

VÍCTOR BRUNO CANEVER

ESTUDO DE FILTRAGEM DE BIOGÁS PARA FINS ENERGÉTICOS
UTILIZANDO COMO MÉTODO DE FILTRAGEM LAVADOR DE GASES
DE BAIXO CUSTO

CASCVEL
PARANÁ - BRASIL
MARÇO DE 2017

VÍCTOR BRUNO CANEVER

**ESTUDO DE FILTRAGEM DE BIOGÁS PARA FINS ENERGÉTICOS
UTILIZANDO COMO MÉTODO DE FILTRAGEM LAVADOR DE
GASES DE BAIXO CUSTO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

Coorientador: Pof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

CASCVEL
PARANÁ - BRASIL
MARÇO DE 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C225e Canever, Víctor Bruno
Estudo de filtragem de biogás para fins energéticos utilizando como método de filtragem lavador de gases de baixo custo. / Víctor Bruno Canever. — Cascavel – PR: UNIOESTE, 2017.
— 80f.: il. color., enc.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

Coorientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2017

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura - PPGEA

Bibliografia.

1. Biogás. 2. Suínos-Eliminação de resíduos-Aproveitamento energético.
3. Energia elétrica. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 20.ed. 621.47

Ficha catalográfica elaborada por Rosângela A. A. Silva – CRB 9º/1810

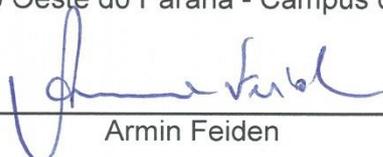
VÍCTOR BRUNO CANEVER

Estudo de filtragem de biogás para fins energéticos utilizando como método de filtragem lavador de gases de baixo custo

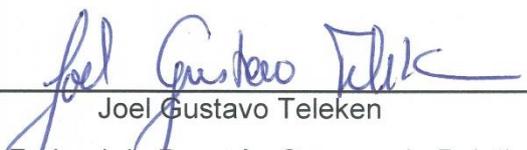
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, linha de pesquisa Fontes Renováveis e Racionalização de Energia Na Agroindústria e Agricultura, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Reinaldo Aparecido Bariccatti

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Armin Feiden

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Joel Gustavo Teleken

Universidade Federal do Paraná - Campus de Palotina (UFPR)

Cascavel, 10 de março de 2017

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota".

(Madre Teresa de Calcutá)

AGRADECIMENTO

Primeiramente à Deus pela saúde, pela oportunidade, pelo conhecimento adquirido e pela própria beleza da vida.

A minha família, em especial a minha esposa e filha que sempre estiveram presentes em cada etapa dessa caminhada.

Ao meu Professor Orientador Reinaldo Aparecido Bariccatti, pelo conhecimento a mim repassado, às horas incontáveis de boas conversas e idéias e a sua paciência em ensinar.

A todos os Professores e colaboradores do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura da UNIOESTE – Campus Cascavel, que tanto ajudaram nessa obra.

À UNIOESTE pela disponibilização do curso de mestrado.

Ao Senhor Osvaldo Campagnolo e seu filho Jhonatan pela possibilidade de utilizar suas instalações e equipamentos para a confecção desse trabalho.

Aos amigos e familiares que sempre estiveram presentes em minha vida.

Muito Obrigado!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Solubilidade do CO ₂ em baixas pressões, fonte: Cozma et al. (2013).	14
Figura 2: Solubilidade do H ₂ S em baixas temperaturas e 1 atm, fonte: Duan et al. (2007).	15
Figura 3: Desenho esquemático do lavador de gases (a) e equipamento instalado (b).	19
Figura 4: Painel frontal do equipamento Sulfit HS.	22
Figura 5: Painel Frontal do equipamento Eagle 2.	23
Figura 6: Painel Frontal do equipamento Minipa MT-241.	25
Figura 7: Medidor de vazão Tipo Rotâmetro Modelo BL 14.	26
Figura 8: Propriedade onde o experimento foi realizado. Fonte: Google Maps®.	27
Figura 9: Vista em corte do lavador de gases.	29
Figura 10: Eficiência de remoção do teste: repetição, coluna 1.100 mm, 300 l/h de biogás e água pura.	32
Figura 11: Eficiência de remoção do teste: repetição, coluna 1.100 mm, 300 l/h de biogás e carbonato de sódio.	33
Figura 12: Eficiência de remoção do teste: repetição, coluna 500 mm, 550 l/h de biogás e carbonato de sódio.	33
Figura 13: Influência da composição química da água no aumento da concentração de CH ₄ .	36
Figura 14: Influência da composição química da água na remoção de CO ₂ ao longo do ensaio.	38
Figura 15: Influência da composição química da água na remoção de H ₂ S ao longo do ensaio.	39
Figura 16: Aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.	41
Figura 17: Aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h.	42
Figura 18: Remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.	44
Figura 19: Remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h.	45
Figura 20: Remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.	47
Figura 21: Remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h.	48

