acordo com a disponibilidade tecnológica e de materiais da localidade.

Tabela 11: Técnicas de remoção de impurezas do biogás

Impureza	Descrição	Detalhes
Umidade	Adsorção	Sílica Gel ¹
		Peneira Molecular ¹
		Alumina ¹
	Absorção	Etileno Glicol (temperatura -6,7 C) ¹
		Selexol ¹
Refrigeração	Resfriamento a 2 C ¹	
Hidrocarbonos	Adsorção	Carvão ativado ¹
	Absorção	Oleo Leve ¹
		Etileno Glicol e Selexol (Temp.: entre 6,7 C e -33,9 C) ¹
Combinação	Refrigeração com Etileno Glicol e adsorção em carvão ativado ¹	
CO ₂ e H ₂ S	Absorção	Solventes orgânicos ¹
		Selexol ¹
		Flúor ¹
		Rectisol ¹
		Soluções de sais alcalinos ¹
		Potássio quente e potássio inibido (talvez tamponado) ¹
		Alcalonaminas ¹
		Mono, di-tri-etanol amina ¹
		Deglicolamina ¹
		Água (em contra corrente ao gás) ²
	Soluções aquosas (Alcalonamina) ⁴	
	Urcarsol-CR ¹	
	Adsorção	Peneiras moleculares
		Óxido de ferro ⁵
Carvão ativado ¹		
Separação por membranas	Membrana de fibra de oca ¹	
Siloxina	Adsorção	Carvão ativado ³
		Sílica Gel ³
	Absorção	Acido Nítrico ³
		Acido sulfúrico ³

Fonte: ¹ALVES, 2000, ²SALOMON, 2007, ³SCHWEIGKOFER & NIESSNER, 2000, ⁴HUTTENHUIS, 2006, ⁵ANEROUSIS & WHITMAN, 1985.

3.4 Métodos de remoção do H₂S

De acordo com Nagl (1997) a escolha de um método para a remoção de H₂S depende de vários fatores, como: concentrações do gás, custo do tratamento, o teor de H₂S presente e a quantidade absoluta de H₂S que pode ser removida.

Segundo (CCE,2000) o método mais simples para a remoção de H₂S é a adição de ar/oxigênio no digestor ou no gasômetro. Dependendo da concentração em H₂S, essa adição pode corresponder de 2 a 6% de ar no biogás. As concentrações de H₂S podem reduzir até um 95%.

Segundo Kohl e Nielsen (1997) os processos de purificação de H₂S geralmente se enquadram em uma das quatro categorias: 1) Absorção em um líquido; 2) Absorção em um sólido; 3) Permeabilidade através de uma membrana; 4) Conversão química para outro composto.

Existem atualmente muitos processos de remoção de H₂S. Para se optar por um dos processos tem-se que tomar em conta vários fatores, como: uma análise mais detalhada do gás alimentado; temperatura e pressão operacional; seletividade exigida para remoção do H₂S; regulamentos ambientais vigentes; especificações de vendas. A Figura 3 mostra, em geral, quando estes processos devem ser usados.

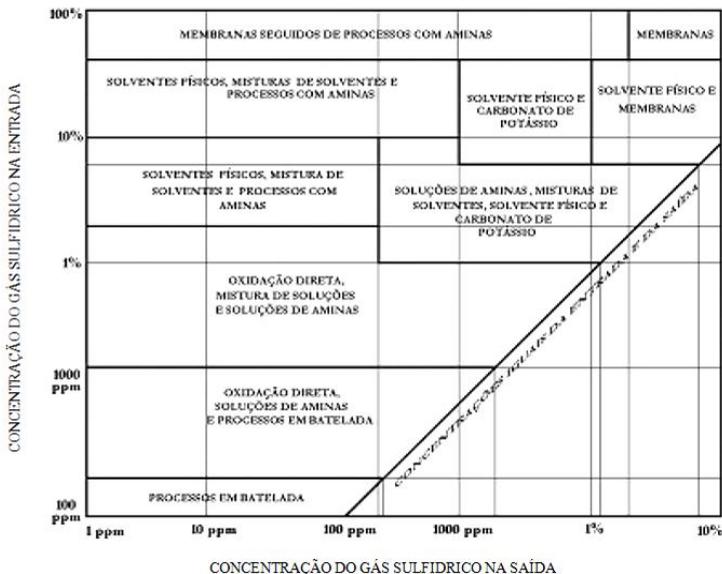


Figura 3: Guia para seleção do processo de remoção de enxofre do gás.

Fonte: TENNYSON e SCHAFF, 1977 apud. LOPES, 2003

3.4.1 Absorção

Zicari (2003), afirma que os processos de remoção de H_2S em base líquida têm substituído muitas tecnologias de base seca para purificação de gás natural devido a menores exigências de espaço em solo, reduzindo custos de trabalho e aumentando o potencial para recuperação de enxofre. Absorventes são usados para aumentar a superfície da área e otimizar o tempo de contato do gás. Se uma reação reversível é empregada, colunas de regeneração são operadas em conjunção com o absorvente, para facilitar a continuidade do processo. Um esquema de fluxo genérico absorvedor/regenerador é apresentado na Figura 4.

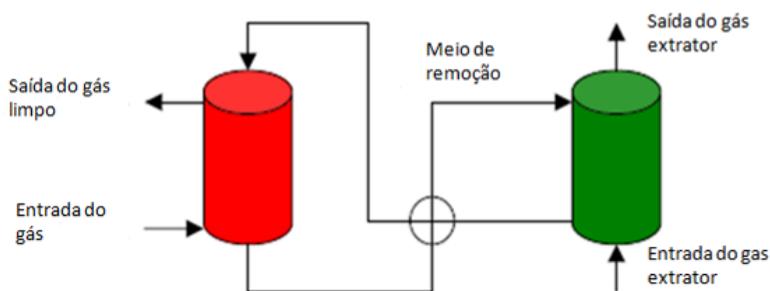
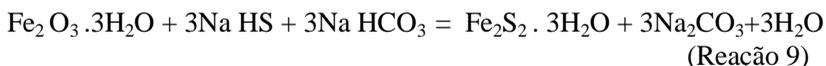


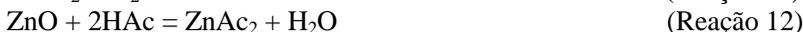
Figura 4: Fluxo genérico absorvedor/ regenerador
Fonte: (ZICARI, 2003)

A- Solução líquida de óxidos de ferro e zinco:

Processos de suspensão de óxido de ferro historicamente marcam a transição entre tecnologias de caixas de secagem e processos modernos de redox-líquida. O H_2S reage com compostos alcalinos em solução com óxido de ferro para formar sulfeto de ferro, como mostrado nas Reações 8 e 9. Regenerações são alcançadas por aeração, convertendo o sulfeto em enxofre, como mostrado na Reação 10 (KOHL & NEILSEN, 1997).



Um processo aquoso baseado em óxido de zinco, conhecido como Chemsweet® foi alcançado com algum sucesso nos últimos anos. Neste processo, um pó constituído de óxido de zinco, acetato de zinco e dispersante, é misturado com água e usado em um borbulhador. Os mecanismos de reação são mostrados nas Reações 11, 12, 13 abaixo (KOHL e NEILSEN, 1997).



B- Soluções com aminas:

Processos com aminas constituem a maior porção das tecnologias de purificação de gás natural, baseadas em líquidos, para a remoção de gases ácidos. São atrativos por poderem ser configurados com altas eficiências de remoção, projetados para remover o H_2S ou CO_2 ou de ambos, além de serem regeneráveis. As desvantagens em se usar um sistema de aminas são os regimes de fluxo, problemas de espuma, perdas químicas, alta demanda energética e como eliminar o ar sujo (ZICARI, 2003).

3.4.2 Adsorção

Zicari (2003), afirma que as técnicas para a remoção de H_2S a seco são historicamente usadas em instalações com menos de 200 kg/dia nos Estados Unidos. Todos os processos de adsorção seca discutidos aqui são feitos em uma caixa ou torre tipo reservatório, onde o gás pode fluir para cima ou para baixo através do meio. Pode-se trabalhar com dois reservatórios em paralelo, uma vez que o material fique saturado em um dos reservatórios, pode-se continuar com o outro, é comum ter dois reservatórios operando em paralelo. Assim um pode continuar em funcionamento enquanto o outro estiver desativado para a regeneração do meio.

Adsorventes dependem da adsorção física de uma molécula na fase gasosa em uma superfície sólida. Não ocorre uma transformação química. Alta porosidade e grandes áreas de superfície são características desejáveis, para os sólidos absorvedores, permitindo maior área física para que a adsorção ocorra. O meio eventualmente torna-se saturado e precisa ser substituído ou regenerado (YANG, 1987)

A- Óxidos de zinco:

O H_2S reage com óxido de zinco para formar um sulfeto de zinco insolúvel, como pode ser observado na Reação 14 (KOHL e NEILSEN, 1997).



A constante de equilíbrio para a reação é dado pela Equação 2.

$$Kp = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ é a pressão parcial do vapor de água em fase gasosa.

$P_{\text{H}_2\text{S}}$ é a pressão parcial de H_2S em fase gasosa.

Como mostrado na Figura 5, a constante de equilíbrio decai rapidamente com a temperatura. Portanto, a temperaturas muito elevadas o equilíbrio é encontrado, mas com a diminuição da temperatura, as reações cinéticas são drasticamente reduzidas a níveis impraticáveis.

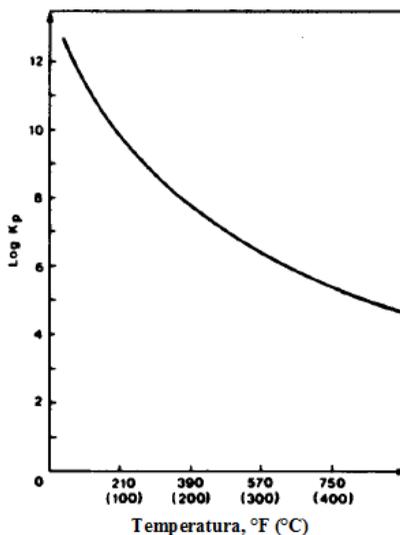


Figura 5: Constante de equilíbrio para a reação $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$.
Fonte: (KOHL e NEILSEN, 1997).

A formação de sulfeto de zinco é irreversível e o óxido de zinco não é muito reativo com compostos orgânicos de enxofre. Se a remoção das mercaptanas também é desejável, é necessária primeiramente uma hidrodessulfurização catalítica para converter esses compostos para um H_2S mais reativo (KOHL e NEILSEN, 1997).

B- Carvão ativado:

Segundo De Melo Lisboa e Schirmer (2007) o carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados por sua versatilidade, disponibilidade e custo. Recomenda-se realizar a adsorção a temperaturas relativamente baixas. A impregnação do carvão ativado com substâncias químicas adequadamente escolhidas pode aumentar a afinidade adsortiva para certas substâncias.

C- Carvão ativado impregnado:

Revestir o carvão ativado com sólidos alcalinos ou óxidos melhora as características físicas adsortivas. O hidróxido de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de potássio (KOH), iodeto de potássio e óxidos de metal são os revestimentos mais comumente utilizados (ZICARI 2003).

D- Peneiras moleculares (Zeólitas):

Zeólitas são silicatos naturais ou sintéticos com extrema uniformidade de tamanhos de poros e dimensões sendo especialmente úteis para desidratação ou purificação de correntes de gás. Cerca de 40 estruturas diferentes de zeólitas foram descobertas e as propriedades de quatro das mais comuns são descritas na Tabela 12 (KOHL e NEILSEN, 1997).

A preferência de adsorção pelas peneiras moleculares, do maior para o menor grau, é: H_2O , mercaptanas, H_2S , e CO_2 . Nem todas as mercaptanas são adsorvíveis no tipo de peneira molecular 4A ou 5A, por conta de limitações de tamanho do poro. Conseqüentemente, 13X é preferível para a remoção completa do enxofre da corrente de gás natural. Por causa dos contaminantes estarem essencialmente competindo pelas mesmas manchas de adsorção ativas, uma representação gráfica de múltiplas zonas em um leito de peneira molecular deve ocorrer, como apresentado na Figura 6.

Tabela 12: Tipos básicos de peneiras moleculares comerciais

Modelo Básico	Diâmetro Nominal dos poros Angstroms	A densidade de pellets, lb / pés cúbicos	H ₂ O Capacidade de (%/wt)	Moléculas adsorvidas (típico)	Moléculas excluídas	Aplicações típicas
3A	3	47	20	H ₂ S, NH ₃	Etano e maior	Desidratação de hidrocarbonetos saturados
4A	4	45	22	H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆	Propano e maior	Static dessecante em sistemas de refrigeração, etc. Secagem hidrocarbonetos saturados
5A	5	43	21.5	n-C ₄ H ₉ OH	Compostos Iso, 4 anéis e carbonos maiores	Separar n-parafinas ramificadas e cíclicas de hidrocarbonetos
13X	10	38	28.5	Di-npropylamine	(C ₄ F ₉)N e maior	Co-adsorção para H ₂ O, H ₂ S, e CO ₂

Fonte: (KOHL e NEILSEN, 1997).

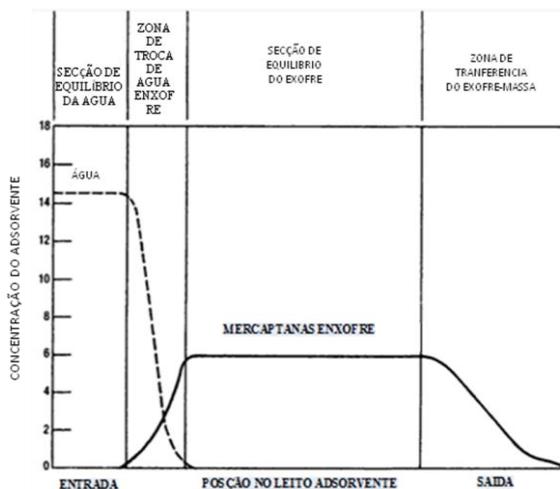
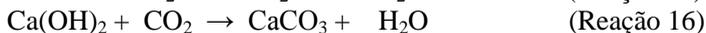
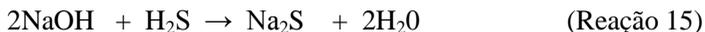


Figura 6: Zonas de adsorção em um leito de peneira molecular, adsorvendo vapor d'água e mercaptanas do gás natural. Fonte: Kohl e Neilsen, (1997)

3.4.3 Sólidos alcalinos

Substâncias alcalinas, como cal hidratada, reagem com gases ácidos como H₂S, SO₂, CO₂, sulfetos carbonila e mercaptanas em reações de neutralização. Lavadores de gases a base de líquidos são usados, mas leitos fixos de grânulos sólidos alcalinos também podem ser usados, com uma caixa de secagem padrão com um fluxo ascendente de gás. As reações predominantes são mostradas nas Reações 15 e Reação 16 (KOHL e NEILSEN, 1997).



3.4.5 Tratamento com membrana

Membranas geralmente não são usadas para remoção seletiva de H₂S do biogás, mas têm se tornado mais atraentes para a melhoria do biogás aos padrões de gás natural. Isso ocorre devido aos seus atributos, tais como o investimento de capital reduzido, facilidade de operação, baixo impacto ambiental, capacidade de desidratação de gás, e alta confiabilidade (ZICARI, 2003). Existem dois sistemas básicos para purificação de gás utilizando membranas: separação gasosa a alta pressão, com fases gasosas em ambos os lados da membrana; e a separação por absorção gás líquido a baixa pressão, em que um líquido absorve as moléculas que difunde através da membrana (CCE, 2000).

A duração das membranas pode chegar a 3 anos, com perda gradual da permeabilidade devido a compactação. As membranas são muito específicas para determinadas moléculas, o que faz com que o CO₂ e o H₂S sejam separados em módulos diferentes.

3.5 Remoção de H₂S com óxido de ferro

Anerousis e Whitman (1985) afirmam que o processo de esponja de ferro é um dos métodos mais antigos para a remoção de H₂S. A técnica se originou na Europa, mais de cem anos atrás e ainda é largamente utilizada hoje para a purificação do biogás. Em termos mais simples, o processo implica na passagem de gás em uma camada de óxido de ferro hidratado. Os primeiros operadores empregaram o óxido de ferro hidratado em uma forma natural, conhecido como ferro de pântano ou

bogore, mas que é mais conhecido e corretamente como limonita (óxido de ferro hidratado mineralógico).

O processo de remoção com óxido de ferro é uma das mais antigas formas de eliminação de enxofre, aplicado desde o século 19, embora o processo tenha sido interrompido naquela época devido a elevados custos de trabalho. No entanto, sua simplicidade, e baixo custo atuais tornam a solução ideal para a exploração de dessulfuração de biogás (ANEROUSIS e WHITMAN, 1985).

A remoção do H_2S empregando-se limalhas de ferro é um método bastante utilizado na remoção de compostos de enxofre de uma corrente gasosa. Tem como vantagem o baixo custo, a simplicidade da instalação e a possibilidade da completa remoção do H_2S que reage com o óxido de ferro, formando sulfeto (BEDUSCHI, ORTOLANI e COAN, 1985).

O óxido de ferro é chamado de “esponja de ferro”. Ele pode ser encontrado em diferentes materiais, como palha de aço, cavacos e limalha de ferro. Usualmente é utilizado com lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro, que serve de leito suporte e que resulta ser barato (ZICARI, 2003).

3.5.1 Esponja de ferro.

Krich et al., (2005) citam que as lascas de madeira (geralmente pinho) impregnadas com óxido de ferro têm sido usadas como material preferido para o leito de reação. Estas tem a vantagem de aumentar a porosidade do leito, e também diminuir a queda de pressão do gás. As lascas impregnadas com óxido de ferro têm uma maior relação superfície-volume que a limalha de ferro e uma menor relação superfície-peso, devido à baixa densidade da madeira. Cerca de 20 gramas de H_2S pode ser removido utilizando 100 gramas de lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro (ANEROUSIS e WHITMAN, 1985).

A tecnologia da esponja de ferro utilizando lascas de madeira impregnadas parece ser a mais adequada. Zicari (2003) apresenta um digestor em uma fazenda que tinha concentrações de 1000 até 4000 ppm de H_2S e que foram reduzidas até 1 ppm utilizando esponja de ferro, resultando ser bastante eficiente.

Óxido de ferro ou hidróxido também pode ser ligado às superfícies de aglomerados feitos de barro vermelho (um resíduo da produção de alumínio). Estes aglomerados têm uma maior relação superfície-volume que a lâ de aço ou madeira impregnada, embora a densidade seja muito

maior do que a da madeira. Os aglomerados são susceptíveis de serem um pouco mais caros do que as lascas de madeira (KRICH et al., 2005).

O componente ativo da esponja de ferro é um óxido de ferro hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot X \text{H}_2\text{O}$). Esta descrição ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot X \text{H}_2\text{O}$) foi utilizada para diferenciar de um material que em sua estrutura física forma parte moléculas de água. Várias avaliações de campo foram realizadas e demonstraram que no óxido de ferro deve existir um hidrato para permitir uma reatividade com os diferentes grupos de enxofre. Existem diferenças entre óxido de ferro hidratado e o óxido de ferro embebido em água. Análises foram feitas com óxido de ferro hidratado e com o óxido de ferro embebido em água. O óxido de ferro embebido em água mostrou-se incapaz de reagir com os contaminantes de enxofre de uma corrente gasosa, sendo que o óxido de ferro hidratado mostrou eficiência para a remoção de H_2S (ANEROUSIS & WHITMAN, 1985).

A faixa de temperatura ideal para que possa reagir o H_2S com o óxido de ferro está entre 25°C e 50°C . A reação requer água e, portanto, o biogás não deve ser secado antes desta fase. A condensação no leito de esponja de ferro deve ser evitada, pois a água pode cobrir ou "ligar" o material de óxido de ferro, reduzindo um pouco a superfície reativa (KRICH et al., 2005).

3.5.2 Processo de regeneração da esponja de ferro.

O óxido de ferro pode ser regenerado por fluxo de oxigênio (ar) sobre o material do leito. Normalmente, dois leitos de reação são instalados, sendo um leito de processo de regeneração, enquanto o outro está operando para remover H_2S a partir do biogás. Um problema com essa tecnologia é que a reação de regeneração é altamente exotérmica e se o fluxo de ar e temperatura não forem cuidadosamente controlados, pode resultar em auto-ignição da madeira. Assim, algumas operações, em particular aquelas realizadas em pequena escala ou que têm baixos níveis de H_2S , não são aconselháveis para realizar a regeneração da esponja de ferro in situ (KRICH et al., 2005).

As reações químicas envolvidas nos processos, tanto de purificação do biogás como de regeneração do material, são apresentadas nas Reações 17 e 18, respectivamente (CCE, 2000).



² X Referente a um numero de moléculas de H_2O que existiria no material de óxido de ferro.