Figura 22: Aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm.....	50
Figura 23: Aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm.....	51
Figura 24: Aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm.....	52
Figura 25: Remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm. ...	54
Figura 26: Remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm. ...	55
Figura 27: Remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm. ...	56
Figura 28: Remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm.....	57
Figura 29: Remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm..	58
Figura 30: Remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm..	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características de gases de diferentes fontes – adap. Persson et al. (2007) ...	5
Tabela 2: Características do equipamento Sulfit HS	21
Tabela 3: Características do equipamento Eagle 2.....	23
Tabela 4: Características do equipamento Minipa MT-241	24
Tabela 5: Medidor de vazão tipo rotâmetro, modelo BL 14	25
Tabela 6: Valores da Influência da composição química da água no aumento da concentração de CH ₄ ao longo do ensaio	36
Tabela 7: Valores da influência da composição química da água na remoção de CO ₂ ao longo do ensaio	38
Tabela 8: Valores da influência da composição química da água na remoção de H ₂ S ao longo do ensaio.	39
Tabela 9: Valores do aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h	41
Tabela 10: Valores do aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h.....	42
Tabela 11: Valores da remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.....	44
Tabela 12: Valores da remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h.....	45
Tabela 13: Valores da remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.....	47
Tabela 14: Valores da remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.....	49
Tabela 15: Valores do aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm	51

Tabela 16: Valores do aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm	52
Tabela 17: Valores do aumento da concentração de CH ₄ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm	53
Tabela 18: Valores da remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm.	54
Tabela 19: Valores da remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm	55
Tabela 20: Valores da remoção de CO ₂ , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm	56
Tabela 21: Valores da remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm	58
Tabela 22: Valores da Remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm.	59
Tabela 23: Valores da remoção de H ₂ S, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm	60

CANEVER, Víctor Bruno. Me. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, março de 2017. **ESTUDO DE FILTRAGEM DE BIOGÁS PARA FINS ENERGÉTICOS UTILIZANDO COMO MÉTODO DE FILTRAGEM LAVADOR DE GASES DE BAIXO CUSTO** Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti e Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

RESUMO

O uso de digestores anaeróbios para a produção de gás combustível tem aumentado mundialmente nos últimos anos. O biogás via digestão anaeróbia é visto como uma boa alternativa para a produção de energia elétrica, calor e combustíveis. Um objetivo quase unânime a nível mundial, é a busca por processos que transformem o biogás em biometano. A maior parte do biogás produzido no país é destinado ao uso rural, na queima direta ou no uso para a produção de energia elétrica off-grid e a ausência de processos de filtragem danificam ao longo do tempo os equipamentos em que o biogás *in natura* é utilizado. Esse trabalho estudou a remoção de CO₂ e H₂S do biogás proveniente de dejetos suínos, utilizando um protótipo de baixo custo de lavador de gás de baixa pressão. Foram utilizadas três soluções em água como elemento filtrante, água pura, sulfato de ferro III diluído em água a uma concentração de 4,0 g/l (ou 0,01 mol/l) e carbonato de sódio diluído em água a 10,0 g/l (ou 0,094 mol/l). Remoções na ordem de 40 % para o CO₂ e 70 % para o H₂S foram alcançadas com água pura, remoções na ordem de 30 % para o CO₂ e 75 % para o H₂S foram alcançadas com sulfato de ferro III diluído em água e remoções na ordem de 55 % para o CO₂ e 99 % para o H₂S foram alcançadas com carbonato de sódio diluído em água. Os resultados são altamente dependentes do tempo e, remoções de grandes quantidades de impurezas ao longo do tempo foram alcançadas com o carbonato de sódio.

PALAVRAS-CHAVE: biometano, lavador de gases, purificação de biogás

CANEVER, Víctor Bruno. Me. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, march 2017. **STUDY OF BIOGAS PURIFICATION FOR ENERGY PROPOUSES USING A LOW COST WATER SCRUBBER AS PURIFICATION METHOD.** Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti and Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

ABSTRACT

Biogas from anaerobic digestion for energy production proposal has been increasing globally in recent years. Biogas from anaerobic digestion is seen as a good alternative for the production of electric power, heat and fuels. And an almost unanimous goal, worldwide speaking is the research for processes that upgrade biogas into bio methane. The majority of biogas produced in Brazil is used in rural areas as heat source, using in direct combustion or to produce off-grid electric power, and the lack of filtration processes could damage the equipment where the pure biogas are being used. This work studied CO₂ and H₂S removal from biogas produced from swine`s manure, using a low-cost, and low pressure, water scrubber prototype. It was used three water based solutions as filtering element: pure water, iron sulphate III in water solution at 4,0 g/l (or 0,01mol/l) and sodium carbonate in water solution at 10,0 g/ l (or 0.094 mol/l). Upgrading around 40 % on CO₂ and 70 % on H₂S were achieved using pure water, upgrading around 30 % on CO₂ and 75 % on H₂S were achieved using iron sulphate III in water solution and an upgrade around 55 % on CO₂ and 99 % on H₂S were achieved using sodium carbonate in a water solution. The upgrade process efficiency is highly time dependent and a good upgrade results, during the time, were achieved using sodium carbonate in a water solution.