Segundo CCE (2000) o H_2S reage facilmente com óxidos e hidróxidos de ferro formando sulfetos de ferro. A Reação 17 é ligeiramente endotérmica, requer uma temperatura mínima de 12°C para se realizar, com um ótimo entre 25 e 50°C . A reação para que possa se realizar precisa de água, o biogás não deverá ainda estar muito desidratado. No entanto, condensação excessiva deve ser evitada para evitar deterioração da superfície de reação.

Os sulfetos de ferro formados podem ser oxidados com o ar e permitir a recuperação do óxido de ferro. Após de certo número de regenerações, dependentes da concentração de H_2S , o material tem que ser eliminado (MUCHE & ZIMMNERMAN, 1985).

Segundo CCE (2000), o enxofre elementar formado permanece na superfície de reação e vai cobrindo as zonas ativas de óxido de ferro. O processo de regeneração é altamente exotérmico, tem que ser realizado com cuidado porque a massa pode entrar em autocombustão.

A esponja de ferro pode ser removida, espalhada em uma camada de $0,15\text{m}$ de espessura e ser mantida molhada por 10 dias. É essencial controlar o acúmulo de calor na esponja durante a regeneração para manter a atividade e evitar a combustão (REVELL, 1997).

Devido ao acúmulo de enxofre e perda da água de hidratação, a atividade da esponja de ferro é reduzida em $1/3$ após cada regeneração. Portanto, a regeneração só é aplicada, uma vez ou duas vezes antes de se necessitar de uma nova esponja de ferro (ZICARI, 2003).

A Equação 3 pode ser usada para calcular a porcentagem de recirculação de ar necessária para realizar a regeneração da esponja de ferro, dependendo da concentração de entrada de H_2S no gás (VETTER et al., 1990).

$$\% \text{Recirculação de ar} = 1.90 + \frac{H_2S_{\text{medido}} \left(\frac{mg}{m^3}\right)}{3024} \quad (\text{Equação 3})$$

3.5.3 Experiências com o óxido de ferro

Atualmente, existem várias pesquisas disponibilizadas para o público nas quais mostram que tipos de matérias foram utilizados ou algumas das vantagens que podem oferecer para remover o H_2S do biogás.

Como a esponja de ferro é uma tecnologia consolidada, pode-se contar com uma série de dados operacionais, conforme Tabela 13, que

serve de orientação para realizar a purificação do biogás utilizando no sistema de tratamento esponjas de ferro.

Tabela 13: Dados operacionais recomendados a serem utilizados em um sistema para remoção do H₂S com esponjas de ferro.

Reservatórios: geometria da caixa em aço inoxidável ou torre são recomendadas para facilitar o manuseio e prevenir a corrosão. Dois reservatórios arranjados em série são sugeridos para garantir um comprimento de leito suficiente e facilidade de manuseio.
Vazão do gás: a baixa vazão do gás é recomendada para manter a umidade do leito. O gás deve fluir primeiramente através do leito mais sujo.
Tempo de residência do gás: é recomendado um tempo de residência melhor do que 60 segundos, calculados usando o leito de volume vazio e a vazão total do gás. ^{*1}
Temperatura: deve ser mantida entre 18°C e 46°C, a fim de melhorar a velocidade de reação sem secar o meio. ^{*2}
Altura do leito: um mínimo de 3m (10 ft) de altura para o leito é recomendada para remoção ótima de H ₂ S. Um leito de 6m de altura é sugerido se há presença de mercaptanas. Uma estimativa mais conservativa recomenda uma altura de 1,2 a 3m. ^{*3}
Velocidade superficial do gás: a variação ótima para a velocidade linear observada é de 0,6-3m/min. ^{*3}
Carregamento de massa: superfície de carga contaminante deve ser mantida abaixo de 10 g S/min/m ² leito. ^{*3}
Teor de umidade: A fim de manter a atividade, um teor de umidade de 40% com mais ou menos 15%, é necessário. Saturando o gás de entrada ajuda a manter esta condição. ^{*2} .
pH: A adição de carbonato de sódio pode manter o pH entre 8-10. Algumas fontes sugerem a adição de 16 kg de carbonato de sódio por m ³ de esponja para manter inicialmente um ambiente alcalino. ^{*2} .
Pressão: Mesmo que nem sempre praticada, 140 kPa é a mínima pressão recomendada para uma operação consistente. ^{*3} .

Fonte: ¹Revell (2001), ²Kohl e Neilsen (1997), ³Anerousis e Whitman (1985).

Utilizando as recomendações dos dados operacionais descritas na Tabela 13, foi projetado em uma fazenda um sistema com as características mencionadas. Os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados de uma experiência utilizando esponja de ferro.

Número de reatores	2 em série	
Dimensões do reator	0,91 m diâmetro x 1,52 m altura	
Tempo de residência do leito vazio	120 segundos total	
Vazão do gás	0,94 m ³ /min	
Massa de esponja	800 kg cada	
Taxa de recirculação de ar	2,4%-3,7%	
Estimativas		
	<u>Baixa carga (1000 ppm H₂S)</u>	<u>Alta carga (4000 ppm H₂S)</u>
Expectativa tempo de vida do leito	72-315 dias	18-79 dias
Consumo anual de esponja	930-4070 kg	3,710-16,300 kg

Fonte: (ZICARI, 2003).

Foi utilizado esponja de ferro com altos níveis de H₂S em um digestor de uma fazenda, e reduzidos consistentemente de 3600 ppm (média 1350 ppm) para abaixo de 1 ppm. As dimensões do reator são de 1,5m de diâmetro x 2,4m de profundidade (VETTER et al., 1990).

Embora os benefícios do uso de esponja de ferro incluam a operação simples e eficaz, há desvantagens críticas a esta tecnologia, que tem levado à diminuição do seu uso nos últimos anos. O processo é altamente químico, os custos de operação podem ser altos e um contínuo fluxo de material utilizado é acumulado. Adicionalmente, a mudança do processo é trabalhosa e pode trazer problemas se o calor não for dissipado durante a regeneração. Talvez o mais importante, a disposição segura da esponja de ferro usada tem se tornado um problema, ao ser considerado resíduo perigoso e requerer procedimentos especiais de disposição (ZICARI, 2003).

Anerousis e Whitman (1985) demonstraram que o processo de esponja de ferro resulta ser um método muito eficaz e econômico, para a remoção de H₂S e ou mercaptanas do biogás, desde que o equipamento esteja devidamente projetado e operado. Na Figura 7 mostra-se a torre de tratamento do gás por “esponja de ferro”. Os parâmetros utilizados nos diferentes casos podem ser vistos nas Tabelas 15 e 16.

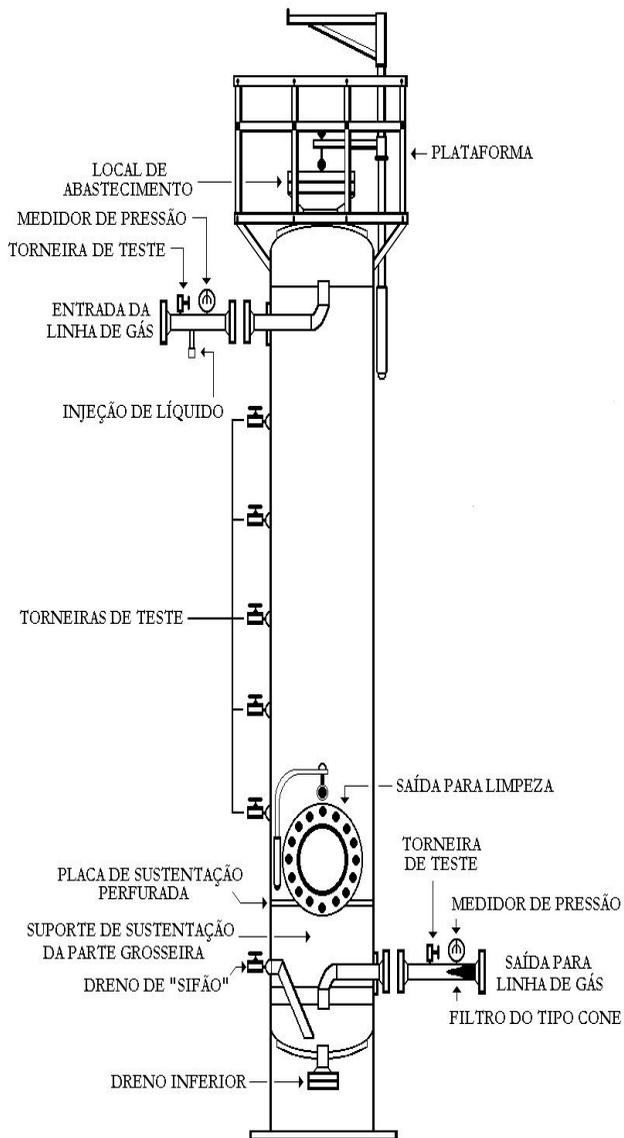


Figura 7: Torre de tratamento do gás por “esponja de ferro”
 Fonte: (ANEROUSIS e WHITMAN, 1984).

Tabela 15: Parâmetros utilizados em um sistema para a remoção do H₂S através do método de esponja de ferro.

Parâmetros	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6
Diâmetro do reservatório (cm)	46,99	91,44	76,2	45,72	40,64	91,44
Espessura do Leito (cm)	365,76	304,8	304,8	883,92	335,28	685,8
Volumem da cama (pie ³)	22,4	70,7	49,1	51,2	15,4	159
Vazão (m ³ /h)	1,15	2,95	0,88	0,14	0,59	2,24
Fluxo do gás (Macf/D)	17,72	45,76	23,81	5,19	12,64	30
Pressão de funcionamento (psig)	845	850	475	330	600	975
Operação de temperatura (°C)	33,8	37,7	32,2	32,2	32,2	32,2
Concentração de H ₂ S ppm	25	30	200	30	10	16
Teor de enxofre de H ₂ S (gramas)	1,56	1,88	12,5	1,88	0,63	1,0
Queda de pressão (psig)	35	30	5	2	5	1
Velocidade linear (pés/rédea)	6,59	4,50	3,37	2,04	6,29	2,93
Velocidade espacial (hr-l/gr/CCF)	21,1	14,39	1,62	2,25	54,88	7,82
Carregamento de enxofre (gr/min/seg)	5,67	4,61	13,26	0,85	1,55	1,87
Tempo de residência (seg)	109,2	133,2	178,2	853,8	105	460
Tempo necessário para saturar (dias)	51	53	18	826	172	293

Fonte: (ANEROUSIS e WHITMAN, 1985).

Tabela 16: Especificações típicas da esponja de ferro para remoção de H₂S

Teor de água (perda por secagem,% em peso)	
Produto esponja de ferro	30.60 %
Partículas de Óxido de Ferro	17.70 %
Distribuição de tamanho de partículas de óxido de ferro.	
Retido na malha	
16	1.32 %
16	2.90 %
30	54,62%
60	32,72%
100	4.49 %
140	1.58 %
200	0,79%
325	1.06 %
400	0.26 %
Menor que a malha de 400	0.26 %
Análise química de partículas secas Óxido Ferro, (% em peso)	
Ferro como (Fe ₂ O ₃)	58.67 %
Ferro como (Fe ₃ O ₄)	20.40 %
Enxofre como (S)	0.49 %
Cobre como (Cu)	0.11 %
Zinco como (Zn)	0.01 %
Silício como (Si)	1.02 %
Alumínio como (Al)	0.02 %
Fósforo como (P)	0.02 %
O material é composto principalmente de substratos de madeira	
Afogado pH (1)	10.20
Lixiviados pH (2)	7.88
Peso de óxido de ferro, Kg/m ³	226.7
Notas 1. pH afogada é determinada pela imersão de um alqueire de esponja de ferro em um excesso de água destilada por 24 horas e, em seguida medir o pH de uma amostra representativa da água.	
Nota 2: pH Lixiviados é determinado pela reciclagem de 100 ml de água destilada mais de 1 g de esponja, em seguida medir o pH da água.	

Fonte: (ANEROUSIS e WHITMAN, 1985).

Na Tabela 17 mostram-se diferentes estudos realizados para remoção de H₂S.

Tabela 17: Diferentes estudos para a remoção de H₂S.

Título do trabalho	Referência	Elemento utilizado para a remoção	Remoção de H₂S	Vazão m³/h	% de remoção	H₂S entrada ppm	H₂S saída ppm	Comentários
Uma análise atualizada para purificação do gás pelo processo de esponja de ferro	Anerousis & Whitman (1984)	Lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro	x	36	98	200	4	Método muito eficaz e econômico para a remoção de H ₂ S e mercaptanas
Remoção de H ₂ S a alta temperatura com Óxido de Ferro sobre SiC	Pham-Huu et al., (1997)	Óxido de ferro e Carboneto de silício	X	-	99,9	6200	6	Mostrou que é muito eficiente para a remoção de H ₂ S de gases de alta temperatura. As propriedades específicas de carboneto de silício permitem um número muito grande de ciclos de regeneração.
Métodos econômicos e ecologicamente viáveis para purificação de gases contaminados	Fernandez e Montalvol (2001)	Carvão ativado de Casca de coco	X	0,12	90	3000	300	Usaram casca do coco para a remoção do H ₂ S do biogás chegando a alcançar remoções de até 90 %.
Estudo comparativo de dessulfurização do gás natural e o biogás, utilizando carvão ativado e ZnO	Shivanahalli e Navadol, (2002)	Carvão ativado e ZnO	X	0,006	99	1000-2000	1	Este estudo comparativo mostra que a oxidação catalítica de H ₂ S em carvão ativado granular tem capacidade para substituir ZnO na remoção de H ₂ S do gás natural e biogás

Remoção do H ₂ S no biogás	Zicari (2003)	Sulfa Treat a base de Fe ₂ O ₃ ou Fe ₃ O ₄	X	56,4	99,9	1000-4000	2	Sulfatreat [®] não entra em combustão quando exposto ao ar e, portanto, não representar um perigo para a segurança durante a substituição.
Absorção química do H ₂ S para purificar o biogás	Horikawa (2004)	Ferro quelatado	X	0,0049	70-90	2200	-	Foi removido o H ₂ S por meio de absorção química em uma solução de ferro quelatado, catalisada por Fe/EDTA, que converte H ₂ S a enxofre elementar (S).
Purificadores com biofiltros para o controle do H ₂ S no tratamento de obras públicas	Gabriel et al., (2004)	Biofiltros	X	17	67-94	40-100	-	Este estudo mostra um potencial excelente para a conversão de filtros químicos para biofiltros.
Absorção de H ₂ S em soluções de sulfato de metal	Maat et al., (2004)	Ferro aquoso FeSO ₄	X	2,9	80-99	1000-4000	-	Mostram experimentos de laboratório que indicam que a absorção de H ₂ S em uma solução de CuSO ₄ , nas condições experimentais testadas permite um alto grau de remoção de H ₂ S.
Processo de adsorção de H ₂ S para a purificação do biogás antes de utilizar como energia	Truong (2005)	Fe ₃ O ₄	X	0,02	95-98	3000-10000	-	Os experimentos foram realizados em 0, 40, 61, 81 e 100% em relação umidade. Os resultados indicam que o Fe ₃ O ₄ -adsorvente tem a mesma e até mesmo um pouco melhor capacidade de adsorção do que o Sulfatreat

Estudo sobre a oxidação catalítica que contém enxofre em Fe/Cu	Zhang & Tong, (2005)	Íons férrico, ferrosos e cúpricos	X	0,66	100	3000	0	Os experimentos foram realizados em um processo de dois passos, e os resultados obtidos mostram que a eficiência de remoção de H ₂ S pode sempre chegar a 100%.
Absorção seletiva do H ₂ S a partir de misturas de gas em solução aquosa	Jian-Gang Lu (2006)	soluções de metildietanolamina (MDEA) e 2-t-butilamino-2- etoxietanol (TBEE)	X	-	99	1200	12	A mistura aquosa de MDEA e TBEE demonstrou ser uma eficiente mistura de solventes para a remoção seletiva de H ₂ S.
Absorção simultanea de dióxido de carbono e H ₂ S em misturas aquosas.	Mandala e Bandyopa dhyayb (2006)	Alcanolaminas e suas misturas aquosas de metildietanolamina e dietanolamina	X	0,6	99	1000	10	Os resultados do modelo baseado na cinética, equilíbrio de massa modelo de transferência acoplado desenvolvido neste trabalho encontram-se em boa concordância com os resultados experimentais das taxas de absorção de CO ₂ e H ₂ S.
Aplicação de membranas de poliamida para a purificação e enriquecimento do biogás	Harasimowicz et al., (2007)	Membranas capilares com poliimida	X	0,099	99	2000	0,95	O material de membrana resistente a pequenas concentrações de gases ácidos e garantiu a redução de H ₂ S e concentrações de vapor de água, também.

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais e a metodologia utilizada neste trabalho. A primeira parte consiste em apresentar o lugar onde as análises foram realizadas. A segunda aborda a descrição dos materiais utilizados e como foi realizada a montagem do piloto para purificação do biogás. A terceira parte consiste em efetuar uma descrição e caracterização do material utilizado (óxido de ferro) para tal remoção. A quarta descreve os equipamentos utilizados para realizar as medições das concentrações do gás a ser analisado e a quinta parte indica como foram realizadas as análises e avaliação dos dados.

4.1 Local da pesquisa

A montagem do sistema experimental piloto foi realizado nas instalações da Estação de tratamento de Esgoto (ETE), da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN), situada no bairro Saco Grande, Florianópolis. Nesta ETE, a CASAN conta com um reator UASB. O reator UASB converte parte da matéria orgânica em biogás. A ETE está sendo operada desde julho de 2007, tendo sido projetada para atender uma população na ordem de 6.000 habitantes. Ela trata os esgotos provenientes de Villa Cachoeira e Parque Figueira, do Governo Estadual e do Shopping Florianópolis. Nela também foram feitas as análises das concentrações dos componentes do biogás no decorrer desta pesquisa.

A ETE localiza-se no bairro Saco Grande, em uma área de aproximadamente 5000 m², às margens da Rodovia João Paulo, próximo ao centro Jardim Paz – Figura 8.

O biogás produzido sai pela parte superior do reator UASB por uma tubulação de aproximadamente de 15 cm de diâmetro. Nela se fez um furo para colocar uma mangueira e captar o biogás antes de ser queimado, dirigindo-o para o piloto desta pesquisa. A mangueira está instalada a uma bomba, que serve para puxar o biogás. O gás puxado pela bomba é levado para o piloto, para que seja tratado, passando pelas camadas de óxido de ferro, onde é removido o H_2S .

A experimentação consistiu na construção e avaliação de uma coluna preenchida com óxido de ferro para a absorção de H_2S existente na mistura gasosa do biogás.

Na Figura 10 apresenta-se um desenho das partes componentes do piloto. Na Figura 11 encontra-se o piloto montado nas instalações da CASAN.

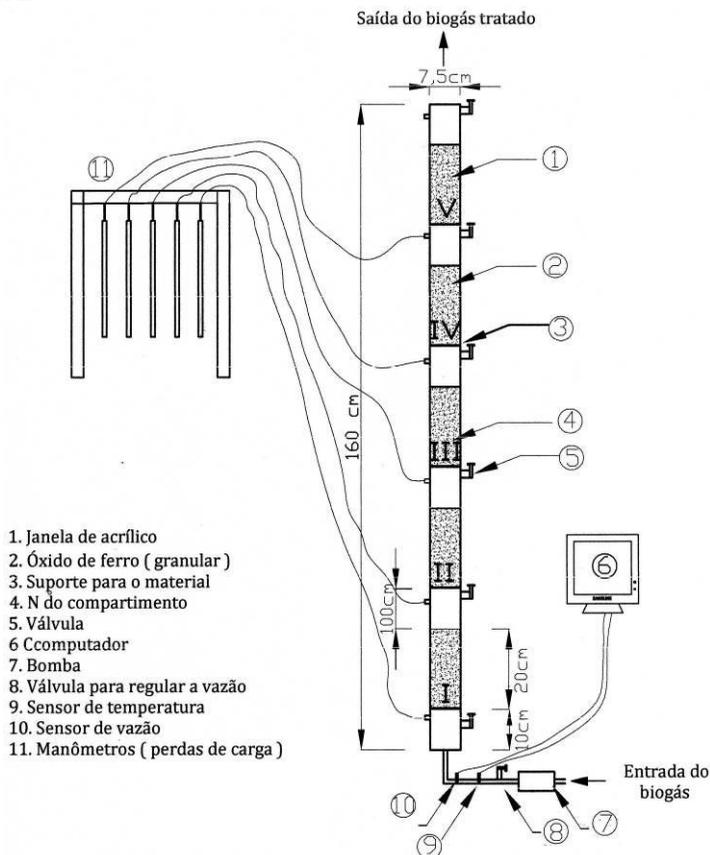


Figura 10: Esquema do piloto para remoção de H_2S no biogás.



Figura 11: Piloto para realizar os testes de remoção de H_2S .

As medições das concentrações de CH_4 , CO_2 , O_2 e H_2S , foram realizadas nas mesmas instalações utilizando aparelhos portáteis, cujas características serão descritas no item aparelhos utilizados.