KEYWORDS: biomethane, water scrubber, biogas purification

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Composição do biogás	4
3.2. Contaminantes típicos do biogás.....	5
3.2.1. Sulfeto de hidrogênio	6
3.2.2. Amônia.....	7
3.2.3. Dióxido de carbono	7
3.2.4. Partículas sólidas e vapor d água	8
3.3. Tecnologias para purificação	8
3.3.1. Absorção de gases com água	9
3.3.2. Absorção química.....	10
3.3.3. Adsorção por troca de pressão	11
3.3.4. Separação por membrana.....	11
3.3.5. Filtros biológicos.....	12
3.3.6. Aeração.....	12
3.3.7. Separação criogênica.....	13
3.4. Solubilidade do CO ₂ e do H ₂ S em água	13
3.4.1. Influência do pH na solubilidade do H ₂ S e do CO ₂	15
3.5. Reações esperadas na remoção por absorção química do CO ₂	16
3.6. Reações esperadas na remoção por absorção química do H ₂ S	16
3.7. Uso de algas para a purificação de H ₂ S e CO ₂	17
3.8. Eficiência de remoção CO ₂ / H ₂ S.....	17
4. MATERIAL E MÉTODOS	19

4.1	Material	19
4.1.1.	Lavador de gases	19
4.1.2.	Medidor de H ₂ S	21
4.1.3.	Medidor de CO ₂ e CH ₄	23
4.1.4.	Medidor de temperatura e umidade ambiente	24
4.1.5.	Medidor de vazão de Biogás	25
4.2	Métodos	26
4.2.1.	Local do experimento	26
4.2.2.	Descrição do experimento	27
4.2.3.	Variações no Lavador de gases	29
4.2.4.	Aditivos à água de filtragem	30
4.2.5.	Vazão da Água	31
4.2.6.	Vazão do gás	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1.	Influência da composição química da água de filtragem no aumento da concentração de CH ₄	35
5.2.	Influência da composição química da água de filtragem na remoção de CO ₂	37
5.3.	Influência da composição química da água de filtragem na remoção de H ₂ S	38
5.4.	Influência da vazão de biogás no aumento da concentração de CH ₄	40
5.5.	Influência da vazão de biogás na remoção de CO ₂	43
5.6.	Influência da vazão de biogás na remoção de H ₂ S	46
5.7.	Influência da altura de coluna do equipamento no aumento da concentração de CH ₄	49
5.8.	Influência da altura de coluna do equipamento na remoção do CO ₂	53
5.9.	Influência da altura de coluna do equipamento na remoção do H ₂ S	57
6.	CONCLUSÕES	61
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1. INTRODUÇÃO

O uso de digestores anaeróbios para a produção de gás combustível tem aumentado mundialmente nos últimos anos. Segundo Persson et al. (2007), os países que assinaram o protocolo de Kyoto já ratificaram as suas metas quanto à redução da emissão de poluentes e, o setor de transportes deve ser um dos que mais será afetado por essa medida.

Dentro desse contexto, vários autores colocam o biogás via digestão anaeróbia como uma boa alternativa para a produção de energia, calor e combustíveis. Segundo Lemmer et al. (2015) esses são alguns dos motivos para que processos de filtração de biogás venham sendo abundantemente estudados e desenvolvidos.

Um objetivo quase unânime a nível mundial, é a busca por processos que transformem o biogás (a grosso modo, uma mistura de dióxido de carbono e metano) em biometano. Castellani et al. (2014) em seu trabalho comenta que, normalmente, esse objetivo visa atender a normas de uso de combustíveis veiculares ou substituir o uso do gás natural. Para isso, os desenvolvimentos de processos estão muito focados na eficiência de refinar e armazenar o biogás.

O panorama brasileiro é um pouco diferente, com algumas exceções a nível industrial, a maior parte do biogás produzido no país é destinado ao uso rural, na queima direta ou no uso para a produção de energia elétrica off-grid. Bley; Amon (2013) comenta que 80% das cidades brasileiras tem menos de 50 mil habitantes e cerca de 85% da estrutura agrária no estado do Paraná é formada por agricultura familiar, com fácil acesso a resíduos de biomassa à um custo baixo. Porém, tanto no quesito ambiental, quanto no quesito energético, o Brasil não é eficiente na produção de alimentos e no uso dos resíduos gerados.

Tendo em vista a grande quantidade de pequenas propriedades rurais no estado do Paraná e que, em muitas delas, o biogás é utilizado para queima direta sem qualquer tipo de processo de filtragem, torna-se necessário o estudo e

desenvolvimento de um sistema que possibilite a filtragem do biogás a um custo baixo, com facilidade de uso e que atenda aos requisitos mínimos de consumo diário.

A ausência de processos de filtragem danificam ao longo do tempo os equipamentos em que o biogás puro é utilizado, pois além de ser um grande poluente atmosférico, a presença de sulfeto de hidrogênio em combustíveis, pode danificar os componentes de motores e queimadores em geral, sendo extremamente importante a remoção dele do biogás. Segundo Truong; Abatzoglou (2005) o H_2S reage ativamente na presença de ligas ferrosas e é uma fonte de fragilização por hidrogênio em aços.

Horikawa et al. (2004) sugere que existem muitas maneiras de remoção do H_2S na literatura, mas que grande parte delas se limita a remover o sulfeto de hidrogênio do biogás sem transforma-lo em um composto mais estável ou com maior valor agregado.

Um método simples, muito conhecido e eficiente de remoção de poluentes de gases é a chamada purificação por via úmida pressurizada. Esse processo consiste em passar um fluxo de gás em contra corrente com algum fluido (geralmente água) com o intuito de dissolver os poluentes neste. Popularmente esse processo é conhecido como lavagem de gás. Segundo Lems; Dirkse (2009), esse sistema é o mais simples e robusto sistema de remoção de poluentes, pois possibilita a remoção de uma gama grande de poluentes como CO_2 e H_2S conseguindo qualidade de pureza entre 90 a 99%.