4.2.1 Materiais e equipamentos.

Neste item serão explicados os equipamentos empregados para a construção do piloto, bem como as funções de cada um.

A tubulação por onde passou o biogás para ser tratado tem 5 compartimentos preenchidos com óxido de ferro granular e em pó. Cada compartimento tem uma altura de 18 cm.

Componentes do piloto:

- Uma **bomba** de 1/4 CV de potência que tem a função de puxar o gás do reator UASB e depois injetar para o sistema do piloto;
- Um **sensor de vazão** faz a medição da vazão do gás. Os dados registrados pelo sensor são disponibilizados e armazenados por um computador. O sensor foi fabricado pelo Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas dos Materiais (LMPT), do Departamento de Engenharia Mecânica da

Universidade Federal de Santa Catarina. A calibração foi feita em túnel de vento, com bocal de 0,5 m x 0,5 m, utilizando como padrão um termo-anemômetro Marca ALNEMO, com incerteza de 1 %, faixa de medição de 0.01 a 5 m/s, para uma temperatura de 25°C;

- Um **sensor de temperatura** disponibiliza e armazena dados sobre a temperatura do biogás no piloto, os quais são monitorados pelo computador. O sensor de temperatura também foi construído pelo Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas dos Materiais (LMPT) da UFSC. A calibração foi em banho termostatizado, utilizando como padrão um termômetro da Marca Instrutherm, com curva de calibração levantada com termômetro rastreado, resolução de 0,05 °C, com uma incerteza de 0,1 °C;
- Uma **válvula** cumpre a função de abertura e fechamento da passagem do biogás para o controle da vazão;
- O material de **óxido de ferro** faz a remoção de H₂S no biogás;
- Os **manômetros em forma de “u”** são responsáveis pela medição das perdas de carga em cada compartimento;
- **Válvulas** que foram utilizadas para coletar as amostras em cada compartimento, para determinar o grau de remoção de H₂S do biogás;
- Um **computador** é responsável pelo armazenamento dos dados registrados pelos sensores;
- **Suportes** para o material de preenchimento foram construídos de madeira totalmente perfurada, com orifícios de 3 mm de diâmetro;
- A **tubulação** de acrílico, considerando os cinco compartimentos, tem um comprimento de 1,60 m e um diâmetro de 7,5 cm.

4.2.2 Características do piloto.

O piloto experimental, construído para remoção do H₂S, tem a facilidade de se poder montar e desmontar os compartimentos, com o objetivo de trocar o material utilizado para remoção, uma vez que este sature.

Outra característica do piloto é que na tubulação foram colocadas janelas de acrílico transparente, com o objetivo de se poder observar e ter um controle do material de óxido de ferro. Elas foram instaladas

porque depois de um tempo de passagem do biogás pelas camadas de óxido de ferro o material pode chegar a ter alguma mudança, seja de cor ou de aspecto físico.

Uma vez realizadas as análises, alcançando resultados quanto a remoção do H_2S , pode-se saber qual foi a remoção alcançada em cada compartimento. Conhecendo-se essa remoção pode-se determinar a quantidade necessária de óxido de ferro para atingir este objetivo.

Nesta pesquisa, utilizou-se uma tubulação com um diâmetro de 7,5 cm, composta por 5 compartimentos. Cada compartimento possui uma altura de 30 cm. Portanto, a altura total do piloto foi de 1,50 m. A altura do material de óxido de ferro introduzido em cada compartimento foi de 18 cm. Os pesos utilizados para cada experimento foram diferentes devido a que cada um deles tem varia a granulometria. No caso do material Tipo I cada compartimento tem um peso de 1,32 Kg , tendo um total de 6,6 kg. No caso do material Tipo II cada compartimento tem um peso de 1,12 kg, tendo um total de 5,6 kg. No caso do material Tipo III cada compartimento tem um peso de 1,46 kg, tendo um total de 7,3 kg.

O piloto construído nesta pesquisa, para remoção de H_2S , foi montado com base num trabalho similar realizado por Muche e Zimmerman (1985). O trabalho que foi referência para a construção do piloto aqui proposto, apresentou uma câmara com quatro compartimentos, como se mostra na Figura 12.

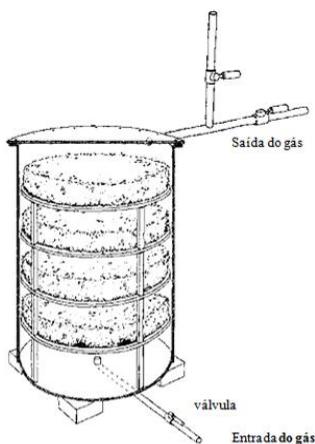


Figura 12: Câmara para remoção do H_2S .

O numero de compartimentos nesta pesquisa foi de 5 compartimentos, tomando como referencia o trabalho realizado por

Muche e Zimmerman. Realizando os experimentos ai pode se determinar qual o numero de compartimentos necessários para remover o H_2S . Sendo o caso que no terceiro compartimento atingi-se uma eficiência de remoção do H_2S de um 99%, não se chegaria a precisar o quarto e o quinto compartimento, determinando assim o numero de compartimentos necessários para essas condições de operação.

4.3 Estimativa da Produção de biogás no reator UASB

A produção do biogás na estação foi avaliada no estudo de Zchner, Albarnaz & Junkes (2009) tendo análises de temperatura e velocidade do biogás, medidos a cada 5 minutos na tubulação do reator UASB. Com os dados coletados eles fizeram uma representação gráfica, como mostrado na Figura 13.

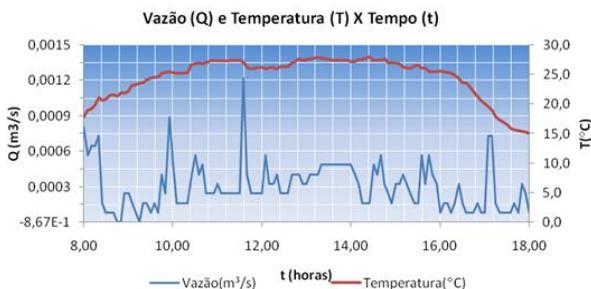


Figura 13: Vazão do biogás versus tempo e a temperatura versus tempo.

Fonte: ZCHNER, ALBARNAZ & JUNKES (2009).

A Figura 13 mostra uma vazão média de $1 \text{ m}^3/\text{h}$, tendo máxima vazão de $4,3 \text{ m}^3/\text{h}$, às 11hs35min, e a mínima, nula. As medições das temperaturas do biogás variaram entre 28°C , as 13hs, e 15°C , as 18hs.

De acordo com o trabalho realizado por Zchner, Albarnaz & Junkes (2009) teria-se uma produção média de biogás de 24 m^3 gás/dia. Caso fosse considerada a vazão máxima, a produção de biogás seria de $103,2 \text{ m}^3$ gás/dia.

Realizou-se a estimativa da produção do biogás da ETE com o objetivo de trabalhar com o piloto com uma vazão que não ultrapasse os limites de produção da ETE.

De acordo com os dados coletados para determinar a produção de biogás na ETE pode-se trabalhar com uma vazão entre $1 \text{ m}^3/\text{h}$ e $4 \text{ m}^3/\text{h}$, como máximo.

4.4 Aparelhos utilizados para as análises de H₂S

Para realizar as medições das concentrações do metano, dióxido de carbono, oxigênio, e H₂S foram utilizados dois aparelhos portáteis: o GEM 2000 e o Jerome X-631.

4.4.1 GEM 2000

As medições entre 50 ppm e 10.000 ppm de H₂S foram feitas por meio de um aparelho portátil GEM 2000, da marca Landtec - Figura 14. Este equipamento faz a medição das concentrações em porcentagem de volume dos seguintes elementos: metano, dióxido de carbono, oxigênio e H₂S. Este medidor possui uma bomba interna, que retira amostras de gases com uma vazão máxima de 0,5 m³/s, e analisa o teor dos diferentes elementos no biogás.



Figura 14: Medidor de gases GEM 2000.

O GEM 2000 vem calibrado de fábrica, mas para verificar se concentrações registradas no aparelho não tinham erro, faz-se a medição de concentrações conhecidas. As concentrações registradas no aparelho realizando esta comparação tinham um erro de um 2 %.

Para as concentrações menores que 50 ppm de H₂S foi utilizado outro aparelho portátil, o Jerome X-631, descrito na seqüência.

4.4.2 Jerome X-631

O aparelho portátil Jerome X-631, da marca Arizona Instrument LLC - Figura 15, foi utilizado nas análises para determinar o grau de concentração de H_2S , com um limite de detecção de 0,003 ppm (3 ppb) a 50 ppm.



Figura 15: Jerome X-631.

De acordo com o fabricante, a leitura da concentração de H_2S no analisador Jerome é realizada através de um fino filme de ouro que, na presença de H_2S , sofre um aumento na resistência elétrica proporcional à massa de H_2S na amostra.

A amostra é coletada pelo aparelho com o auxílio de uma bomba interna por um determinado período de tempo. O H_2S presente na amostra é então analisado pelo sensor, e o instrumento determina a quantidade absorvida, exibindo em poucos segundos a concentração medida de H_2S , em ppm.

O Jerome 631-X é inerentemente estável e não requer calibração freqüente. O aparelho foi calibrado em fábrica utilizando equipamento de laboratório.

4.5 Operação do sistema piloto

A operação do piloto foi realizada através da aplicação de 5 diferentes situações, conforme a Tabela 18. As amostragens e as análises foram realizadas a cada 3 horas, a partir das 7:00 até as 19:00. Teve-se em média 5 análises por dia e, dependendo de cada caso, foi ou não

interrompida a alimentação do biogás ao final do dia, como se mostra na Tabela 18.

Tabela 18: Características do meio suporte, vazão e tempo de operação com os quais foram testados cada tipo de material.

Material de Óxido de ferro	Característica	Vazão média m^3/h	Temperatura média $^{\circ}C$	Observações
Tipo I	Granular	0,6	26,6	12 horas
Tipo II	Granular	0,8	31	12 horas
Tipo III	Granular	0,2	25,6	7 dias alimentação intermitente
		0,2	29,3	8 dias alimentação contínua
		1,5	29,2	7 dias alimentação contínua

Com o material Tipo I, trabalhou-se por 12 horas com uma vazão média de $0,6 m^3/h$.

Com o material tipo II trabalhou-se com uma vazão média de $0,8 m^3/h$ durante 12 horas.

No caso do material Tipo III realizou-se por mais tempo e aumentando a vazão para poder chegar ao ponto de saturação do material.

Com o material Tipo III foram realizadas três análises. A primeira análise foi com alimentação intermitente, ou seja, desligando a bomba ao final do dia, e com uma vazão de $0,2 m^3/h$ no transcurso de 7 dias.

A segunda análise do material Tipo III foi com uma vazão média de $0,2 m^3/h$ no transcurso de 8 dias com uma alimentação do biogás de forma contínua sem desligar a bomba no final do dia, isso para mudar as condições de trabalho e observar o comportamento do material em quanto a remoção do H_2S .

Na terceira análise do material Tipo III foi com uma vazão média de $1,5 m^3/h$ por um tempo de 7 dias, com alimentação contínua do biogás contínua.

O sistema se opera da seguinte maneira: uma vez que o biogás entra no sistema do piloto ele passa por uns sensores de vazão e temperatura. Os dados registrados pelos sensores de temperatura e vazão são passados para um computador, onde são armazenados e podem ser observados em sua tela, como mostrado na Figura 16.

A vazão de biogás é controlada com uma válvula, que pode reduzi-la ou aumentá-la, até chegar à vazão requerida.

Depois que o gás passou pelos sensores faz-se a medição das concentrações do gás bruto na entrada (sem tratar) do piloto.

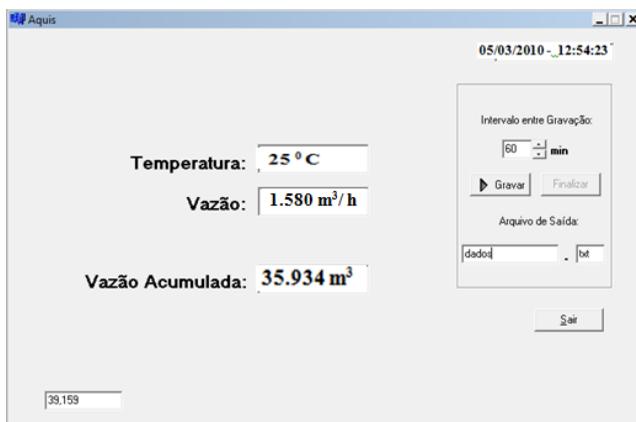


Figura 16: Janela no computador para se observar os dados registrados pelos sensores.

Como o piloto conta com um sensor de vazão, o programa proporciona a vazão acumulada no transcurso do tempo, mostrada na Figura 16.

Realizou-se a medição das concentrações de H_2S , CH_4 , CO_2 , O_2 em cada um dos compartimentos. As medições de CH_4 , CO_2 , O_2 servirão como indicativos para poder detectar se o piloto tem algum vazamento. O vazamento aumentaria a concentração de O_2 o que faz que as concentrações de CH_4 , H_2S e CO_2 diminuíssem. Os dados de cada experimento serão apresentados no Apêndice A1 para o material Tipo I; no Apêndice B1 para o material Tipo II; no Apêndice C1 para o Material Tipo III - 1º Experimento; no Apêndice D1 para o Material Tipo III - 2º Experimento; e no Apêndice E1 para o Material Tipo III - 3º Experimento.

Foram realizadas as medições das concentrações dos elementos acima citados utilizando os aparelhos portáteis, que são o GEM 2000 e o Jerome X-631.

Posteriormente, foi determinada a eficiência de remoção do H_2S em cada compartimento. Também foram realizados cálculos para determinar a eficiência de remoção acumulada para cada compartimento. A eficiência de remoção acumulada foi tomada em conta da seguinte maneira: no caso do compartimento 2 somam-se às remoções feitas nos compartimentos 1 e 2; e no caso do compartimento 3 somam-se às remoções dos compartimentos 1, 2 e 3, e assim

sucessivamente. Os dados serão apresentados no Apêndice A3 para o material Tipo I; no Apêndice B3 para o material Tipo II; no Apêndice C3 para o Material Tipo III - 1º Experimento; no Apêndice D3 para o Material Tipo III - 2º Experimento; e no Apêndice E3 para o Material Tipo III - 3º Experimento.

Realizaram-se cálculos, para cada experimento, para determinar o tempo na qual o material de óxido de ferro pode chegar a saturar. As fórmulas utilizadas para realizar estes cálculos são apresentadas no Apêndice F.

Também realizaram-se cálculos, em cada um dos experimentos, para determinar o tempo de residência. O tempo de residência é o tempo médio na qual o biogás demoraria em atravessar o material. As fórmulas utilizadas para realizar estes cálculos são apresentadas no Apêndice F.

Não se conseguiu ter dados das perdas de carga nos compartimentos por ter trabalhado com vazões baixas, as quais não conseguiram movimentar os manômetros instalados no piloto.

No próximo capítulo são apresentados os resultados obtidos na pesquisa.

V. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

5.1 Caracterização do óxido de ferro.

Neste trabalho, para a remoção do H_2S contido no biogás, utilizou-se um aglomerado de óxido de ferro, ou seja, pelotas de óxido de ferro.

O óxido de ferro foi doado pela Engessul, empresa parceira localizada na cidade de Imbituba, sul do Estado de Santa Catarina, às margens da BR-101.

O óxido de ferro (Fe_2O_3) que foi utilizado nas análises resulta da ustulação da pirita carbonosa no processo de fabricação de ácido sulfúrico. A ustulação é um processo onde tipicamente um gás reage com um sólido para formar outro sólido e outro gás.

O produto apresenta-se na forma de um pó avermelhado e fino, contendo, no mínimo, 85% de óxido de ferro e outras impurezas em menor porcentagem.

5.1.1 Análises granulométricas

Um dos objetivos da pesquisa foi testar óxidos de ferro com diferentes granulometrias a fim de investigar os melhores resultados quanto a remoção do H_2S .

Cada um dos materiais testados foi denominado como Tipo I, Tipo II, Tipo III para poder ser diferenciado, como se mostra na Tabela 19.

Tabela 19: Tipos de materiais testados para a remoção do H_2S .

Material de Óxido de ferro	Característica	Diâmetros aproximados
Tipo I	Granular	$0,1 \text{ mm} \geq \emptyset \leq 15 \text{ mm}$
Tipo II	Granular	$0,1 \text{ mm} \geq \emptyset \leq 15 \text{ mm}$
Tipo III	Granular	$0,1 \text{ mm} \geq \emptyset \leq 10 \text{ mm}$

Para caracterizar os materiais testados realizou-se análises granulométricas dos 3 tipos de materiais empregados, que são de diferentes tamanhos de grãos, os quais são apresentados nas Figuras 17, 19 e 21.

- **Material de óxido de ferro Tipo I**

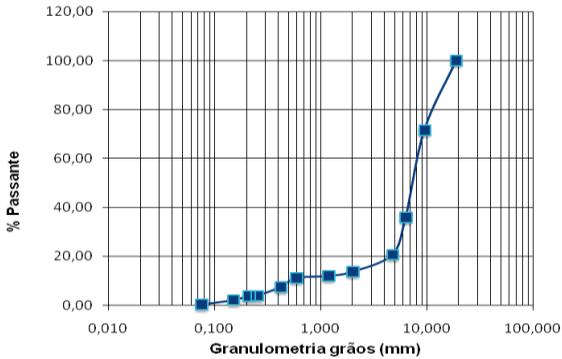


Figura 17: Curva granulométrica do material de óxido de ferro Tipo I.

Na Figura 17 apresenta-se a curva da análise granulométrica do material de óxido de ferro Tipo I, onde pode-se observar que 72% dos grãos são menores que 9,5mm, 36% são menores que 6,3 mm, 21% tem granulometria inferior a 4,7 mm e 14% abaixo de 2 mm. O restante dos grãos mais finos encontram-se em porcentagens mais reduzidas. Na Figura 18 mostra-se o material de óxido de ferro Tipo I utilizado nas análises para a remoção de H_2S .



Figura 18: Material de óxido de ferro Tipo I

- **Material de óxido de ferro Tipo II**

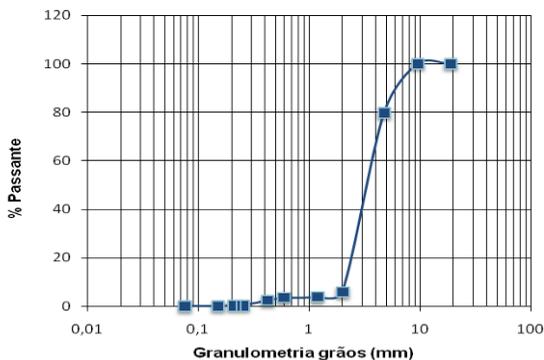


Figura 19: Curva granulométrica do material de óxido de ferro Tipo II.

Na Figura 19 apresenta-se a curva da análise granulométrica do material de óxido de ferro Tipo II, onde pode-se observar que 80% dos grãos são menores que 4,76 mm, 6% tem granulometria inferior a 2 mm e 4% abaixo de 1,18 mm. O restante dos grãos mais finos encontram-se em porcentagens mais reduzidas.

Na Figura 20 mostra-se o material de óxido de ferro Tipo II utilizado nas análises para a remoção de H_2S .



Figura 20: Material de óxido de ferro Tipo II

- **Material de óxido de ferro Tipo III**

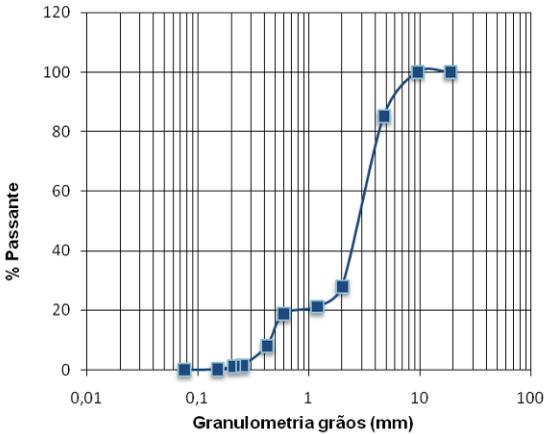


Figura 21: Curva granulométrica do material de óxido de ferro Tipo III.

Na Figura 21 apresenta-se a curva da análise granulométrica do material de óxido de ferro Tipo III, onde pode-se observar que 85% dos grãos são menores que 4,76 mm, 28% são menores que 2 mm, 21% são menores que 1,18 mm, e 19% são menores que 0,59 mm e 8% tem granulometria inferior a 0,42 mm, 1,3% abaixo de 0,25 mm. O restante dos grãos mais finos encontram-se em porcentagem mais reduzidas.

Na Figura 22 mostra-se o material de óxido de ferro Tipo III utilizado nas análises para a remoção de H_2S .

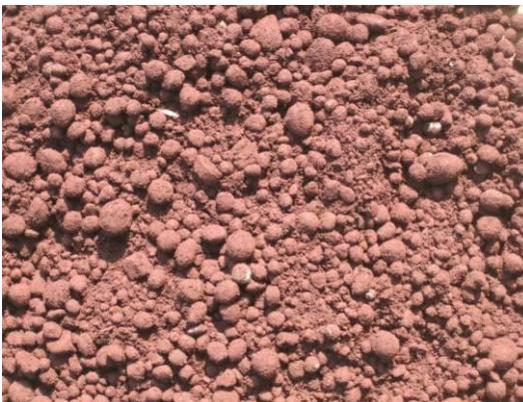


Figura 22: Material de óxido de ferro Tipo III.

5.1.2 Análises químicas

Como a remoção do H_2S dependerá da pureza do material, é importante saber a composição química do óxido de ferro (Fe_2O_3).

Os dados das análises químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X do material utilizado nesta pesquisa foram disponibilizados pela empresa Engessul.

As análises foram feitas no laboratório SENAI/CTCmat - Centro de Tecnologia em Materiais. Na Tabela 20 mostram-se os resultados das análises químicas dos materiais de óxido de ferro Tipo I, Tipo II e Tipo III.

Tabela 20: Análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.

Identificação	Si O ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	MnO %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	P.F. %
Óxido de ferro	< 0,01	0,05	98,71	0,06	<0,01	0,01	0,27	0,03	0,04	0,76

As análises realizadas do material garantiram a pureza do material com 98,71 % de óxido de ferro.

Os resultados obtidos nas diversas etapas de avaliações de uma instalação piloto preenchida com óxido de ferro para reduzir a concentração de H_2S em biogás serão apresentados a seguir.

5.2 Resultados aplicando o material tipo I.

As medições para determinar as concentrações de H_2S foram realizadas a cada 3 horas, como indicado na metodologia. Chegou-se a analisar o material por 12 horas, obtendo-se 5 amostras no transcurso da análise.

Na Tabela 21 mostra-se os dados registrados no transcurso das análises utilizando o material Tipo I para a remoção do H_2S .

Tabela 21: Dados que foram registrados e calculados com o material Tipo I.

Material de Óxido de ferro	Peso Fe_2O_3 (Kg)	Vazão média (m^3/h)	Tempo de residência (Seg)	Concentração média de entrada do H_2S (ppm)	Concentração média de saída do H_2S (ppm)	Porcentagem de remoção média do H_2S	Temperatura média $^{\circ}\text{C}$	Saturação prevista (dias)	Eficiência de Remoção do H_2S (g)	Tempo trabalhado
Tipo I	6,6	0,6	24	3352	3075	13,5	26,6	64,2	2,7	12 horas

A vazão média do biogás registrada para este material foi de $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$ e a temperatura média registrada foi de $26,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As fórmulas utilizadas para calcular a saturação prevista, eficiência de remoção do H_2S e tempo de residência, podem ser observadas no Apêndice F. Observa-se que as concentrações de CH_4 e O_2 são utilizadas para identificar possíveis vazamentos no piloto.

Na Figura 23 mostram-se as concentrações registradas de metano e oxigênio na entrada do piloto.

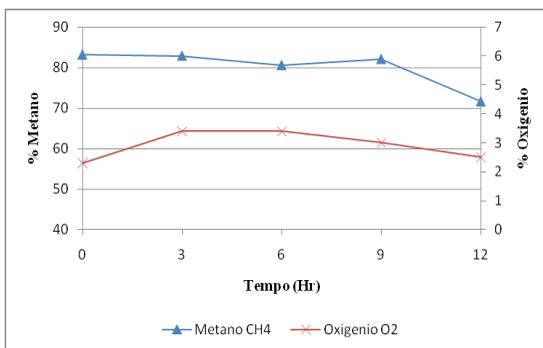


Figura 23: Comportamento do metano e do oxigênio na entrada do piloto (Material tipo I).

Na Figura 23 observa-se que as concentrações de oxigênio ficam em torno de 2% a 3%, o que mostra que o biogás não está sendo diluído. Pode-se constatar no comportamento do metano que sua proporção fica em torno de 70% a 80% no transcurso das 12 horas registradas.

Na Figura 24 mostram-se as 5 medições das concentrações de H_2S registradas na entrada do piloto. Cada medição foi realizada a cada 3 horas.

As concentrações registradas de metano, dióxido de carbono e H_2S podem ser observadas no Apêndice A1.

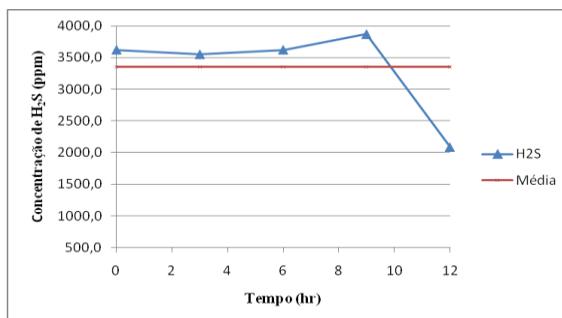


Figura 24: Concentrações de H_2S na entrada do piloto (Material Tipo I)

Analisando-se a Figura 24 observa-se que no transcurso das 5 medições, os dados das concentrações de H_2S variam de 2000 ppm até 3870 ppm. A concentração média registrada foi de 3352 ppm de H_2S .

Nas figuras 25, 26 e 27 mostra-se o grau de remoção atingido para o H_2S para o material Tipo I.

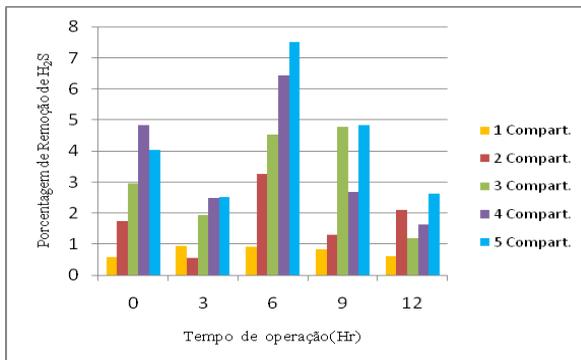


Figura 25: Porcentagem de remoção em cada um dos compartimentos (Material Tipo I).

Na Figura 25, no gráfico de barras, mostra-se a porcentagem de remoção registrada de H_2S em cada compartimento. Pode-se observar uma máxima remoção de 7,5% no quinto compartimento na terceira medição, e uma mínima de 0,6 % no primeiro compartimento, na primeira medição. Pode se observar que com este material a remoção nos primeiros compartimentos é mínima sendo que a medida que o

biogás vai subindo pelos compartimentos superiores vai aumentando a porcentagem de remoção. Por esse fato pode-se supor que com este material a remoção é melhor para concentrações mais baixas de H_2S . Os dados e cálculos da porcentagem de remoção para cada compartimento podem ser observados no Apêndice A2.

A composição química do material utilizado para a remoção do H_2S no trabalho de Anerousis e Whitman (1985) é de 58,6 % de Fe_2O_3 , 20,40% de Fe_3O_4 . Para avaliar uma esponja de ferro é importante saber a composição química do material e as quantidades dos diferentes compostos de ferro. As formas típicas de ferro são: Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 . Na presente pesquisa proposta a composição química foi de 98,71% de Fe_2O_3 , as quais mostraram ter uma pureza suficiente para a remoção do H_2S no biogás.

O trabalho de Anerousis e Whitman (1985) utilizou óxido de ferro com as granulometrias de 54% de 0,60 mm, 32% de 0,25 mm, 4% de 0,15 mm e resto da porcentagem com grãos maiores. Chegou-se a alcançar uma remoção de um 98 %, tendo uma concentração inicial de 200 ppm. As concentrações de H_2S tratado neste trabalho são mais baixas, sendo que na pesquisa aqui proposta trabalhou-se com concentrações maiores.

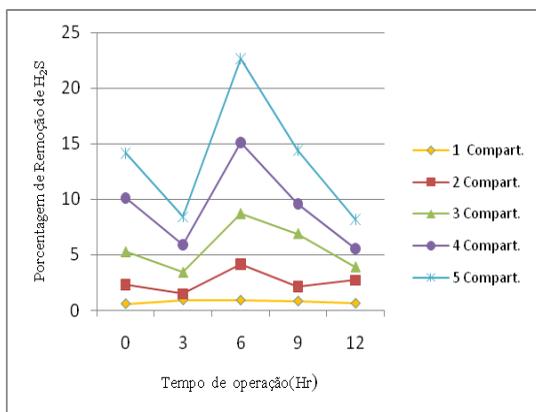


Figura 26: Porcentagem de remoção acumulada em cada um dos compartimentos (Material Tipo I).

A Figura 26 mostra a remoção acumulada para o conjunto de compartimentos. Ou seja, no caso do compartimento 2 somam-se às remoções feitas nos compartimentos 1 e 2; e no caso do compartimento 3 somam-se às remoções dos compartimentos 1, 2 e 3, e assim

sucessivamente. Mostra-se a evolução da remoção do H_2S à medida que o biogás vai passando por cada um dos compartimentos. Sendo que nos permite observar o grau de remoção acumulada em cada compartimento. Neste caso, com o material Tipo I, seriam necessários mais compartimentos para atingir remoções mais altas do H_2S . A máxima remoção que chegou-se a atingir foi de 22,6% na hora seis. Posteriormente, o material começou a saturar, alcançando uma remoção total de 8,2%, transcorridas 12 horas. O fato de acontecer a variação de porcentagem de remoção na hora zero e na hora 3, mostra que o material tem maior capacidade de remoção para concentrações maiores, sendo que na hora zero tem uma concentração de H_2S na entrada de 3624 ppm tendo a maior porcentagem de remoção e na hora 3 tem 3553 ppm de H_2S onde a porcentagem de remoção baixa. Os resultados obtidos das porcentagens de remoções acumuladas podem ser observados no Apêndice A3.

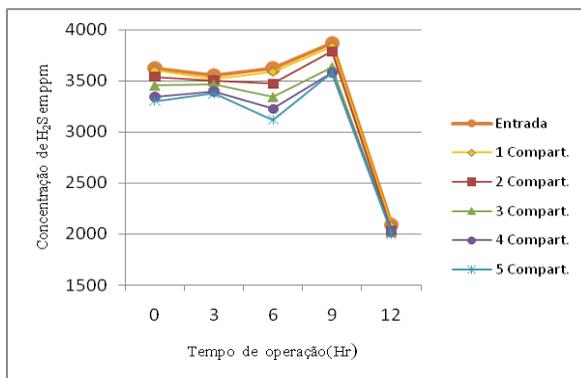


Figura 27: Concentrações de H_2S , em ppm, em cada um dos compartimentos (Material Tipo I).

Na Figura 27 mostram-se as concentrações registradas do H_2S , em ppm, em cada compartimento no transcurso das 12 horas medidas. A linha laranja representa as concentrações de H_2S na entrada do piloto. A linha amarela representa as concentrações de H_2S , em ppm, na saída do compartimento 1, após da redução. Da mesma forma, as outras linhas representam cada um dos demais compartimentos, mostrando se assim a evolução que teve a remoção em cada um deles. As concentrações que foram atingidas, na saída da câmara 5 do piloto, variaram de 3303 ppm, na hora 0, até 2000 ppm na hora 12.

Um dos motivos para apresentar uma remoção baixa pode estar relacionado com o tamanho dos grãos, já que grãos maiores podem de fato ter menor área reativa – quanto maior o grão, menor a superfície específica, ou seja, quanto maior o grão, menor a área reativa. O tempo de residência calculado foi de 24 seg, ou seja, o tempo que demora em passar o biogás desde o primeiro até o quinto compartimento.

O gás tratado com este material não chegaria a servir nem para aquecimento de caldeiras já que, de acordo com a Tabela 6, a concentração máxima de H_2S para utilização em caldeiras é de 1000 ppm de H_2S , concentração que com este material não se conseguiu atingir.

5.3 Resultados aplicando o material tipo II

As medições foram realizadas a cada 3 horas. Chegou-se a coletar dados por 12 horas, obtendo-se 5 amostras no transcurso do experimento.

Na Tabela 22 mostram-se os dados registrados nas análises utilizando o material Tipo II para a remoção do H_2S .

Tabela 22: Dados que foram registrados e calculados com o material Tipo II.

Material de Óxido de ferro	Peso Fe_2O_3 (Kg)	Vazão média (m^3/h)	Tempo de residência (Seg)	Concentração média de entrada do H_2S (ppm)	Concentração média de saída do H_2S (ppm)	Porcentagem de remoção média do H_2S	Temperatura média $^{\circ}C$	Saturação prevista (dias)	Eficiência de Remoção do H_2S (g)	Tempo trabalhado
Tipo II	5,6	0,8	19	1896	1412	25,5	31	72,8	9,7	12 horas

Na Tabela 22 mostram-se os dados registrados no experimento, como a vazão média do biogás, que foi de $0,8 m^3/h$ e a temperatura média do biogás, que foi de $31^{\circ}C$, além de outros dados. As fórmulas utilizadas para calcular a saturação prevista e remoção retida do H_2S podem ser observadas no Apêndice F. As concentrações registradas de metano, dióxido de carbono, oxigênio e H_2S do material Tipo II podem ser observados no Apêndice B1. Observa-se que as concentrações de CH_4 e O_2 são utilizadas para identificar possíveis vazamentos no piloto.

Na Figura 28 mostram-se as concentrações registradas de metano, oxigênio na entrada do piloto.

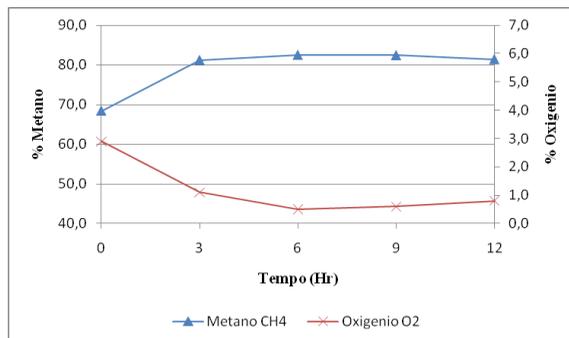


Figura 28: Comportamento do metano e do oxigênio na entrada do piloto (Material tipo II).

Na Figura 28 observa-se que as concentrações de oxigênio ficam em torno de 1% a 3%, o que mostra que o biogás não está sendo diluído. Pode-se constatar no comportamento do metano que sua proporção fica em torno de 70% a 80% no transcurso das 12 horas do experimento.

Na Figura 29 mostram-se as 5 medições realizadas das concentrações de H_2S na entrada do piloto.

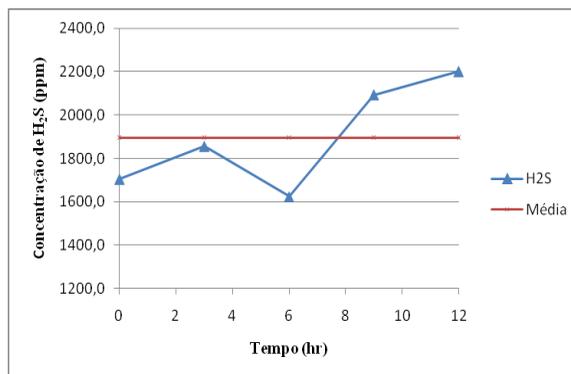


Figura 29: Concentrações de H_2S , em ppm (Material Tipo II).

Analisando-se a Figura 29, observa-se que no transcurso das 5 medições os dados das concentrações de H_2S variaram de 1624 ppm até 2200 ppm. A concentração média de H_2S registrada foi de 1896 ppm.

Nas figuras 30, 31 e 32 mostra-se o grau de remoção atingido para o H_2S para o material Tipo II.

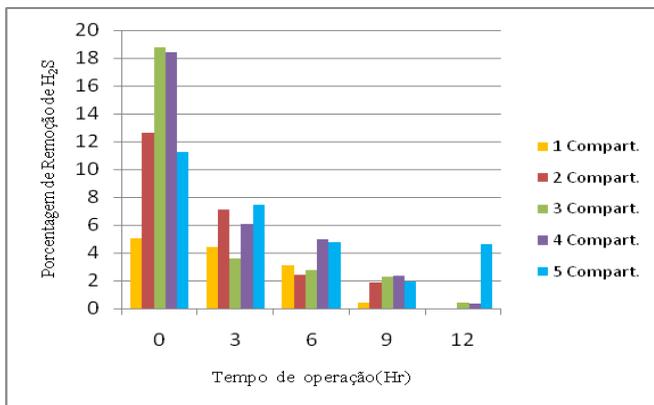


Figura 30: Porcentagem de remoção em cada um dos compartimentos (Material Tipo II).

Na Figura 30, no gráfico de barras, mostra-se a porcentagem de remoção registrada do H_2S em cada compartimento. Pode-se observar uma máxima remoção de 18,8 % no terceiro compartimento, na primeira medição, e uma mínima de 0,6 % no primeiro compartimento na última medição. Pode-se observar que com este material o óxido de ferro começou a saturar no transcurso das 3 primeiras horas. Na última medição realizada o material faz pouca remoção de H_2S . Com este material a remoção nos primeiros compartimentos é mínima, sendo que a medida que o biogás vai passando pelos compartimentos superiores vai aumentando a porcentagem de remoção. Pode-se supor que com este material a remoção é melhor para concentrações mais baixas de H_2S . Os dados e os cálculos da porcentagem de remoção para cada compartimento podem ser observados no Apêndice B2.

Segundo Pham-Huu et al., (1997) a relação superfície/volume do material suporte, utilizando óxido de ferro para a remoção do H_2S , é um parâmetro importante já que proporciona uma maior capacidade de retenção de solução férrica e, conseqüentemente, uma melhor eficiência de remoção do H_2S .

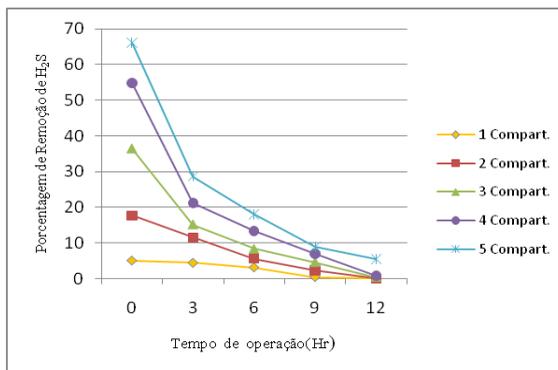


Figura 31: Porcentagem de remoção acumulada em cada um dos compartimentos (Material Tipo II).

A Figura 31 mostra a remoção acumulada para o conjunto de compartimentos. Ou seja, no caso do compartimento 2 somam-se às remoções feitas nos compartimentos 1 e 2; e no caso do compartimento 3 somam-se às remoções dos compartimentos 1, 2 e 3, e assim sucessivamente. A máxima remoção que chegou-se a atingir foi de 66,1% na hora zero. A partir daí o material começou a saturar tendo alcançado uma remoção total mínima de 5,5%, transcorridas 12 horas. Mostra a evolução da remoção do H_2S que chega a ter a medida que o biogás vai passando por cada um dos compartimentos. Sendo que nos permite observar o grau de remoção em cada compartimento. Neste caso com o material Tipo II precisaríamos de mais compartimentos para atingir remoções mais altas do H_2S . Os resultados obtidos das porcentagens de remoções acumuladas podem ser observados no Apêndice B3.

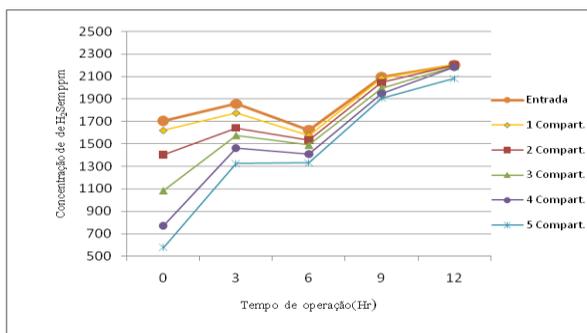


Figura 32: Concentrações de H_2S , em ppm, em cada um dos compartimentos (Material Tipo II).

Na Figura 32, mostra-se as concentrações registradas do H_2S o, em ppm, em cada compartimento, no transcurso das 12 horas medidas. A linha laranja representa as concentrações de H_2S na entrada do piloto. A linha amarela representa as concentrações de H_2S , em ppm, na saída do compartimento 1, após da redução. Da mesma forma, as outras linhas representam cada um dos compartimentos, mostrando se assim a evolução que teve a remoção em cada um deles. A concentração que chegou-se a atingir no compartimento 5 foi de 578 ppm na hora zero e de 2008 ppm na hora 12. O tempo de residência calculado que representa o tempo que demora em passar o biogás desde o primeiro compartimento até o quinto compartimento que foi de 24 seg.

O material chegou a saturar no transcurso de 12 horas. Este foi o principal motivo para não seguir com o experimento com este material. A baixa remoção do H_2S atribui-se ao tipo de material utilizado. Este material tinha mais porcentagem de grãos finos, se comparando com o material Tipo I. Com este material se precisaria de mais compartimentos para chegar a atingir concentrações mais baixas de H_2S .