Este trabalho sugere o desenvolvimento de um equipamento simples, confeccionado com componentes comercialmente disponíveis e de baixo custo, acessível a qualquer propriedade rural familiar.

Apesar de muito longe de atingir normas de substituição do gás natural e/ou uso veicular de biometano, um primeiro passo é dado ao desenvolvimento de um sistema de filtragem de biogás capaz de atingir níveis seguros de uso em equipamentos de geração de calor, geração de energia elétrica ou uso no setor de transporte.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção de H_2S e CO_2 , além do incremento da concentração do CH_4 , no biogás oriundo de dejetos de suínos, utilizando um lavador de gases de baixo custo com adição ou não de aditivos na água de filtragem, submetidos a variações construtivas e operacionais.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor e implantar um protótipo de lavador de gases de baixo custo de fabricação e operação;
- Avaliar remoção de H_2S e CO_2 , e o incremento na concentração do CH_4 no biogás oriundo de dejetos de suínos, alterando os parâmetros operacionais do equipamento;
- Avaliar a remoção de H_2S e CO_2 , e o incremento na concentração do CH_4 no biogás oriundo de dejetos de suínos, alterando parâmetros do projeto do equipamento a fim de propor um dimensionamento mínimo para pequenas propriedades rurais;
- Avaliar a influência da adição de componentes químicos à água de filtragem no incremento da concentração do CH_4 , na remoção do H_2S e do CO_2 .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existem muitas maneiras de extrair energia de matéria orgânica (biomassa), e com o advento da tecnologia, a eficiência em remover energia desses materiais tem aumentado. Segundo Kennedy et al. (2015), biogás gerado por meio da digestão anaeróbia de dejetos animais é uma fonte confiável de energia renovável.

3.1. Composição do biogás

Biogás é um composto gasoso proveniente de matérias orgânicas decompostas principalmente em biodigestores anaeróbios e sua composição varia de acordo com o material que está em processamento no biodigestor. O biogás sem nenhum processo de filtragem é composto principalmente por metano (50 a 70%) e dióxido de carbono (30 a 50%), com uma pequena quantidade de vários componentes residuais como: vapor d'água, sulfeto de hidrogênio, amônia, etc. Dolejs et al. (2014).

Ainda segundo Kennedy et al. (2015), biogás pode ser utilizado de muitas formas. Algumas delas são a queima direta em caldeira para geração de energia térmica, queima em conjuntos de motor e gerador para a produção de eletricidade ou então ser purificado e transformado em outros compostos como hidrogênio, gasolina, metanol ou biometano, que nada mais é do que gás metano proveniente de biogás.

Para que biogás seja purificado e /ou transformado em outros componentes, inicialmente é necessário conhecer a sua composição básica. Muitos estudos já foram feitos nesse sentido e os valores exatos variam muito, mas Bansal et al. (2013) é muito assertivo em colocar que biogás consiste principalmente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) e pode ser utilizado como combustível renovável em substituição ao gás natural.

Alguns autores vão além e afirmam que o biogás possui, além de metano e dióxido de carbono, outros gases em menor quantidade estão presentes e são

igualmente importantes. A Tabela 1, adaptada de Persson et al. (2007), traz uma comparação entre biogás proveniente de digestão anaeróbia e gás natural extraído de poços localizados no mar do norte.

Tabela 1: Características de gases de diferentes fontes – adap. Persson et al. (2007)

Parâmetro	Unidade	Biogás de digestão anaeróbia	Gás natural do mar do norte
Poder calorífico inferior	MJ/kg	23	40
Densidade	kg/nm ³	1,2	0,84
Metano	% vol	53 – 70	87
Hidrogênio	% vol	0	12
Monóxido de Carbono	% vol	0	0
Dióxido de carbono	% vol	30 – 47	1,2
Nitrogênio	% vol	0,2	0,3
Oxigênio	% vol	0	0
Sulfeto de hidrogênio	ppm	0 – 10.000	1 – 2
Amônia	ppm	< 100	0

3.2. Contaminantes típicos do biogás

Por ser uma fonte renovável de energia proveniente de matéria orgânica, e por se tratar de um processo muitas vezes realizado em meio rural, é de se esperar que o biogás esteja “contaminado” por outros elementos que, muitas vezes, são indesejáveis à mistura. Persson et al. (2007) afirma que o biogás é composto de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e amônia (NH₃).

Persson et al. (2007) ainda afirmam estarem presentes traços de hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂), hidrocarbonetos halogenados, oxigênio (O₂), além de o gás estar saturado de vapor d água, partículas de poeira e compostos orgânicos a base de silício, como siloxanas. Em uma eventual necessidade de usos mais puros (em veículos automotores, queima em turbinas ou caldeiras industriais, reforma a vapor,

etc), o gás objetivado é o metano, o que torna necessária a remoção ou redução a níveis baixos de todos os contaminantes.

A transformação do biogás em biometano gera uma nova gama de usos, uma vez que ele pode substituir diretamente o gás natural, pois com a retirada de impurezas as propriedades e composições químicas e físicas se assemelham. Segundo Bansal et al. (2013), apesar dos custos adicionais intrínsecos a essa transformação, o aumento da energia disponível no biometano é diretamente proporcional à concentração de metano alcançada pela retirada do dióxido de carbono do biogás.

3.2.1. Sulfeto de hidrogênio

Uma preocupação especial quanto à presença de impurezas é dada aos componentes a base de enxofre. Esses componentes devem ser retirados, ou pelo menos reduzidos a quantidades mínimas, antes da utilização do biogás.

O principal composto a base de enxofre no biogás é o sulfeto de hidrogênio, segundo Persson et al. (2007), esses compostos são corrosivos na presença de água e precisam ser retirados antes do uso em tanques de armazenamento, compressores ou motores a fim de evitar corrosão nos equipamentos, uma vez que a sua reatividade com metais aumenta com a concentração, pressão, presença de água e elevadas temperaturas.

Outra preocupação quanto à presença de sulfeto de hidrogênio diz respeito a perigos a saúde humana, devido ao seu odor e toxicidade e a questão ambiental. Kennedy et al. (2015) sugere que sulfeto de hidrogênio é quase totalmente convertido em óxidos de enxofre (SO_x) quando queimado em motores ou caldeiras, um precursor de particulados finos e um grande problema quanto aos requisitos de qualidade do ar.

De maneira similar, Horikawa et al. (2004) afirma que a utilização direta de biogás sem filtragem leva a transformação do sulfeto de hidrogênio H₂S em dióxido de enxofre SO₂, que por sua vez é um dos maiores contribuintes da chuva ácida na atmosfera.

3.2.2. Amônia

Assim como o sulfeto de hidrogênio, a amônia representa uma preocupação, tanto a integridade mecânica dos equipamentos onde o biogás é queimado quanto a questões de saúde e qualidade do ar. Kennedy et al. (2015) afirma que a presença de amônia no biogás se deve ao fato de existir, no material em decomposição anaeróbia, nitrogênio em compostos orgânicos. Esses compostos são consumidos durante o processo de digestão e transformados em amônia e outras formas de nitrogênio inorgânicas. Ao reagir com água, a amônia presente no biogás pode ser corrosiva.

Em seu estudo, Persson et al. (2007) afirma que fabricantes de motores a gás frequentemente limitam a presença de amônia em, no máximo, 100 mg/nm³ de combustível. Isso porque a amônia forma óxidos nitrosos (NOx) quando da sua combustão.

3.2.3. Dióxido de carbono

Ao contrário dos gases anteriores, o dióxido de carbono não é parte combustível do biogás, tampouco agride a saúde humana Kennedy et al. (2015). Entretanto deve ser retirado do biogás, pois arrasta consigo boa parte do calor gerado pela queima dos outros elementos combustíveis, sem gerar energia adicional.

Por ser o contaminante encontrado em maior quantidade no biogás, sua retirada altera diretamente o percentual volumétrico do metano presente no biogás e, por consequência, todas as características físicas e químicas do biogás. Bansal et al. (2013) afirma que em média, o poder calorífico do biogás é de 21,5 MJ/m³ enquanto que para o gás natural o poder calorífico é de 35,8 MJ/m³. Ao se retirar CO₂ e H₂S do biogás pode-se chegar facilmente a valores de 88% de CH₄ o que torna o uso do gás adequado a aplicações mais avançadas, as quais uma maior eficiência de queima é necessária.

3.2.4. Partículas sólidas e vapor d`água

É inerente ao processo de biodigestão anaeróbia a presença de água e de partículas sólidas de todas as espécies, principalmente em meio rural, seja pelo manejo dos dejetos, seja pela própria presença a céu aberto dos elementos que compõem o biodigestor e o material a ser digerido. Kennedy et al. (2015) comenta que a quantidade de água saturada é altamente dependente da temperatura e da pressão, mas que deve ser controlada, pois, na presença de sulfeto de hidrogênio, amônia e dióxido de carbono forma ácidos que causam corrosão em sistemas térmicos.

Partículas sólidas, por sua vez, causam danos aos sistemas térmicos não por conta de reações químicas, mas por atrito mecânico com as partes móveis ou por incrustações das mesmas dentro do sistema. Raghuwanshi NK, Pandey A (2012) afirmam que o fenômeno de erosão-corrosão é uma causa importante de falhas de válvulas de motores a combustão. Depósitos na superfície das válvulas interferem no assentamento da mesma e levam a vazamentos.

Já Bouchireb; Sari (2015) afirma que de fato, os danos na superfície causados por abrasão ou adesão dessas partículas (muitas vezes de origem interna ao sistema) levam a falhas por fadiga ou desgaste dos elementos de máquina.

Se torna necessário, então, a remoção desses sólidos e do vapor d`água em fase anterior a queima em máquinas térmicas. Persson et al. (2007) sugere que sejam instalados algum tipo de filtro ou ciclone para a redução de particulados, além de partículas de água e óleo, sendo sugerido como apropriado um filtro de 2 a 5 microns de espessura.

3.3. Tecnologias para purificação

Segundo Zhao et al. (2010), tecnologias de purificação em larga escala, bem como tecnologias de compressão e armazenamento já estão bastante desenvolvidas. Porém, se maneiras economicamente eficientes forem desenvolvidas para a escala de fazendas, a purificação de biogás poderá aumentar a renda ou repor a renda de proprietários rurais com a venda de energia elétrica.

Existem diversas formas de purificação de gases mundialmente conhecidas, e não é diferente para biogás. O grande problema hoje é o de conciliar pequenas propriedades com técnicas economicamente viáveis de purificação. Segundo Niesner et al. (2013), a utilização do biogás, de uma forma específica, depende fatores econômicos técnicos e legais, mas depende grandemente das demandas locais e sociais.