Segundo CCE (2000) a reação com o H_2S em contato com o óxido de ferro para formar sulfetos de ferro, requer uma determinada temperatura. Por ser uma reação ligeiramente endotérmica, requer uma temperatura mínima de $12^{\circ}C$ para se realizar, com um ótimo entre 25 e $50^{\circ}C$. Nesta reação, além de uma determinada temperatura é necessário água. Portanto, o biogás não deve estar muito desidratado. Na presente pesquisa trabalhou-se com uma temperatura média do biogás de $29,2^{\circ}C$, estando dentro do requerido. Além disto, o biogás tem uma unidade natural, o que propiciou a ocorrência da reação.

5.4 Resultados aplicando o material tipo III

Com o material de óxido de ferro Tipo III foram realizados testes com três vazões diferentes, para verificar a remoção do H_2S . A primeira vazão que foi testada foi de $0,2\ m^3/h$, com alimentação intermitente de biogás, ou seja, desligando-se a bomba ao final do dia. A segunda vazão testada foi de $0,2\ m^3/h$, com alimentação contínua de biogás. A terceira vazão testada foi de $1,5\ m^3/h$, também com alimentação contínua de biogás.

Os resultados das análises serão apresentados a seguir, de acordo com as vazões utilizadas.

5.4.1 Material Tipo III (vazão de 0,2 m³/h com alimentação intermitente).

Na Tabela 23 mostram-se os dados registrados no transcurso do experimento utilizando o material de óxido de ferro Tipo III.

Tabela 23: Dados que foram registrados e calculados com o material (Material tipo III - 1º Experimento).

Material de Óxido de ferro	Peso Fe ₂ O ₃ (Kg)	Vazão média (m ³ /h)	Tempo de residência (Seg)	Concentração média de entrada do H ₂ S (ppm)	Concentração média de saída do H ₂ S (ppm)	Porcentagem de remoção do H ₂ S	Temperatura média °C	Saturação prevista (dias)	Eficiência de Remoção do H ₂ S (g)	Tempo trabalhado
Tipo III	7,3	0,2	76	1105	79	92,3	25,6	63,8	23,8	7 dias alimentação intermitente

Na Tabela 23 mostram-se os dados registrados no experimento, ou seja: a vazão média do biogás, que foi de 0,2 m³/h e a temperatura média registrada no biogás, que foi de 25,6 °C, além de outros dados. As fórmulas utilizadas para calcular a saturação prevista do material, remoção retida do H₂S e tempo de residência, podem ser observadas no Apêndice F. As concentrações médias registradas de metano, dióxido de carbono, oxigênio e H₂S, no transcurso do experimento podem ser observadas no Apêndice C1. Observa-se que as concentrações de CH₄, e O₂ são utilizadas para identificar possíveis vazamentos no piloto.

Na Figura 33 mostram-se as concentrações registradas de metano, oxigênio na entrada do piloto.

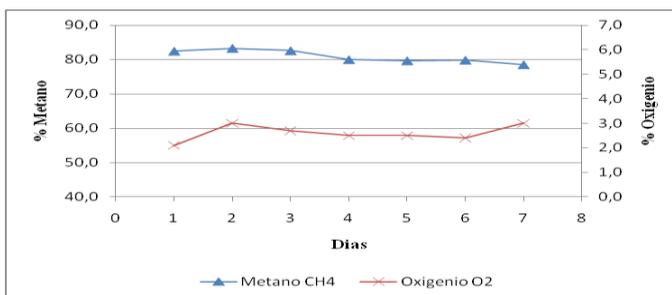


Figura 33: Comportamento do metano e do oxigênio na entrada do piloto (Material tipo III - 1º Experimento).

Na Figura 33 observa-se que as concentrações de oxigênio ficam em torno de 2% a 3%, o que mostra que o biogás não está sendo diluído. Pode-se constatar no comportamento do metano que sua proporção fica em torno de 80% no transcurso dos 7 dias registrados.

Neste experimento ocorreu alimentação intermitente do biogás, ou seja, a bomba era desligada ao final do dia para continuar novamente no dia seguinte. A avaliação da remoção de H_2S foi realizada durante 7 dias, com 5 medições por dia, em cada compartimento.

Na Figura 34 mostram-se as concentrações, instantâneas e média, de H_2S , registradas na entrada do piloto.

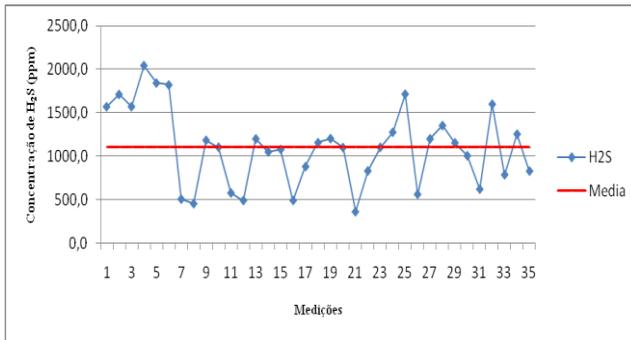


Figura 34: Concentrações de H_2S registradas no biogás na entrada do piloto (Material tipo III - 1º Experimento).

Na Figura 34 apresentam-se as 35 medições. Observa-se que a concentração média registrada no transcurso dos 7 dias foi de 1105 ppm de H_2S .

Na Tabela 24 mostram-se as concentrações média, mínima e máxima e o desvio padrão, para o H_2S , por dia, na entrada do piloto, no transcurso dos 7 dias.

Tabela 24: Resultado das concentrações do H_2S na entrada do piloto.

Dia	Média H_2S	Mínima H_2S	Max H_2S	DP H_2S
1	1748,2	1570,0	2045,0	201,0
2	1013,2	453,0	1821,0	561,6
3	755,3	490,0	1200,0	387,5
4	842,0	490,0	1156,0	334,6
5	968,0	359,0	1715,0	688,5
6	1037,7	560,0	1353,0	420,7
7	1002,0	620,0	1600,0	524,5

Na Figura 35 é apresentado um gráfico box plot, referente às concentrações de H_2S na entrada do piloto.

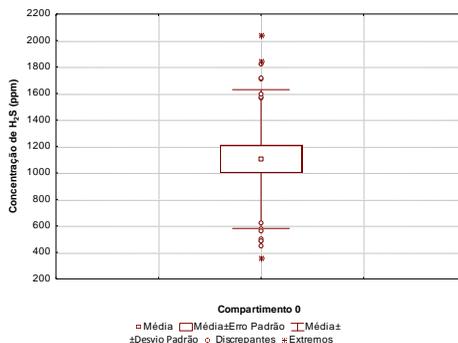


Figura 35: Gráfico box plot das concentrações de H_2S na entrada do piloto (Material tipo III - 1º Experimento).

Analisando a Figura 35 observa-se que no transcurso dos 7 dias analisados, os dados de concentração de H_2S variaram bastante, tendo uma concentração máxima de 2045 ppm e a mínima de 359 ppm. Na Figura 35 observam-se “*out-liers*”, ou seja, valores que se distanciam dos demais.

Os resultados alcançados na remoção do H_2S são mostrados nas figuras 36, 37 e 38.

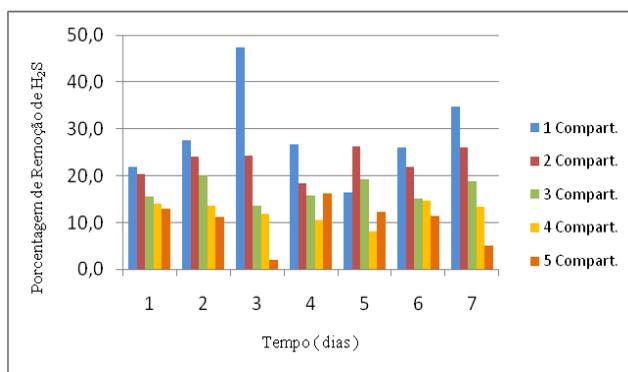


Figura 36: Porcentagem de remoção em cada um dos compartimentos (Material tipo III - 1º Experimento).

Na Figura 36, no gráfico de barras, mostra-se a porcentagem de remoção registrada de H_2S em cada compartimento. Pode-se observar

uma máxima remoção de 47,5 % no primeiro compartimento, no terceiro dia, e uma mínima de 2,1 % no terceiro dia no quinto compartimento. Destaca-se que o material de óxido de ferro não mostrou sinais de saturação, sendo que a remoção se manteve constante no transcurso dos 7 dias. Observa-se que com este material a remoção nos primeiros compartimentos é maior, sendo que a medida que o biogás vai passando pelos compartimentos superiores vai diminuindo a porcentagem de remoção do H_2S . Pode-se supor que com este material a remoção é melhor para concentrações mais altas de H_2S . Os dados e os cálculos da porcentagem de remoção para cada compartimento podem ser observados no Apêndice C2.

Mostro uma porcentagem de remoção é maior no caso do material Tipo III, tendo em este material uma maior quantidade de grãos finos, ou seja, maior superfície específica (relação entre a superfície e a massa).

Tomando-se em conta só a porcentagem de grãos finos, o material Tipo I teve 21% em granulometria inferior a 4,7 mm, 14% abaixo de 2 mm; a granulometria do material Tipo II foi de 6% dos grãos são menores que 2 mm, 4% abaixo de 1,18 mm. A granulometria do material Tipo III foi de 19% dos grãos são menores que 0,59 mm, 8% são menores que 0,42 mm, 1,3% abaixo de 0,25 mm. Foi demonstrado neste trabalho que a medida que se aumentou a porcentagem de grãos finos no material utilizado nos experimentos, mais aumentou a porcentagem de remoção de H_2S , chegando-se a atingir até 92,3 % no material Tipo III.

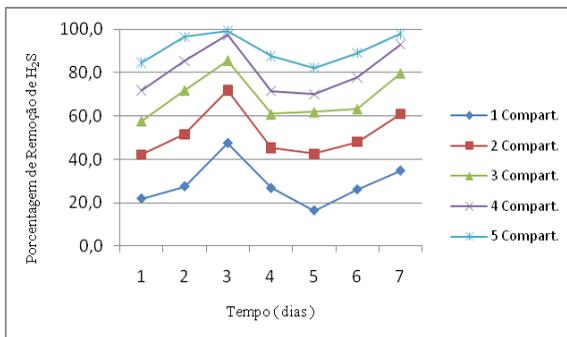


Figura 37: Porcentagem de remoção acumulada em cada um dos compartimentos (Material tipo III - 1º Experimento).

A Figura 37 representa a remoção acumulada em cada compartimento. Ou seja, no caso do compartimento 2, está sendo

somada com a remoção feita no compartimento 1. No caso do compartimento 3, somam-se a remoção dos compartimentos 1 e 2, e assim, sucessivamente. A eficiência máxima de remoção de H_2S que chegou-se a atingir com este material foi de 99,4 % no terceiro dia.

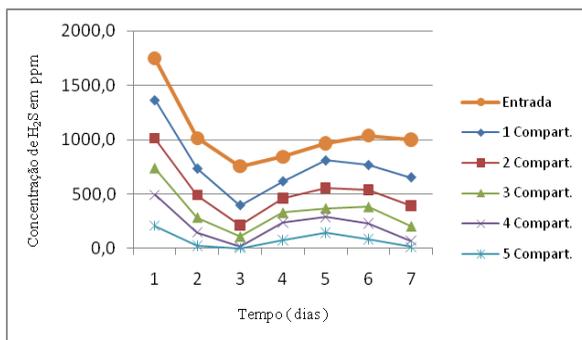


Figura 38: Concentrações de H_2S , em ppm, em cada um dos compartimentos (Material tipo III 1ª Análise).

Na Figura 38 mostram-se as concentrações registradas de H_2S , em ppm, em cada compartimento, no transcurso dos 7 dias em que ocorreram medidas. A linha laranja representa as concentrações de H_2S na entrada do piloto. A linha amarela representa as concentrações de H_2S , em ppm, na saída do compartimento 1, após redução. Da mesma forma, as outras linhas representam cada um dos compartimentos, mostrando-se assim a evolução que teve a remoção de H_2S em cada um deles. A mais baixa concentração atingida no quinto compartimento, foi de 2,6 ppm no terceiro dia e a concentração mais alta foi no primeiro dia com 208 ppm. O tempo de residência médio para este material foi de 76 segundos, considerando a passagem do biogás pelos 5 compartimentos. Destaca-se que aumentou o tempo de residência quando comparado com os materiais Tipo I e Tipo II.

As concentrações de saída de H_2S com o material Tipo III apresentaram resultados favoráveis. Isto pode ter ocorrido devido ao fato que o material utilizado possa ter proporcionado maior superfície específica de reação com o biogás, uma vez que ele tem maior quantidade de grãos finos. Não foi observada a saturação do material de óxido de ferro.

Segundo Arias (2010) o gás tratado com este material poderia ser utilizado para aquecimento de caldeiras porque a concentração de H_2S máxima que este tipo de equipamento admite é de 1000 ppm.

5.4.2 Material Tipo III (vazão de 0,2 m³/h com alimentação contínua)

Na Tabela 25 mostram-se os dados registrados no transcurso do experimento utilizando o material de óxido de ferro Tipo III.

Tabela 25: Dados que foram registrados e calculados com o material (Material tipo III - 2º Experimento).

Material de Óxido de ferro	Peso Fe ₂ O ₃ (Kg)	Vazão média (m ³ /h)	Tempo de residência (Seg)	Concentração média de entrada do H ₂ S (ppm)	Concentração média de saída do H ₂ S (ppm)	Porcentagem de remoção do H ₂ S	Temperatura média °C	Saturação prevista (dias)	Eficiência de Remoção do H ₂ S (g)	Tempo trabalhado
Tipo III	7,3	0,2	76	1680	0,3	99,9	29,3	57,8	88,3	8 dias alimentação contínua

Na Tabela 25 mostram-se os dados registrados no experimento, ou seja: a vazão média do biogás, que foi de 0,2 m³/h e a temperatura média registrada no biogás, que foi de 29,3 °C, além de outros dados. As fórmulas utilizadas para calcular a saturação prevista do material, remoção retida do H₂S e tempo de residência, podem ser observados no Apêndice F. As concentrações médias registradas de metano, dióxido de carbono, oxigênio e H₂S, no transcurso do experimento, podem ser observados no Apêndice D1. Observa-se que as concentrações de CH₄ e O₂ são utilizadas para identificar possíveis vazamentos no piloto.

Na Figura 39 mostram-se as concentrações registradas de metano, oxigênio na entrada do piloto.

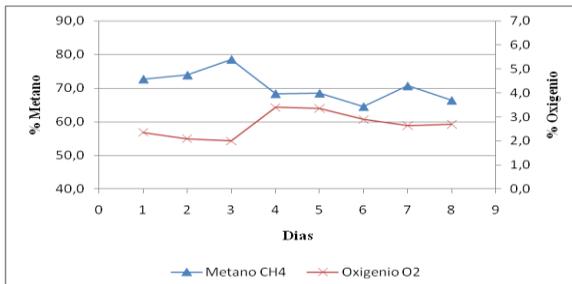


Figura 39: Comportamento do metano e do oxigênio na entrada do piloto (Material tipo III - 2º Experimento).

Na Figura 39 observa-se que as concentrações de oxigênio ficam em torno de 2% a 3% o que mostra que o biogás não está sendo diluído. Pode-se constatar no comportamento do metano que sua proporção fica em torno de 70% no transcurso dos 8 dias registrados.

Neste experimento ocorreu alimentação contínua do biogás. A avaliação da remoção de H_2S foi realizada durante 8 dias, com 5 medições por dia em cada compartimento.

Na Figura 40 mostram-se as concentrações instantâneas e média, de H_2S , registradas na entrada do piloto.

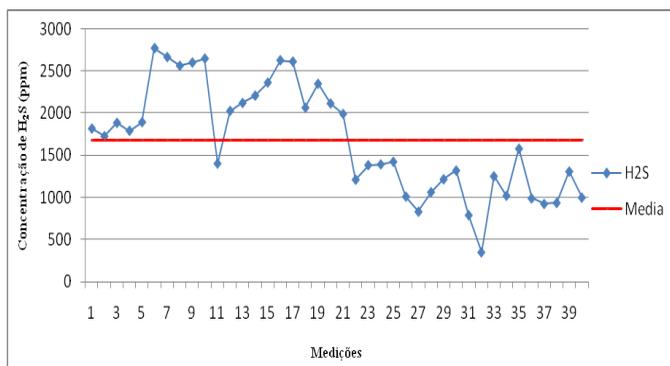


Figura 40: Concentrações de H_2S registradas no biogás na entrada do piloto (Material tipo III - 2º Experimento).

Na Figura 40 apresentam-se as 40 medições realizadas (5 medições por dia no transcurso de 8 dias). Observa-se que a concentração média foi de 1680 ppm de H_2S .

Na Tabela 26 mostram-se as concentrações de H_2S média, mínima e máxima, e o desvio padrão por dia na entrada do piloto no transcurso dos 8 dias.

Tabela 26: Resultado das concentrações de H_2S na entrada do piloto.

Dia	Média H_2S	Mínima H_2S	Max H_2S	DP H_2S
1	1821,4	1725,0	1892,0	69,3
2	2647,2	2560,0	2769,0	79,2
3	2022,6	1401,0	2361,0	368,8
4	2351,6	2063,0	2625,0	265,4
5	1479,8	1211,0	1990,0	297,0
6	1087,6	831,0	1319,0	188,6
7	997,6	350,0	1578,0	464,6
8	1030,4	923,0	1307,0	158,0

Na Figura 41 é apresentado um gráfico box plot, referente às concentrações de H_2S na entrada do piloto.

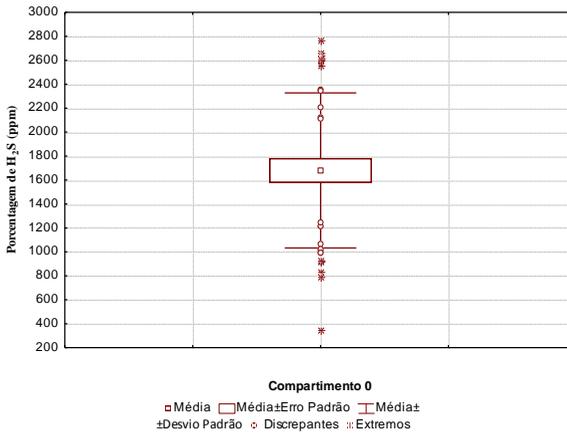


Figura 41: Gráfico box plot das concentrações de H_2S na entrada do piloto (Material tipo III - 2º Experimento).

Analisando a Figura 41 observa-se que no transcurso dos 7 dias analisados, os dados de concentração de H_2S variaram bastante, tendo uma concentração máxima de 2769 ppm e a mínima de 350 ppm. Na Figura 41 observam-se “*out-liers*”, ou seja, valores que se distanciam dos demais.

Os resultados alcançados na remoção do H_2S são mostrados nas figuras 42, 43 e 44.

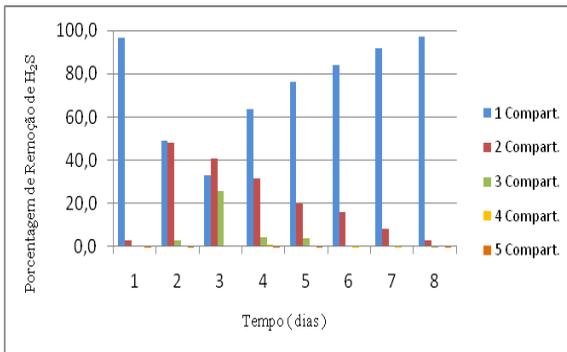


Figura 42: Porcentagem de remoção em cada um dos compartimentos (Material tipo III - 2º Experimento).

Na Figura 42, no gráfico de barras, mostra-se a porcentagem de remoção realizada do H_2S , em cada compartimento. Pode-se observar uma máxima remoção de 97,4 % no primeiro compartimento, no primeiro dia, e uma mínima de 2,1 % no terceiro dia, no quinto compartimento. O material de óxido de ferro não mostrou indícios de começar a saturar, sendo que a remoção não se manteve constante no transcurso dos 8 dias. Observa-se também que com este material a remoção no primeiro compartimento é maior, sendo que a medida que o biogás vai passando pelos compartimentos superiores vai diminuindo a eficiência de remoção do H_2S . Aparentemente, nestas condições de operação, o material mostra ser efetivo para remover concentrações altas de H_2S , sendo que depois vai diminuindo a remoção de H_2S nos compartimentos superiores, à medida que as concentrações vão diminuindo. A porcentagem de remoção calculada para cada compartimento pode ser observados no Apêndice D2.

Os tempos de residência calculados nos experimentos foram diferentes. No caso do (Material tipo III - 2º Experimento), atingiu-se a melhor eficiência, com um tempo de residência de 76 segundos. Neste caso, a vazão de biogás foi de $0,2 \text{ m}^3/\text{h}$, tendo uma concentração de entrada de H_2S de 1680 ppm, chegando-se a atingir uma remoção de 99,9%. No caso dos materiais Tipo I, e Tipo II dois alcançou-se tempos de residência menores, não se chegando a atingir porcentagens de remoção melhores. O tempo de residência é um fator importante, mas dependera também do tipo de material utilizado. Truong (2005) trabalhou com uma vazão de $0,02 \text{ m}^3/\text{h}$, com um tempo de residência de 60 segundos e com uma concentração na entrada de 10.000 ppm de H_2S , chegando a atingir uma eficiência de remoção de 98%. No trabalho de Truong (2005) o tempo de contato foi mais alto, tendo também concentrações de H_2S mais elevadas, quando comparadas com os dados com da pesquisa aqui proposta.

Nesta pesquisa, utilizou-se uma tubulação com um diâmetro de 7,5 cm, composta por 5 compartimentos. Cada compartimento possui uma altura de 30 cm. Portanto, a altura total do piloto foi de 1,50 m. O material de óxido de ferro introduzido em cada compartimento foi de 18 cm para todos os casos. A concentração média de H_2S na entrada do piloto, no caso do material Tipo III, no segundo experimento, foi de 1680 ppm chegando a uma eficiência de remoção de 99%. Comparativamente, no trabalho de Truong (2005) utilizou-se um diâmetro de 6,35 cm na tubulação, e a altura do material utilizado para a

remoção do H_2S foi de 10,5 m, a concentração de H_2S na entrada foi de 10.000 ppm, chegando a uma eficiência de remoção de 98%.

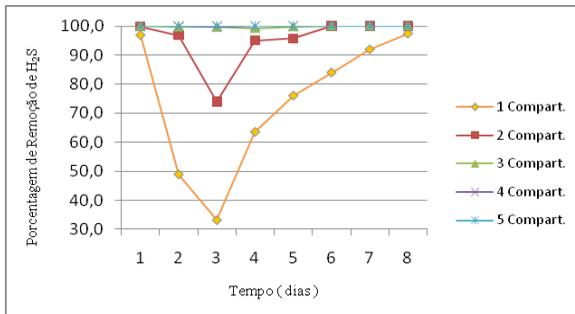


Figura 43: Porcentagem de remoção acumulada em cada um dos compartimentos (Material tipo III - 2º Experimento).

A Figura 43 representa a remoção acumulada em cada compartimento, ou seja, no caso do compartimento 2, está sendo somada com a remoção feita no compartimento 1. No caso do compartimento 3, somam-se a remoção dos compartimentos 1 e 2, e assim, sucessivamente. A eficiência máxima acumulada de H_2S que chegou-se a atingir com este material foi de 99%. As baixas eficiências de remoção que se observam nos dias 2, 3 e 4, no primeiro compartimento, pode ser devido a que nestes três dias se teve concentrações acima de 2000 ppm na entrada do piloto, sendo que nos outros dias tinha concentrações mais baixas na entrada. Esta hipótese seria uma limitação para trabalhar com este material com concentrações acima de 2000 ppm. As porcentagens de remoções acumuladas, calculadas em cada compartimento, podem ser observadas no Apêndice D3.

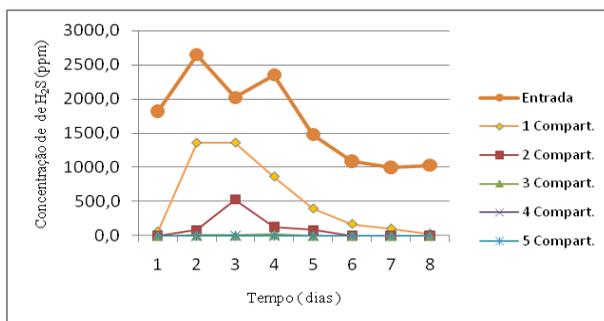


Figura 44: Concentrações de H_2S , em ppm, em cada um dos compartimentos (Material tipo III - 2º Experimento)

Na Figura 44 mostram-se as concentrações registradas de H_2S , em ppm, em cada compartimento, no transcurso dos 8 dias em que ocorreram medidas. A linha laranja representa as concentrações de H_2S na entrada do piloto. A linha amarela representa as concentrações de H_2S , em ppm, na saída do compartimento 1, após redução. Da mesma forma, as outras linhas representam cada um dos compartimentos, mostrando-se assim a evolução que teve a remoção de H_2S em cada um deles.

A remoção com este material foi satisfatória chegando a atingir concentrações de até 1,5 ppm de H_2S , tendo uma concentração média na entrada de 1680 ppm. Destaca-se que nas condições de operação trabalhadas não mostram-se indícios de saturação do material, o que possibilita trabalhar com vazões mais altas de biogás.

Segundo Arias (2010) o biogás tratado com este material pode chegar a ser utilizado para células a combustível tipo MCFC sendo que se obteve concentração de H_2S menores a 10 ppm.

O tempo de residência médio calculado, no qual o biogás passa pelos 5 compartimentos, é de 76 segundos.

5.4.3 Material Tipo III (vazão de 1,5 m³/h com alimentação contínua)

Na Tabela 27 mostram-se os dados registrados no transcurso do experimento utilizando o material de óxido de ferro Tipo III, com vazão de 1,5 m³/h e alimentação contínua.

Tabela 27: Dados que foram registrados e calculados com o material (Material tipo III - 3º Experimento).

Material de Óxido de ferro	Peso Fe_2O_3 (Kg)	Vazão média (m^3/h)	Tempo de residência (Seg)	Concentração média de entrada do H_2S (ppm)	Concentração média de saída do H_2S (ppm)	Porcentagem de remoção do H_2S	Temperatura média $^{\circ}C$	Saturação prevista (dias)	Eficiência de Remoção do H_2S (g)	Tempo trabalhado
Tipo III	5,8	1,5	8	1881	0,2	99,9	29,2	39,8	6420,8	7 dias alimentação contínua

Na Tabela 27 mostram-se os dados registrados no experimento, ou seja: a vazão média do biogás, que foi de $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ e a temperatura média registrada no biogás, que foi de $29,2 \text{ }^\circ\text{C}$, além de outros dados. As fórmulas utilizadas para calcular a saturação prevista do material, remoção retida do H_2S e tempo de residência, podem ser observadas no Apêndice F. As concentrações médias registradas de metano, dióxido de carbono, oxigênio e H_2S , no transcurso do experimento podem ser observadas no Apêndice E1. Neste experimento ocorreu alimentação contínua do biogás.

As análises foram realizadas durante 8 dias, mas levou-se em conta 7 dias, devido a ter acontecido um problema de diluição do biogás no piloto. Outro problema de diluição ocorreu no compartimento 3 no transcurso dos 8 dias. Mais um problema de diluição que ocorreu foi no quinto compartimento, também no transcurso dos 8 dias, pelo qual os dados não foram tomados em conta. Todos os problemas de diluição expostos foram identificados pelo aumento de oxigênio do biogás no piloto. O aumento de oxigênio faz que os outros elementos do biogás diminuam suas concentrações.

Em este experimento mesmo tendo vários problemas de diluição os resultados serão apresentados de forma normal para mostrar a metodologia utilizada para identificar os vazamentos e ou diluição que pode chegar a ter o biogás no transcurso do experimento. Pelo fato de ter havido tantos problemas de diluição os resultados não serão tomados em conta, como resultados positivos na pesquisa.

As figuras 45 e 46 apresentam as concentrações registradas de metano, oxigênio e H_2S , na entrada do piloto. Observou-se um aumento de oxigênio na entrada do piloto no oitavo dia do experimento. Nos compartimentos superiores acontece a mesma diluição, ou seja, o aumento de oxigênio. Provavelmente, o problema possa ter sido causado pela conexão da bomba com a mangueira pelo fato de estar ligada no transcurso dos 8 dias contínuos.

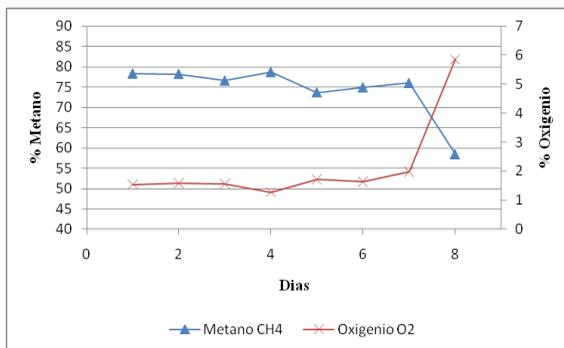


Figura 45: Diluição do metano pela presença do Oxigênio na entrada do piloto (Material tipo III - 3º Experimento).

Mostra-se na Figura 45 que as medições de metano realizadas no transcurso de 7 dias foram normais, mas no oitavo dia aconteceu uma diluição do gás, o que fez que o metano baixe sua concentração em mais de 50 %. A diluição é evidenciada pelo aumento do teor de oxigênio, de aproximadamente 2% para aproximadamente 6 %.

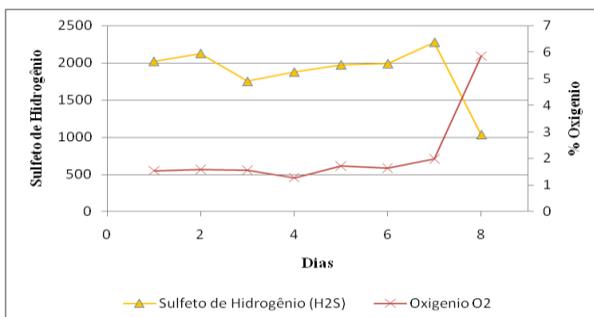


Figura 46: Diluição de H₂S pela presença do oxigênio na entrada do piloto (Material tipo III - 3º Experimento).

A Figura 46 apresenta o mesmo caso da diluição, mas agora relacionando o teor de oxigênio com o teor de H₂S. Pode-se observar a diluição do H₂S com o aumento do teor de oxigênio. O H₂S baixou de 2278 ppm até 1032,4 ppm, e o oxigênio aumentou de 2% até 6%. Lembrando que outro dos métodos para remoção do H₂S é a introdução de oxigênio no biogás.

Na Figura 47 apresentam-se as concentrações de H₂S e a concentração média de H₂S registrada na entrada do piloto.

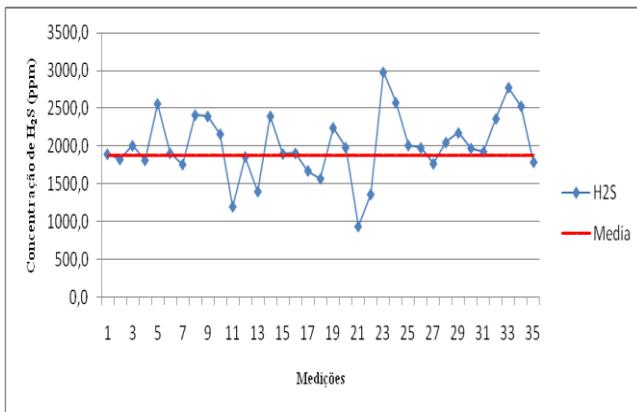


Figura 47: Concentrações de H₂S registradas no biogás na entrada do piloto (Material tipo III - 3º Experimento).

A Figura 47 apresenta as 35 medições, sendo 5 medições por dia no transcurso de 7 dias. Observa-se que, a concentração média de H₂S registrada foi de 1881 ppm. As concentrações de H₂S variam no transcurso do dia.

Na Tabela 28 mostram-se as concentrações média, mínima e máxima, e o desvio padrão de H₂S, por dia, na entrada do piloto, no transcurso dos 7 dias.

Tabela 28: Resultado das concentrações de H₂S na entrada do piloto.

Dia	Média H₂S	Mínima H₂S	Max H₂S	DP H₂S
1	2021,2	1815,0	2563,0	312,4
2	2127,0	1758,0	2413,0	291,5
3	1751,2	1200,0	2398,0	468,7
4	1875,8	1570,0	2245,0	266,0
5	1973,6	936,0	2981,0	841,5
6	1989,2	1769,0	2177,0	148,2
7	2278,0	1789,0	2778,0	413,5

Na Figura 48 são apresentados gráficos box plot, referentes as concentrações de H₂S na entrada do piloto.

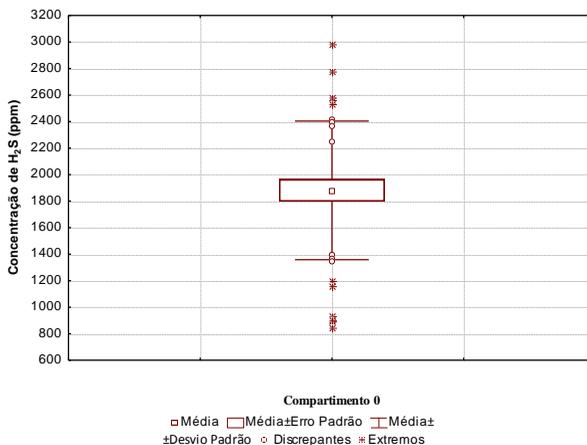


Figura 48: Gráfico box plot das concentrações de H₂S na entrada do piloto (Material tipo III - 3º Experimento).

Pode-se observar na Figura 48 que ao longo dos 7 dias analisados os dados de concentração de H₂S variaram no transcurso do dia, tendo uma concentração máxima de 2981 ppm e a mínima de 936 ppm. Observam-se “*out-liers*”, ou seja, valores que se distanciam dos demais.

Os resultados alcançados na remoção de H₂S são mostrados nas figuras 49, 50 e 51.

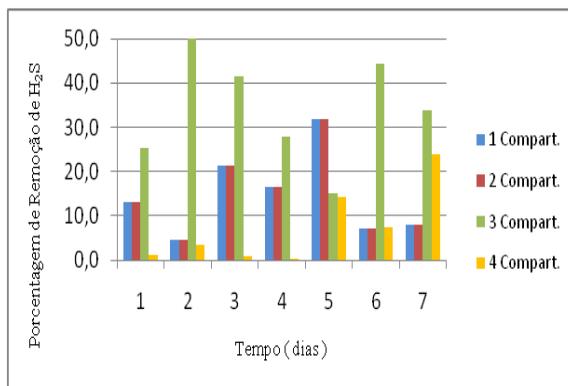


Figura 49: Porcentagem de remoção em cada um dos compartimentos (Material tipo III - 3º Experimento).

A Figura 49, no gráfico de barras, mostra-se a porcentagem de remoção registrada de H₂S em cada compartimento durante os 7 dias. Pode-se observar que no terceiro compartimento nos 7 dias tem uma

porcentagem de remoção maior. No compartimento 3 houve um provável problema de vedação na válvula onde se faz a conexão com a mangueira do aparelho que é utilizado para realizar as medições. Observou-se um aumento do teor de oxigênio. Lembrando que um método para remoção do H_2S é a adição de ar/oxigênio no biogás descrito em métodos de remoção de H_2S no item 3.4. Isso explica o aumento da porcentagem de remoção no compartimento 3. Este aumento de oxigênio pode-se contatar no Apêndice E1.

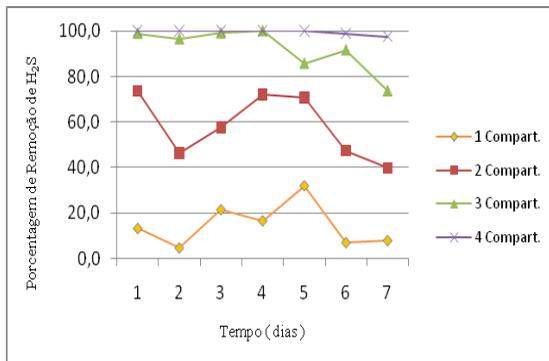


Figura 50: Porcentagem de remoção acumulada em cada um dos compartimentos (Material tipo III - 3º Experimento).

A Figura 50 representa a remoção acumulada em cada compartimento, ou seja, no caso do compartimento 2, está sendo somada com a remoção feita no compartimento 1. No caso do compartimento 3, soma-se a remoção dos compartimentos 1 e 2, e assim, sucessivamente. A eficiência máxima de H_2S que chegou-se a atingir com este material foi de 99%, já no compartimento 4. Chegou-se a atingir essa porcentagem de remoção por ter acontecido a diluição no terceiro compartimento. A porcentagem de remoção acumulada calculada em cada compartimento pode-se observar no Apêndice E3.

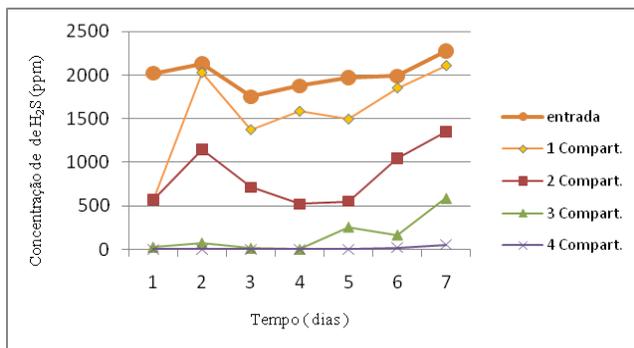


Figura 51: Concentrações de H_2S , em ppm, em cada um dos compartimentos (Material tipo III - 3º Experimento).

Na Figura 51 mostram-se as concentrações registradas de H_2S , em ppm, em cada compartimento, no transcurso dos 8 dias em que ocorreram medidas. A linha laranja representa as concentrações de H_2S na entrada do piloto. A linha amarela representa as concentrações de H_2S , em ppm, na saída do compartimento 1, após redução. Da mesma forma, as outras linhas representam cada um dos compartimentos, mostrando-se assim a evolução que teve a remoção de H_2S em cada um deles. Chegou-se a atingir concentrações de até 0,1 ppm de H_2S nos primeiros 5 dias, de 21ppm no sexto dia e 54 ppm no sétimo dia. Chegou-se a atingir essas concentrações por ter acontecido a diluição no terceiro compartimento no transcurso dos 7 dias do experimento. Lembrando que um método para remoção do H_2S é a adição de ar/oxigênio no biogás descrito em métodos de remoção de H_2S no item 3.4.

Para chegar ao ponto de saturação do material de óxido de ferro utilizado neste experimento teria-se que trabalhar com vazões maiores.

Segundo Pergher (2006) teoricamente 1 kg de óxido de ferro pode remover 0,64 kg de H_2S . Tomando em conta os dados obtidos no caso do material (Tipo III – 3º Experimento), ou seja, utilizando 5,83 kg de óxido de ferro, que seria a soma dos quatro compartimentos, o material chegaria a saturar em 39,8 dias. As fórmulas utilizadas para obter em quantos dias o material pode saturar se encontram no Apêndice F. Com os dados obtidos obteve-se uma curva de saturação simulada - ver Figura 52.

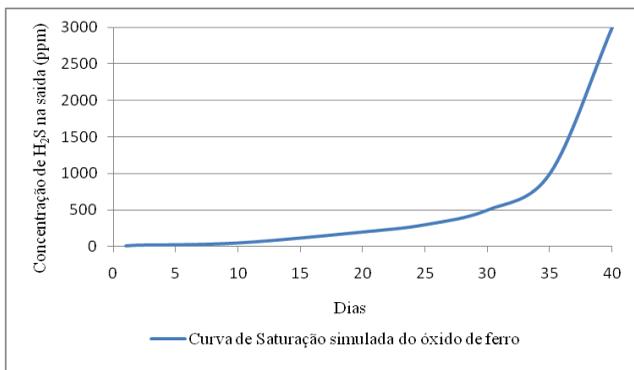


Figura 52: Curva de saturação simulada do óxido de ferro.

Na Figura 52 representa uma curva de saturação simulada. Simulada porque não se tem a certeza em quanto tempo começaria a saturar o material. A curva representa as concentrações de H₂S na saída do piloto, onde no caso do Material tipo III - 3^o Experimento, se manteve as concentrações baixas de H₂S na saída do piloto, chegando a atingir uma concentração de até 2 ppm até o sétimo dia. Uma hipótese poderia ser que a partir do décimo dia, as concentrações de H₂S na saída poderiam começar a aumentar até igualar as concentrações de entrada e de saída, em um tempo de 40 dias, que seria o tempo previsto para saturar o material. O aumento da concentração de H₂S na saída seria um indicativo que o material já estaria começando a saturar.

A Figura 52 representa uma curva de saturação simulada para as condições operacionais deste experimento: uma concentração média de H₂S de 1881ppm; uma temperatura média do biogás de 29,2 °C; vazão média de 1,5 m³/h. Utilizou-se 5,86 Kg de óxido de ferro somando-se os 4 compartimentos. Realizando-se a remoção nestas condições o material chegaria a saturar em aproximadamente 40 dias.

Com base nos dados disponíveis da média de saturação fornecidos pelos resultados experimentais de Truong (2005), foi calculado que 1 g de óxido de ferro contém $1,984 \times 10^{21}$ sítios de adsorção disponíveis. A suposição é que, de acordo aos cálculos, cada molécula de H₂S tenha reagido utilizando um sítio de adsorção. A taxa de reação seria dada por uma equação não linear.

A Tabela 29 apresenta as condições de trabalho de cada experimento e resultados analíticos, como o peso do material de óxido de ferro, vazão, tempo de contato, temperatura, concentração de entrada,

concentração de saída, percentagem de remoção e a eficiência de remoção realizada no transcurso das análises.