3.3.1. Absorção de gases com água

Absorção (ou lavagem) de gases com o uso de água é um processo puramente físico, baseado na remoção de CO_2 de H_2S do biogás por solubilidade, aproveitando-se do fato de que esses dois gases são mais solúveis em água que o gás metano. De acordo com Zhao et al. (2010), normalmente biogás é pressurizado e alimentado na parte de baixo de uma coluna de água, também pressurizada, alimentada por cima, o processo de absorção ocorre em contra corrente.

Andriani et al. (2014) afirma que o gás que sai do processo é rico em CH_4 , enquanto a água que absorveu gases é rica em CO_2 . Por isso, quando água não existe a em abundância, recomenda-se a reforma dessa água.

O processo de reforma é similar ao processo anterior. A água saturada de dióxido de carbono é comprimida em uma coluna similar a primeira e ar atmosférico é injetado em contra corrente, removendo o dióxido de carbono da água e possibilitando o reaproveitamento da mesma.

Uma alternativa a lavagem com água é o uso de polietileno glicol. Por se tratar de um processo meramente físico, difere somente quanto à composição do solvente. Zhao et al. (2010) afirma que dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio são mais solúveis em polietileno glicol que em água, reduzindo a demanda de solvente e de bombeamento. Neste caso, devido a formação de enxofre elementar, a reforma do solvente ou a remoção prévia do sulfeto de hidrogênio, são sempre recomendadas.

Outra vantagem comentada por Zhao et al. (2010) é que contaminantes típicos do biogás, como água e hidrocarbonetos halogenados são removidos quando utilizado o polietileno glicol.

Em alternativa ao processo descrito anteriormente, que segundo Andriani et al. (2014) usa tipicamente a pressão de 1.000 a 2.000 kPa, Huang et al. (2015) sugere o uso de processo similar, mas com pressões menores, variando da pressão atmosférica até 300 kPa.

3.3.2. Absorção química

O processo de absorção química é muito similar ao processo de lavagem de gases com água. Esse processo se baseia em absorver os gases desejados por meio de uma reação química. Segundo Zhao et al. (2010), o processo envolve a formação de ligações químicas reversíveis entre o soluto e o solvente. Regenerar o solvente, entretanto, envolve a quebra dessas ligações e, portanto, uma demanda maior de energia.

Em termos de equipamentos, Niesner et al. (2013) afirma que o processo de absorção química utiliza equipamentos similares ao processo de lavagem de gases com regenerador.

Em relação a solventes, Zhao et al. (2010) afirma que pode ser empregados tanto soluções aquosas de aminas como: mono-, di- ou tri-etanolamina ou soluções aquosas de sais alcalinos como hidróxidos de cálcio, potássio ou sódio.

Para pequenas operações de purificação, ou para o uso em pequenas propriedades rurais, o método apresenta uma característica interessante quanto a pressão e vazão de trabalhos, segundo Zhao et al. (2010), a pressão de trabalho é ao redor de 1 atm e o processo é ideal para processos cuja a demanda de vazão de gás seja entre 500 e 1.000 Nm³/h.

Outra vantagem interessante desse processo é que as taxas de purificação são elevadas. Ainda segundo Zhao et al. (2010), esse processo é capaz de reduzir a quantidade de CO₂ para algo entre 0,5 e 1,0 % em volume e absorver completamente o H₂S, quando do borbulhamento de biogás em solução aquosa a 10% de mono-etanolamina.

3.3.3. Adsorção por troca de pressão

Adsorção por troca de pressão, do Inglês *pressure swing adsorption* (PSA), é um processo baseado na afinidade que alguns gases possuem em se ligar a materiais adsorventes. Segundo Niesner et al. (2013), em um processo de PSA normal gás circula em um conjunto de quatro colunas (geralmente), cheias de material adsorvente. A pressão muda entre as colunas em ciclos: ciclo de pressão, ciclo de adsorção, ciclo de despressurização e ciclo de regeneração.

Horikawa et al. (2004) afirma que o processo de PSA confia no fato de que, sob pressão, gases tendem a ser atraídos por adsorventes, quanto maior a pressão, mais gás é adsorvido. Se, por exemplo, biogás for pressurizado em uma coluna com adsorvente com afinidade por CO₂, esse gás contido no biogás ficará retido e apenas metano deixará essa coluna. Em etapas posteriores esse adsorvente é regenerado e o processo continua.

3.3.4. Separação por membrana

A separação por membrana é baseado na capacidade “seletiva” que alguns materiais têm de deixar passar através deles componentes dos gases a serem filtrados e reterem outros componentes.

Em uma mistura de gases (biogás) que passa por um separador de membrana, a mistura é dividida em duas porções, uma composta pela porção que consegue permear a membrana, normalmente dióxido de carbono e outra que é retida, composta principalmente por metano Niesner et al. (2013).

Segundo Zhao et al. (2010), existem duas técnicas de separação por membrana: separação de gases a alta pressão e adsorção gás – líquido. O processo de alta pressão separa seletivamente H₂S e CO₂ do CH₄. Geralmente esse processo é feito em três estágios e chega-se a uma pureza de 96% de CH₄. A adsorção gás – líquido é um processo recente que usa membranas micro porosas hidrofóbicas como uma interface entre gás e líquidos. CO₂ e H₂S dissolvem na parte líquida enquanto o CH₄ é removido.

Dentre as vantagens dessa tecnologia estão o baixo custo, com grande eficiência, facilidade de processo. Porém o processo depende largamente de uma alta capacidade de separação da membrana Andriani et al. (2014).