Tabela 29: Resumo dos dados que foram registrados e calculados em cada tipo de material utilizado.

Material de Óxido de ferro	Peso Fe ₂ O ₃ (Kg)	Vazão média (m ³ /h)	Tempo de residência (Seg)	Concentração média de entrada do H ₂ S (ppm)	Concentração média de saída do H ₂ S (ppm)	Porcentagem de remoção do H ₂ S	Temperatura média °C	Saturação prevista (dias)	Eficiência de Remoção do H ₂ S (g)	Tempo trabalhado
Tipo I	6,6	0,6	24	3352	3075	8,3	26,6	64,2	2	12 horas
Tipo II	5,6	0,8	19	1896	1412	25,5	31	72,8	9	12 horas
Tipo III	7,3	0,2	76	1105	79	92,3	25,6	63,8	23	7 dias alimentação intermitente
	7,3	0,2	76	1680	0,3	99,9	29,3	57,8	88	8 dias alimentação contínua
	5,8	1,5	8	1881	0,2	99,9	29,2	39,8	6420	7 dias alimentação contínua

A eficiência de remoção que chegou-se a atingir com o material Tipo I foi de 8,3%, com uma concentração média de H₂S na entrada de 3352 ppm. No material Tipo II foi de 25,5%, com uma concentração média de H₂S na entrada de 1896. No material Tipo III - 1º experimento foi de 92,3%, com uma concentração média de H₂S na entrada de 1105 ppm. No material tipo III - 2º experimento foi de 99,9%, com uma concentração média de H₂S de 1680 ppm.

Os resultados obtidos do material Tipo III - 3º experimento, não estão sendo considerados como resultados positivos devido aos problemas achados no transcurso do experimento. Foram apresentados mais para poder observar como foram detectados os vazamentos e para mostrar a metodologia utilizada para detectar os vazamentos e ou as contaminações no biogás.

VI. CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos é possível concluir, especificamente, os seguintes pontos:

Este trabalho enfatiza a valorização do óxido de ferro granular como processo de remoção de H_2S do biogás. O método aqui apresentado apresenta-se eficaz para o tratamento de H_2S , sendo simples, fácil de operar e de reduzido custo.

Nas condições em que este trabalho foi realizado não foi possível verificar as perdas de carga que aconteceram em cada compartimento, o que seria um dado importante na pesquisa. As perdas de carga não foram registradas devido ao fato de ter-se trabalhado com vazões baixas, o que dificultou a leitura nos manômetros.

Este trabalho conseguiu mostrar também a eficiência de remoção de cada um dos materiais de óxido de ferro granular (Tipo I, Tipo II e Tipo III), com diferentes dados operacionais. A presente pesquisa conseguiu também determinar a melhor granulometria para o óxido de ferro granular para a remoção de H_2S .

A granulometria do óxido de ferro granular influencia no desempenho da coluna para a remoção de H_2S em biogás. Grãos maiores, como do Tipo I, não forneceram resultados favoráveis de remoção, pois a dimensão de grânulos maiores conduz a muitos espaços vazios na coluna e menor superfície específica para reação.

Demonstrou-se também nesta pesquisa, que utilizando-se o material de óxido de ferro granular Tipo III, com uma vazão de $0,2 \text{ m}^3/\text{h}$, e com uma faixa de concentração de H_2S entre (1000 ppm até 3000 ppm), conseguiu-se remover o H_2S de uma forma eficiente, atingindo uma eficiência de até 99% de remoção.

É possível concluir que, de acordo com as características do biogás tratado com o material Tipo III, as especificações técnicas do combustível para motores de combustão interna foram atendidas, visto que a concentração limite permitida é de 100 ppm de H_2S .

Concluiu-se também que é possível realizar a remoção do H_2S com óxido de ferro granular nas concentrações aqui trabalhadas, de até 3000 ppm de H_2S .

Neste trabalho também conseguiu-se mostrar a eficiência da metodologia utilizada para detectar vazamentos no experimento. Isto é importante uma vez que a manutenção da pureza do biogás é importante para manter as concentrações de metano existente no biogás.

VII. RECOMENDACÕES

Em relação ao presente trabalho podem ser feitas as seguintes recomendações:

Trabalhar com vazões maiores, comparando com as vazões utilizadas em este trabalho, para garantir as medições das perdas de carga, considerando que a pressão pode influenciar no processo de reação do H_2S no biogás.

Montar um piloto com equipamentos mais especiais, que impeçam vazamentos e que possam garantir a pureza do biogás.

Recomenda-se que com os dados proporcionados neste trabalho possa ser possível montar novos experimentos que testem vazões maiores, com o objetivo de chegar a saturar o material e saber o rendimento do mesmo.

Efetuar testes que atinjam a saturação do óxido de ferro para saber qual o tempo de vida útil do material, ou seja, quantas vezes o material de óxido de ferro granular pode ser regenerado para sua reutilização na remoção do H_2S .

Construir um piloto com duas colunas para não interromper a remoção de H_2S no biogás, ou seja, trabalhar de uma forma paralela, uma coluna removendo e a outra regenerando.

Levantar custos, na escala real, para ter uma idéia de quanto pode ser o investimento para se realizar a remoção de H_2S .

Realizar testes a escala maior para ter os dados em condições reais, para que possam ser aplicados em estações onde se tem produção de biogás.

Realizar mais medições nas análises devido a que tem varias fatores que vão variando que podem influenciar na remoção do H_2S como: a temperatura, umidade, e as concentrações de H_2S

Realizar uma melhor caracterização do oxido de ferro como: índice de vazios e análises químicos entre outros.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARIAS, J. **Remoción del sulfuro de hidrogeno. H₂S (g)/ácido sulfhídrico H₂S en el biogás.** ECAG. 6p. 2010.

ALVES, J.W.S. **Diagnóstico Técnico Institucional da Recuperação e Uso Energético do Biogás Gerado pela Digestão Anaeróbica de Resíduos.** Dissertação de Mestrado, PIPGE/USP. 2000.

ALVES, Rui. **Tratamento e Valorização de Dejetos da Suinocultura Através de Processos Anaeróbios – Operação e Avaliação de Diversos Reatores em Escala Real.** Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. 2007

ANEROUSIS, J. P. & S. K. WHITMAN . **"Iron Sponge: Still a Top Option for Sour Gas Sweetening."** Oil and Gas Journal February,1985. 18: 71-76.1985.

ADENE - Estudo elaborado pela Agência de Energia. **Estudo de viabilidade do tratamento centralizado de resíduos agro-pecuários no Concelho de Montemor-o-Novo.Amadora –Brasil.**164p.2003.

AD-NETT. **Anaerobic Digestion of Agro-Industrial Wastes:** Information Networks. Technical Summary on Gas Treatment. Netherlands, 2000. 31p.

BELLI F^o, P. **Stockage e odeurs des dejections animales, cas du lisier de porc.** 1995. 250 f. Tese de doutorado. Université de Rennes, France, 1995.

BEDUSCHI, L. C.; ORTOLANI A. F. & COAN, O. **Considerações gerais sobre a estação da UNESP de biogás automotivo a baixa pressão, in II encontro sobre biogás automotivo - Coletânea dos trabalhos apresentados, EMBRATER, Serviço de extensão rural, EMBRATER/UNESP, Jaboticabal.**1985

BIOENERGIA. **Manual sobre tecnologias, projecto e instalação.** (2004). Disponível na internet. (<http://www.greenpro.de/po/bioenergia.pdf>). Acesso em: 05/VI/2010.

CARDOSO FILHO, E. P. **Fatores que influenciam na digestão anaeróbia de efluentes líquidos.** CETESB, 2001.

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

CETÉS. **Química Orgânica. C-Electroquímica-Pilha Corrosão.**53p.2008.

COSTA, D. F. **Biomassa como fonte de energia, conversão e utilização.** (Monografia). Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

COSTA, D. F.. **Geração de energia elétrica a partir do biogás do tratamento de esgoto.** Universidade de São Paulo-USP. Programa de Interinidades de Pós-Graduação em energia. 194p. 2006

COELHO, S. T.; SILVA, O. C.; VARKULYA, A. Jr.; AVELLAR, L. H. N.; FERLING, F. F. **Estado da arte do biogás.** Relatório de acompanhamento. CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa. São Paulo, 2001.

CHERNICHARO, Carlos A de L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias,** vol 5: Reatores Anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte/MG.1997.

DE MELO LISBOA, H.; SCHIRMER, W. **Controle da Poluição atmosférica** ENS/UFSC, 2007. Unidade VII, 93p.

Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico. Sulfeto de Hidrogênio. Disponível na internet. [http://www.aga.com.br/International/Web/Lg/br/likelgbr.nsf/repositorybyyalias/pdf_msds_h/\\$file/Hydrogen%20Sulfide.pdf](http://www.aga.com.br/International/Web/Lg/br/likelgbr.nsf/repositorybyyalias/pdf_msds_h/$file/Hydrogen%20Sulfide.pdf). em: 10/VI/2010.

FERNANDEZ, E.; MONTALVO, S. **Métodos económicos y ecológicamente viables para purificar gases contaminantes.** Disponível na internet. (<http://www.cepis.org.pe/bvsaidis/caliaire/peru/cubpca004.pdf>). em: 10/VI/2010.

FIGUEIREDO, N. J. V. **Utilização do biogás de aterro sanitário para geração de energia elétrica e iluminação a gás** – estudo de caso. Trabalho de Graduação Interdisciplinar. Universidade Presbiteriana Mackenzie. Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica. São Paulo, 2007.

GABRIEL D.; HUUB H.; COX, J.; & MARC A. **Deshusses. Conversion of Full-Scale Wet Scrubbers to Biotrickling Filters for H₂S Control at Publicly Owned Treatment Works.** 2004.

HARASIMOWICZ, M.; ORLUK, G.; ZAKRZEWSKA-TRZNADEL; CHMIELEWSKI A.G. **Application of polyimide membranes for biogás purification and enrichment.** Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Dorodna 16, 03-195 Warsaw, Poland Faculty of Chemical and Process Engineering, Warsaw University of Technology, Waryńskiego 1, 00-645 Warsaw, Poland.2007.

HORIKAWA ,M.S.; F. ROSSI, M.L.; GIMENES, C.M.M.; COSTA & M.G.C. DA SILVA. **Chemical absorption of H₂S for biogás purification.** Brazilian Journal. of Chemical Engineering. Vol. 21, No. 03, pp. 415 - 422, July - September 2004.

HOBUSS, C.; VENZKE, d.; GOUVEIA, D.; GOBEL,L.; KROLOW, M.; DEVANTIER,P.; ALVES, R.; JACONDINO, V. **Ciclo do enxofre.** Universidade Federal de Pelotas Instituto de Química e Geociências Departamento de Química Analítica e Inorgânica. Disciplina de Química Ambiental II. Pelotas. 2007.

HUTTENHUIS, A.; AGRAWAL, J.; HOGENDOORN G.; VERSTEEG, G. **Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine.** Journal of Petroleum Science and Engineering 55 (2007) 122–134.2006.

IEA Bioenergy. **Biogas upgrading and utilisation**, International Energy Agency.2000.

IPCC. Climate Change. Houghton, J.T.,Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson. **The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. United Kingdom e New York, NY, USA, Cambridge University Press. 2001.

JIAN-GANG LU,; YOU-FEI ZHENG ,; DU-LIANG HE .**Selective absorption of H₂S from gas mixtures into aqueous solutions of blended amines of methyldiethanolamine and 2-tertiarybutylamino-2-ethoxyethanol in a packed column**. 2006.

KRICH, K.; AUGENSTEIN, D.; BATMALE, JP.; BENEMANN J.; RUTLEDGE B.; SALOUR, D.**Biomethane from Dairy Waste, A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California**, 282p,2005.

KOHL, A. & R. NEILSEN. **Gas Purification**. Golf Publishing Company, Houston,Texas: 1395 p.1997.

LIMA, Paulo Cesar Ribeiro. **Biogás da suinocultura**: Uma importante fonte de geração de energia. Consultoria Legislativa, Portugal, 2007.

LINS, E.; MACIEL, F.; JUCA, J.; BRITO, A.; ALVES, I. **Avaliação da insalubridade causada pelo biogás de um aterro de resíduos sólidos urbanos**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005.

LOPES, F. **Dessulfurização do gás natural utilizando sistemas micro emulsionados**. Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química Programa de Pós-Graduação em engenharia Química 104p.2003.

MALINA Jr. J. F; POHLAND, F.G. **Design of Anaerobic Processes for the treatment of industrial and Municipal Wastes**, Techtronic Publishing Inc. USA. Vol. 7, 214 p. 1992.

MAINIER, F. B.; SANDRES, G. C.; MAIOR TAVARES, S. S. **Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial.** 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica. Cuzco, Peru, 2007.

MAINIER F.& ROCHA A. H₂S: **Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre.** Anais: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, Junho, 2003.

MAINER, F.B. & MONTEIRO, E. D. **O Sulfureto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente.** II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. 2005.

MAAT, H.; HOGENDOORN, J.A.; VERSTEEG, G.F. **The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions.** Enschede, The Netherlands.2004.

MANDALA, B.P.; BANDYOPADHYAYB, S.S.**Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine.** Institute of Technology Guwahati, North Guwahati 781039, India. 2006.

MELEGARI, S.; PEREIRA, W.; NOGUEIRA, C.; SODI, P. **Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura.** Energ. Meio Rural. 2004.

METCALF & EDDY . Wastewater Engineering: **Treatment, Disposal and Reuse.** Inc 3th ed, 1334 p.1991.

MENDOÇA, P.; ANTUNES, J.; CABELEIRA H. **Biogás.** Faculdade de ciências universidade de Porto. 2003.

MUCHE, Helmut & ZIMMERMAN, Harald. “**Purification of biogás**”. A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien – GATE, pag 25,1985.

NAGL, Gary. **Controlling H₂S emissions.** Chemical Engineering, March, p.125. 1997.

NEVES, M. **Efeitos do H₂S nos seres humanos.** News.N^o 29.agosto.2p. 2008.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: A alternativa energética.** Editora Nobel, 1^a ed., 93p. São Paulo/SP.1986.

OLIVEIRA, M. V. C. & CARVALHO A. R. **Princípios Básicos do Saneamento do meio / 6 ta Ed.** – São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2005.

OLIVEIRA, P. **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos.**1993.

OLIVEIRA, A.; LAENDER, A.; SEGUNDO, G.; RAMIREZ, J.; MOREIRA, R. **Biogás.** Disponível na internet. (<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/gasosos/biogas/biogas.htm>). Acesso em: 05/VI/2010.

OSHA. Occupational Safety and Health Administration Hazardous Pollutants List.U.S. Department of Labor, Washington, Ottengraf, S. P. P. (1986). **Exhaust Gas Purification. Chapter** in Biotechnolog. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany: 425-452.2002.

PECORA, V., **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP** – Estudo de Caso (Dissertação de Mestrado). Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo. 2006.

PERGHER G. D.; **Purificação de biogás.** Anais da Reunião Técnica sobre biodigestores para tratamento de dejetos suínos de biogás. Coord. Airton Kunz e Paulo A. V. de Oliveira. Concórdia: Embrapa Suínos e Abes, 2006.

PHAM-HUU C.; C. ESTOURNES, B.; HEINRICH, C.; CROUZET & M.J. LEDOUX. **High Temperature Removal of H₂S over Iron Oxide Supported on Sic Sorbent.** Colloque C1, Supplement au Journal de Physique I11 de mars 1997.

QUEVEDO, H. **Sustentabilidade energética e ambiental do sítio ecológico falkoski.** (2008). Disponível na internet. (<http://www.sitioecologicofalkoski.com/paginas/falkoski.pdf>). Acesso em: 05/VI/2010.

REVELL, C. Dear Mr. **Iron Sponge Plant Operator.** Connelly-GPM, Inc., Chicago, IL: 9 p.1997.

SALOMON, K. R. **Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade, Itajubá,** 219 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.2007.

SHIVANAHALLI K RAJESH & NAVADOL LAOSIRIPOJANA. **Comparative study of desulphurization of Natural gas and biogas by using activated carbon & ZnO for SOFC Fuel Cell application.** King Mongkut's University of Technology Thonburi. 2002.

SCHWEIGKOFER, M.; NIESSNER, R. **Removal of siloxanes in biogases.** Institute of Hydrochemistry, Technical University Munich, Marchioninstrasse 17, D-81377 Munich, Germany.2000.

SANTOS T.M.; JÚNIOR J.; DA SILVA F. **Avaliação do desempenho de um aquecedor para aves adaptado para utilizar biogás como combustível.** Eng. Agríc. vol.27 no.3 Jaboticabal Sept.\Dec. 2007.

TOLMASQUIM, M. T. **Fontes Renováveis de Energia no Brasil** Editora Interciência, 515 p., Rio de Janeiro, 2003.

TRUONG, N. & ABATZOGLOU. **A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector.** Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Université de Sherbrooke, 2500 boul. Université, Sherbrooke, QC, Canada J1K 2R1.2005

VAN HAANDEL, Adrianus C. & LETTINGA, Gatze. **Tratamento Anaeróbico de Esgotos - Um Manual para Regiões de Clima Quente.** Campina Grande/PB. 1994.

VETTER, R. L., D.J.FRIEDERICK. **Full Scale Anaerobic Digester and Waste Management System for a 300 Cow Dairy.** Proceedings of the Sixth International Symposium on Agriculture and Food Processing Wastes, ASAE, Chicago, IL: 236249.1990.

YANG, R. T. **Gas Separation by Adsorption Processes.** Stoneham, MA, Butterworth Publishers: 352 p.1987.

ZACHOW, C. **Biogás.** UNIJUI – Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. 2000.

ZHANG J. & TONG Z. **Study on Catalytic Wet Oxidation of H₂S into Sulfur on Fe/Cu Catalyst.** University, Xiangtan 411105, China. 2005.

ZICARI, S. M.. **Removal of hydrogen sulfide from biogás using cow-manure compost,** Faculty of the Graduate School of Cornell University, 2003.

ZCHNER, D.; ALBERNAZ, F.; JUNKES J. **Estudo quantitativo e qualitativo de biogás gerado pelo tratamento de Esgotos em reator tipo UASB.** Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela A1. Dados registrados nos cinco compartimentos no transcurso das 12 horas com o material Tipo I (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de 0,6 m³/h.

Hora	Compartimento 0				Compartimento 1				Compartimento 2			
	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm
0	83,2	7,3	2,3	3624,0	83,2	7,4	2,3	3603,0	83,2	7,4	2,6	3540,0
3	82,9	8,3	3,4	3553,0	82,7	8,3	2,5	3520,0	82,4	8,2	2,5	3500,0
6	80,6	7,7	3,4	3624,0	81,6	7,8	3,1	3591,0	81,9	7,8	2,4	3473,0
9	82,1	7,7	3,0	3870,0	82,2	7,7	3,0	3838,0	82,1	7,7	3,1	3788,0
12	71,7	5,3	2,5	2089,0	66,6	5,6	3,4	2076,0	77,5	6,4	3,1	2032,0

Hora	Compartimento 3				Compartimento 4				Compartimento 5			
	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm
0	82,7	7,3	3,1	3454,0	83,0	7,3	2,7	3342,0	82,5	7,3	3,2	3303,0
3	81,8	8,2	2,6	3464,0	81,5	8,2	2,5	3396,0	82,1	8,2	3,4	3376,0
6	81,1	7,7	2,9	3342,0	81,5	7,8	3,2	3227,0	81,5	7,8	2,9	3119,0
9	82,1	7,7	3,0	3635,0	81,8	7,6	3,1	3581,0	82,6	7,7	3,0	3579,0
12	78,8	6,4	3,1	2020,0	78,3	6,4	3,0	2030,0	78,3	6,3	3,1	2000,0

Tabela A2. Porcentagem de remoção em cada um dos compartimentos no transcurso das 12 horas com o material Tipo I (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$.

Hora	% Remoção de H ₂ S 1	% Remoção de H ₂ S 2	% Remoção de H ₂ S 3	% Remoção de H ₂ S 4	% Remoção de H ₂ S 5
0	0,6	1,7	3,0	4,8	4,0
3	0,9	0,6	1,9	2,5	2,5
6	0,9	3,3	4,5	6,4	7,5
9	0,8	1,3	4,8	2,7	4,8
12	0,6	2,1	1,2	1,6	2,6

Tabela A3. Porcentagem de remoção acumulada em cada um dos compartimentos no transcurso das 12 horas com o material Tipo I (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$.

Hora	% Remoção de H ₂ S 1	% Remoção de H ₂ S 2	% Remoção de H ₂ S 3	% Remoção de H ₂ S 4	% Remoção de H ₂ S 5
0	0,6	2,3	5,3	10,1	14,1
3	0,9	1,5	3,4	5,9	8,4
6	0,9	4,2	8,7	15,1	22,6
9	0,8	2,1	6,9	9,6	14,4
12	0,6	2,7	3,9	5,6	8,2

APÊNDICE B

Tabela B1. Dados registrados nos cinco compartimentos no transcurso das 12 horas com o material Tipo II (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de 0,8 m³/h.