3.3.5. Filtros biológicos

Como o próprio nome sugere, trata-se de um processo onde organismos vivos efetuam a operação de filtração. Zhao et al. (2010) descreve um equipamento de filtração biológica como sendo uma torre de lavagem de gás, trabalhando em meio líquido alcalino (pH entre 8 e 8,5). Dentro do reator, bactérias oxidam o sulfeto de hidrogênio com oxigênio presente no reator.

Filtros biológicos são considerados ecologicamente corretos e economicamente viáveis, devido ao seu baixo custo e a necessidade reduzida de uso de produtos químicos. Filtros biológicos são especialmente utilizados quando se objetiva a remoção de odores ou na remoção de sulfeto de hidrogênio e, em alguns casos, amônia Ryckebosch et al. (2011).

Como desvantagens do processo, cita-se o uso de nutrientes adicionais, a presença de nitrogênio e oxigênio no biogás purificado Andriani et al. (2014) e, a necessidade de controle da temperatura do reator ao redor de 35°C Ryckebosch et al. (2011).

3.3.6. Aeração

Este processo se baseia na injeção de ar dentro do biodigestor para que bactérias que consomem sulfeto de hidrogênio em uma reação aeróbia oxidem o sulfeto em enxofre elementar. Normalmente, Thiobacilos são utilizadas e, por serem autotróficas usam o CO₂ presente no biogás para cobrir sua necessidade de carbono Ryckebosch et al. (2011).

Ainda segundo Ryckebosch et al. (2011), alguns cuidados precisam ser tomados, pois o processo anaeróbio pode ser inibido pelo excesso de oxigênio presente, além de, em determinadas concentrações, a mistura ar/metano entre 6% e 12% pode ser explosiva Kapdi et al. (2005). O processo tem uma eficiência de 95% na remoção de H₂S, resultando em menos de 50 ppm de H₂S residual.

3.3.7. Separação criogênica

A separação criogênica é baseada na propriedade de que cada gás, dentro de uma mistura de gases, se liquefaz a uma temperatura e/ou pressão distintas. As temperaturas de trabalho são ao redor de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a pressão de 40 bar Zhao et al. (2010). Em pressão atmosférica, o ponto de ebulição do metano é de $-161,5^{\circ}\text{C}$, enquanto a do dióxido de carbono é mais alta, $-78,2^{\circ}\text{C}$, permitindo a separação dos gases em pressões/temperaturas distintas Andriani et al. (2014).

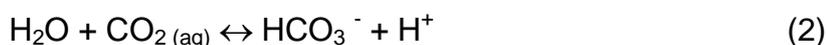
Como vantagem nesse processo temos a alta pureza dos gases de saída (99% de CH_4), assim como grandes volumes podem ser processados com eficiência. Mas as desvantagens são os elevados custos de aquisição de equipamentos.

3.4. Solubilidade do CO_2 e do H_2S em água

Ao se utilizar processos de absorção físicos, torna-se necessário o estudo das solubilidades do dióxido de carbono e do sulfeto de hidrogênio, que são os gases mais comuns a serem purificados no biogás. Cozma et al. (2013) comenta em seu trabalho que o processo de solubilidade de gases em água obedece à lei de Henry, o que significa que melhores resultados requerem baixas temperaturas e altas pressões.

Dados empíricos sobre a solubilidade de dióxido de carbono em água são bastante comuns, mas dados de sistemas binários como $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$, são mais difíceis de encontrar, principalmente devido à corrosão causada nos equipamentos de medição utilizados, tornando-se necessária a utilização de dados simulados por modelos matemáticos Cozma et al. (2013).

Ainda segundo Cozma et al. (2013) a lei dos gases ideais pode ser aplicada em pressões entre 1 e 10 bar. E a reação de equilíbrio em um sistema $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ pode ser descrita como uma dissociação parcial de acordo com:





A Figura 1 mostra a solubilidade do CO_2 em baixas pressões para diferentes isotérmicas. As linhas representam dados simulados enquanto os pontos representam dados experimentais.

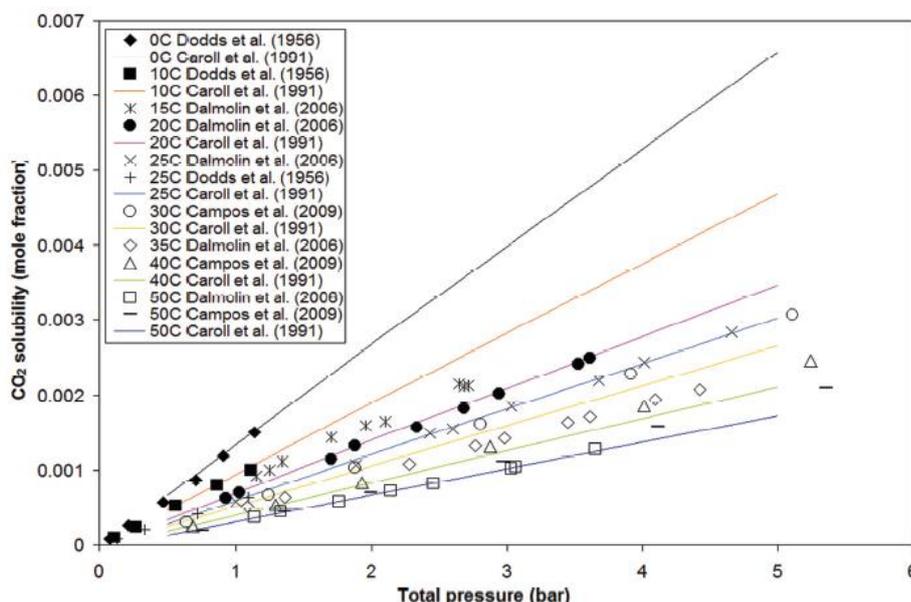


Figura 1: Solubilidade do CO_2 em baixas pressões, fonte: Cozma et al. (2013).