Hora	Compartimento 0				Compartimento 1				Compartimento 2			
	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm
0	68,4	7,8	2,9	1705,0	74,9	8,5	2,4	1619,0	78,6	8,9	1,7	1404,0
3	81,2	9,2	1,1	1856,0	80,0	9,2	1,3	1774,0	77,2	8,9	1,8	1642,0
6	82,5	9,4	0,5	1624,0	82,7	9,4	0,4	1573,0	82,5	9,4	0,4	1534,0
9	82,4	9,2	0,6	2093,0	83,0	9,3	0,3	2084,0	83,0	9,3	0,2	2045,0
12	81,4	9,1	0,8	2200,0	83,0	9,3	0,3	2208,0	82,8	9,3	0,2	2202,0

Hora	Compartimento 3				Compartimento 4				Compartimento 5			
	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm
0	79,2	8,9	1,6	1084,0	80,7	9,0	1,3	770,0	82,0	9,2	0,9	578,0
3	79,2	9,0	1,3	1575,0	78,7	9,0	1,5	1462,0	76,0	8,7	2,0	1324,0
6	83,1	9,4	0,3	1489,0	82,5	9,4	0,3	1408,0	81,8	9,3	0,5	1331,0
9	83,1	9,3	0,2	1997,0	82,9	9,3	0,2	1947,0	83,1	9,3	0,1	1907,0
12	83,4	9,4	0,2	2190,0	83,5	9,4	0,1	2182,0	83,4	9,3	0,1	2080,0

Tabela B2. Porcentagem de remoção em cada um dos compartimentos no transcurso das 12 horas com o material Tipo II (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$.

Hora	% Remoção de H_2S 1	% Remoção de H_2S 2	% Remoção de H_2S 3	% Remoção de H_2S 4	% Remoção de H_2S 5
0	5,0	12,6	18,8	18,4	11,3
3	4,4	7,1	3,6	6,1	7,4
6	3,1	2,4	2,8	5,0	4,7
9	0,4	1,9	2,3	2,4	1,9
12	0,0	0,0	0,5	0,4	4,6

Tabela B3. Porcentagem de remoção acumulada em cada um dos compartimentos no transcurso das 12 horas com o material Tipo II (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$.

Hora	% Remoção de H_2S 1	% Remoção de H_2S 2	% Remoção de H_2S 3	% Remoção de H_2S 4	% Remoção de H_2S 5
0	5,0	17,7	36,4	54,8	66,1
3	4,4	11,5	15,1	21,2	28,7
6	3,1	5,5	8,3	13,3	18,0
9	0,4	2,3	4,6	7,0	8,9
12	0	0,0	0,5	0,8	5,5

APÊNDICE C

Tabela C1. Médias dos dados registrados nos cinco compartimentos no transcurso dos 7 dias, com o material Tipo III (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de 0,2 m³/h (alimentação do gás intermitente).

Dia	Compartimento 0				Compartimento 1				Compartimento 2			
	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm
1	82,5	8,5	2,1	1748,2	82,6	8,5	3,1	1365,0	82,6	8,5	2,8	1011,2
2	83,3	8,4	3,0	1013,2	83,4	8,4	3,0	734,2	83,3	8,4	2,4	490,2
3	82,6	8,9	2,7	755,3	82,4	8,9	2,8	396,7	82,2	8,9	2,8	213,0
4	80,0	9,2	2,5	842,0	79,9	9,2	2,6	616,7	80,2	9,2	2,3	461,0
5	79,7	9,2	2,5	968,0	79,8	9,2	3,1	809,0	79,7	9,2	2,5	556,0
6	79,9	9,4	2,4	1037,7	80,0	9,4	3,0	767,0	80,1	9,4	2,9	539,3
7	78,5	9,3	3,0	1002,0	78,5	9,2	2,7	653,3	79,3	9,2	3,0	391,7

Dia	Compartimento 3				Compartimento 4				Compartimento 5			
	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	O ₂	H ₂ S ppm
1	83,0	8,5	2,4	738,2	82,5	8,5	2,0	492,0	82,3	8,5	2,1	208,3
2	83,3	8,4	2,0	285,4	83,4	8,4	2,9	148,4	82,0	8,3	2,7	25,9
3	82,0	8,8	2,9	109,7	81,8	8,8	3,1	20,4	80,5	8,7	2,5	2,6
4	80,3	9,1	2,4	329,0	79,7	9,2	2,3	240,0	78,8	9,0	2,6	76,3
5	79,5	9,2	2,5	369,7	79,5	9,2	2,0	290,3	79,1	9,1	2,4	143,6
6	80,2	9,4	2,0	381,7	80,3	9,4	2,3	230,3	79,5	9,3	2,6	83,3
7	78,4	9,2	2,6	204,1	78,1	9,2	2,5	71,0	78,5	9,1	2,0	13,6

Tabela C2. Porcentagem de remoção média registrados em cada um dos compartimentos no transcurso dos 7 dias, com o material Tipo III (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de 0,2 m³/h (alimentação do gás intermitente).

Dia	% Remoção de H ₂ S 1	% Remoção de H ₂ S 2	% Remoção de H ₂ S 3	% Remoção de H ₂ S 4	% Remoção de H ₂ S 5
1	21,9	20,2	15,6	14,1	12,9
2	27,5	24,1	20,2	13,5	11,1
3	47,5	24,3	13,7	11,8	2,1
4	26,8	18,5	15,7	10,6	16,1
5	16,4	26,1	19,2	8,2	12,2
6	26,1	21,9	15,2	14,6	11,3
7	34,8	26,1	18,7	13,3	5,0

Tabela C3. Porcentagem média da remoção acumulada registrados nos cinco compartimentos no transcurso dos 7 dias, com o material Tipo III (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de 0,2 m³/h (alimentação do gás intermitente).

Dia	% Remoção de H ₂ S 1	% Remoção de H ₂ S 2	% Remoção de H ₂ S 3	% Remoção de H ₂ S 4	% Remoção de H ₂ S 5
1	21,9	42,2	57,8	71,9	84,7
2	27,5	51,6	71,8	85,4	96,5
3	47,5	71,8	85,5	97,3	99,4
4	26,8	45,2	60,9	71,5	87,6
5	16,4	42,6	61,8	70,0	82,2
6	26,1	48,0	63,2	77,8	89,1
7	34,8	60,9	79,6	92,9	97,9

APÊNDICE D

Tabela D1. Médias dos dados registrados nos cinco compartimentos no transcurso dos 8 dias, com o material Tipo III (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de 0,2 m³/h (alimentação do gás contínuo).

Dia	Compartimento 0				Compartimento 1				Compartimento 2			
	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm
1	72,7	9,6	2,4	1821,4	70,4	9,3	2,8	57,7	65,4	8,7	2,9	3,5
2	73,9	9,2	2,1	2647,2	74,2	9,2	2,0	1356,4	71,4	8,9	2,6	85,0
3	78,6	9,7	2,0	2022,6	78,8	9,8	1,0	1358,2	78,8	9,7	1,0	530,4
4	68,4	7,5	3,4	2351,6	68,9	7,6	3,2	862,2	66,4	7,3	2,8	127,5
5	68,5	7,8	3,4	1479,8	68,2	7,8	3,1	394,6	65,6	7,5	3,0	84,7
6	64,6	8,1	2,9	1087,6	65,4	8,2	3,3	168,7	62,9	7,9	3,1	0,1
7	70,7	9,0	2,6	997,6	69,7	8,9	2,6	100,9	68,7	8,6	3,1	0,1
8	66,4	6,4	2,7	1030,4	55,1	5,9	3,3	27,4	56,0	5,5	3,2	0,0

Día	Compartimento 3				Compartimento 4				Compartimento 5			
	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm
1	51,5	6,9	3,6	1,1	43,3	6,0	3,6	0,9	21,6	3,3	3,2	0,5
2	68,5	8,7	3,3	7,2	66,6	8,6	3,7	1,1	45,5	6,5	3,4	1,5
3	73,6	9,2	2,1	8,2	71,0	9,0	2,7	3,1	61,1	7,0	3,2	0,4
4	63,8	7,1	3,5	20,5	55,2	6,3	3,5	0,0	61,2	5,0	3,2	0,0
5	63,2	7,3	3,4	5,0	62,0	6,2	3,3	0,0	56,7	4,7	4,0	0,0
6	63,1	7,7	3,1	0,0	57,8	7,5	3,6	0,0	58,6	5,6	3,9	0,0
7	65,4	8,5	2,6	0,0	62,7	7,9	3,3	0,1	60,3	5,4	3,5	0,0
8	67,8	5,6	2,4	0,1	63,0	5,0	4,0	0,1	59,9	3,6	4,0	0,0

Tabela D2. Porcentagem de remoção média registrados em cada um dos compartimentos no transcurso dos 8 dias, com o material Tipo III (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de 0,2 m³/h (alimentação do gás contínuo).

Dia	% Remoção de H ₂ S 1	% Remoção de H ₂ S 2	% Remoção de H ₂ S 3	% Remoção de H ₂ S 4	% Remoção de H ₂ S 5
1	96,9	2,9	0,1	0,0	0,0
2	49,0	47,9	2,9	0,2	0,0
3	33,2	40,8	25,6	0,2	0,0
4	63,6	31,5	4,1	0,8	0,0
5	76,1	19,7	4,0	0,3	0,0
6	84,0	16,0	0,0	0,0	0,0
7	92,0	8,0	0,0	0,0	0,0
8	97,4	2,6	0,0	0,0	0,0

Tabela D3. Porcentagem média da remoção acumulada registrados nos cinco compartimentos no transcurso dos 8 dias, com o material Tipo III (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de 0,2 m³/h (alimentação do gás contínuo).

Dia	% Remoção de H ₂ S 1	% Remoção de H ₂ S 2	% Remoção de H ₂ S 3	% Remoção de H ₂ S 4	% Remoção de H ₂ S 5
1	96,9	99,8	99,9	100,0	100,0
2	49,0	96,8	99,7	100,0	100,0
3	33,2	74,0	99,6	99,9	100,0
4	63,6	95,1	99,2	100,0	100,0
5	76,1	95,7	99,7	100,0	100,0
6	84,0	100,0	100,0	100,0	100,0
7	92,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	97,4	100,0	100,0	100,0	100,0

APÊNDICE E

Tabela E1. Dados registrados nos quatro compartimentos no transcurso dos 7 dias, com o material Tipo III (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (Alimentação do gás contínuo).

Dia	Compartimento 0				Compartimento 1				Compartimento 2			
	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm
1	78,3	9,36	1,5	2021,2	77,9	9,3	1,5	568,6	77,9	9,3	1,54	568,6
2	78,2	8,8	1,6	2127,0	78,4	8,8	1,5	2026,8	78,3	8,8	1,4	1144,2
3	76,6	8,3	1,6	1751,2	74,5	8,5	1,4	1373,8	76,8	8,4	1,3	712,4
4	78,7	9,1	1,3	1875,8	78,2	9,1	1,2	1584,6	77,7	9,1	1,2	520,8
5	73,7	8,9	1,7	1973,6	74,9	9,0	1,5	1494,6	75,6	8,2	1,5	551,4
6	74,9	8,3	1,6	1989,2	75,8	8,7	1,8	1851,8	76,4	8,3	1,7	1046,2
7	76,0	8,7	2,0	2278,0	76,1	8,7	1,7	2107,0	75,3	8,8	2,0	1348,0

Día	Compartimento 3				Compartimento 4			
	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm	% CH ₄	% CO ₂	% O ₂	H ₂ S ppm
1	43,5	7,6	3,9	25,5	61,4	7,4	3,1	0,26
2	47,0	6,7	5,3	72,4	73,4	8,4	2,5	0,27
3	49,7	7,8	4,2	12,9	71,0	8,4	2,8	0,1
4	52,5	7,4	4,7	0,3	70,7	8,4	2,9	0,2
5	48,0	6,8	5,2	257,4	68,5	7,3	3,4	0,2
6	53,0	8,2	5,5	166,8	72,1	7,8	2,6	21,2
7	45,6	8,8	5,0	588,8	75,2	8,8	3,7	54,4

Tabela E2. Porcentagem de remoção média registrados em cada um dos compartimentos no transcurso dos 7 dias, com o material Tipo III (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (Alimentação do gás contínuo).

Dia	% Remoção de H_2S 1	% Remoção de H_2S 2	% Remoção de H_2S 3	% Remoção de H_2S 4	% Remoção de H_2S 5
1	13,2	60,3	25,3	1,1	0,0
2	4,7	41,6	50,2	3,5	0,0
3	21,4	36,1	41,5	1,0	0,0
4	16,5	55,5	27,9	0,0	0,0
5	31,8	38,9	15,0	14,2	0,0
6	7,0	40,3	44,2	7,4	1,1
7	7,9	31,8	33,9	23,8	2,5

Tabela E3. Porcentagem média da remoção acumulada registrados nos cinco no transcurso dos 7 dias, com o material Tipo III (óxido de Ferro Granular), utilizando uma vazão média de $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (Alimentação do gás contínuo).

Dia	% Remoção de H_2S 1	% Remoção de H_2S 2	% Remoção de H_2S 3	% Remoção de H_2S 4	% Remoção de H_2S 5
1	13,2	73,5	98,9	100,0	100,0
2	4,7	46,3	96,5	100,0	100,0
3	21,4	57,5	99,0	100,0	100,0
4	16,5	72,1	100,0	100,0	100,0
5	31,8	70,7	85,8	100,0	100,0
6	7,0	47,3	91,5	98,9	100,0
7	7,9	39,7	73,7	97,5	100,0

APÊNDICE F

PARA DETERMINAR AS CONCENTRAÇÕES DE H₂S FOI UTILIZADO A SEGUINTE FORMULA

$R = 62,36 \left(\frac{L \cdot mmHg}{K \cdot mol} \right)$ Constante universal dos gases perfeitos

$P = 760 (mmHg)$ Pressão

$T = (K)$ Temperatura

$PM = H_2S \left(\frac{mol}{L} \right)$ Peso molecular do H₂S

$C_0 = (ppm)$ Concentração do H₂S

$$C = \frac{P}{R \cdot T} \cdot PM \cdot C_0 \left(\frac{mg}{m^3} \right)$$

Equação 1

Depois tendo a concentração do H₂S em mg/ m³ se faz uma regra de três para determinar quantos grãos de H₂S tem em 1 m³ de biogás.

Exemplo:

Utilizando os dados obtidos na análise do material Tipo I.

$R = 62,36 \left(\frac{L \cdot mmHg}{K \cdot mol} \right)$ (Constante)

$P = 760 (mmHg)$ (Pressão)

$T = 26,6^{\circ}C + 273 = 299,6 (K)$ (Temperatura média do gás)

$$PM_{H_2S} = 34 \left(\frac{mol}{L} \right) \text{ (Peso molecular do } H_2S)$$

$$C_0 = 3352 \text{ (ppm) (Concentração média de } H_2S)$$

$$\text{Vazão} = 0,6 \left(\frac{m^3}{h} \right) \text{ (Vazão média do gás)}$$

$$\text{Tempo} = 12 \text{ h (Tempo que durou o experimento)}$$

$$V = \text{Vazão} \left(\frac{m^3}{h} \right) \cdot \text{Tempo (h)} = 7,2 \text{ m}^3 \text{ (Volume do gás tratado)}$$

$$\text{Remoção} = 8,3 \% \text{ (Porcentagem de remoção de } H_2S)$$

Utilizar a equação 1 com os dados:

$$C = \frac{760}{62,26 \cdot 29,6} \cdot 34 \cdot 3352 \left(\frac{mg}{m^3} \right) \text{ (Concentração de } H_2S)$$

$$C = 4.618,28 \left(\frac{mg}{m^3} \right) = 4,6 \left(\frac{g}{m^3} \right) = 0,0046 \left(\frac{Kg}{m^3} \right)$$

Para determinar o H_2S retido seria:

$$1 \text{ m}^3 \text{ ----- } 4,6 \text{ g } H_2S$$

$$7,2 \text{ m}^3 \text{ ----- } X \text{ g } H_2S$$

$$X = 33,1 \text{ g } H_2S$$

A remoção seria 33,1 g H₂S se fosse o caso de uma reação com 100% de eficiência, mas esta foi de 8,3%, então a remoção alcançada neste caso foi de:

33,1 g H₂S ----- 100 %

X g H₂S ----- 8,3 %

$X = 2,74 \text{ g H}_2\text{S}$

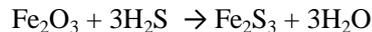
PARA DETERMINAR O TEMPO DE SATURAÇÃO CALCULA-SE DA SEGUINTE FORMA:

Dados:

Peso Fe₂O₃ = 6,6 Kg Peso do óxido de ferro do material Tipo I (Considerando o peso dos cinco compartimentos)

Considerando o caso de que a concentração média de H₂S seja C₀ = 3352 (ppm) e portanto, em 1 m³ de biogás se encontra 4,6 g H₂S.

A relação de 1 Kg Fe₂O₃ pode remover 0,64 Kg H₂S sai da Reação 17 apresentada na revisão bibliográfica:



Realizando um balanço estequiométrico do Fe₂O₃ com o H₂S.

Para: Fe₂

$\text{Fe}_2 = 56$ (massa atômica) . 2 (átomos) = 112 g (peso molecular)

$\text{O}_3 = 16$ (massa atômica) . 3 (átomos) = 48 g (peso molecular)

Somando 112 g + 48 g = 160 g Fe_2O_3

Para: $3\text{H}_2\text{S}$

$\text{H}_2 = 1$ (massa atômica) .6 (átomos) = 6 (peso molecular)

$\text{S} = 32$ (massa atômica) .3 (moléculas) = 96 (peso molecular)

Somando 6g + 96 g = 102 H_2S g

160 g Fe_2O_3 ----- 102 H_2S g

1000 g Fe_2O_3 ----- X

$X = 0,64 \text{ Kg } \text{H}_2\text{S}$

Determina-se quantas gramas de H_2S tem em $0,6 \text{ m}^3$ de biogás sabendo que $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$ é a vazão que foi utilizada neste caso.

$0,6 \text{ m}^3$ ----- X g H_2S

1 m^3 ----- 4,6 g H_2S

$$\mathbf{X = 2,76 \text{ g H}_2\text{S} = 0,00276 \text{ Kg H}_2\text{S}}$$

Determina-se quantas gramas de óxido de ferro precisaríamos para remover 0,00276 Kg de H₂S.

$$1 \text{ Kg Fe}_2 \text{ O}_3 \text{ ----- } 0,64 \text{ Kg H}_2\text{S}$$

$$X \text{ Kg Fe}_2 \text{ O}_3 \text{ ----- } 0,00276 \text{ Kg H}_2\text{S}$$

$$\mathbf{X = 0,0043 \text{ Kg Fe}_2 \text{ O}_3}$$

Agora determina-se em quanto tempo 1Kg de óxido de ferro pode saturar. O cálculo será feito para 1 hora.

$$0,0043 \text{ Kg Fe}_2 \text{ O}_3 \text{ ----- } 1 \text{ h}$$

$$1 \text{ Kg Fe}_2 \text{ O}_3 \text{ ----- } X \text{ h}$$

$$\mathbf{X = 232 \text{ h} = 9,7 \text{ dias}}$$

Os 9,7 dias seria só para 1 Kg de óxido de ferro, teríamos que calcular para 6,6 Kg.

$$1 \text{ Kg Fe}_2 \text{ O}_3 \text{ ----- } 9,7 \text{ dias}$$

$$6,6 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \text{ ----- } X \text{ dias}$$

$\mathbf{X = 64 \text{ dias}}$

PARA DETERMINAR O TEMPO DE RESIDÊNCIA

$$T_{\text{residencia}} = \frac{H}{\text{Taxa}}$$

Equação 2

$$\text{Taxa} = \frac{\text{Vazão}}{\text{Area da tubulação}}$$

Equação 3

$$\text{Area da tubulação} = \frac{\pi\Phi^2}{4}$$

Equação 4

Dados:

Continuando com os dados obtidos no experimento com o material Tipo I.

H = 19 cm (Altura da camada de óxido de ferro em 1 compartimento)

$\Phi = 7,5$ cm (Diâmetro da tubulação)

Vazão = $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$ (Vazão do gás)

Utilizar a equação 4 com os dados:

$$\text{Area da tubulação} = \frac{\pi \cdot 7,5^2}{4}$$

$$\text{Área da tubulação} = 44,1 \text{ cm}^2 = 0,00441 \text{ m}^2$$

Agora utilizar a equação 3:

$$\text{Taxa} = \frac{0,6}{0,0042}$$

$$\text{Taxa} = 146 \text{ m/h} = 0,04 \text{ m/seg}$$

Utilizar a equação 2 para obter o tempo de residência.

$$H = 19 \times (5 \text{ camadas}) = 95 \text{ cm} = 0,95 \text{ m}$$

$$T_{\text{residencia}} = \frac{0,95}{0,04}$$

$T_{\text{residencia}} = 23,7 \text{ seg}$
--