Para o H_2S , Cozma et al. (2013) estabelecem que o composto é muito solúvel em água e as seguintes reações de equilíbrio são estabelecidas: Primeiramente a dissociação do H_2S em ion HS^- , logo após a dissociação do HS^- em íon S^{2-} :



A Figura 2, retirada de Duan et al. (2007), mostra a solubilidade do H_2S em temperaturas e uma atmosfera de pressão. A solubilidade do H_2S em água para uma temperatura de 300 °K é de 0,1 mol/kg.

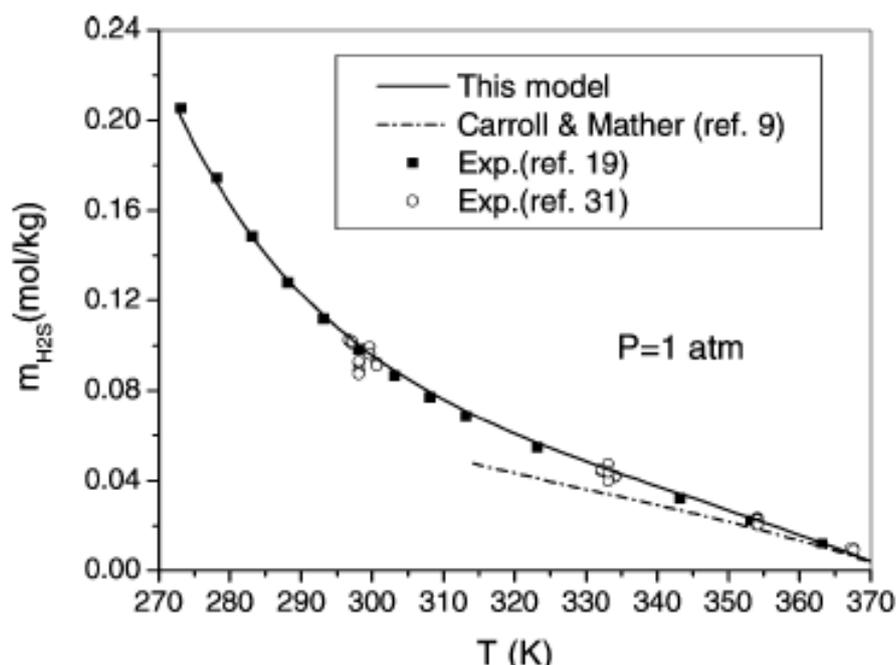


Figura 2: Solubilidade do H₂S em baixas temperaturas e 1 atm, fonte: Duan et al. (2007).

Para ambos os casos, consegue-se observar que o meio aquoso permite a solubilidade dos gases propostos, levando-se em conta diferentes parâmetros de pressão e temperatura ao longo do experimento.

3.4.1 Influência do pH na solubilidade do H₂S e do CO₂

A forma em que o sulfeto de hidrogênio vai ser diluído em água, equações (5) ou (6), depende do pH da solução. SAWYER e MCCARTY, (1978) apud Haas (2013) afirma que com pH ácido predomina o H₂S. Com pH neutro predomina o HS⁻ e em pH alcalino o S⁻² é o elemento predominante na solução.

De acordo com Xiao et al. (2008), um ambiente básico é altamente responsável por uma alta concentração de HS⁻. Ainda segundo Xiao et al. (2008) o fato do sulfeto de hidrogênio ser um gás ácido também sugere que a presença de um ambiente básico tem papel importante na sua remoção, pois as espécies iônicas formadas possuem uma solubilidade alta em meio aquoso.

3.5. Reações esperadas na remoção por absorção química do CO₂

Segundo Hikita et al. (1976), vários estudos para a remoção de CO₂ utilizando soluções alcalinas a base de hidróxidos ou a base de carbonatos já foram feitos, principalmente devido a sua importância teórica ou devido a sua importância prática.

De acordo com Hikita et al. (1976), quando CO₂ é absorvido por uma solução alcalina, duas equações de equilíbrio devem ser consideradas:



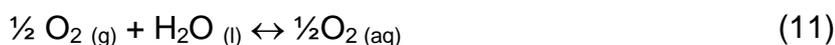
Em seu estudo, Hikita et al. (1976) mostra que grandes quantidades de CO₂ podem ser absorvidas pela passagem do gás em solução aquosa de carbonato – bicarbonato de sódio com resultados interessantes.

3.6. Reações esperadas na remoção por absorção química do H₂S

Já para o sulfeto de hidrogênio, Horikawa et al. (2004) propõe que seja usado quelato de ferro Fe-EDTA para absorver sulfeto de hidrogênio, nesse caso, a reação de dissociação do sulfeto em ion S⁻², descrita anteriormente é novamente citada. A formação do enxofre elementar ocorre em seguida, pela oxidação do ion S⁻² conforme a reação:



Neste caso, é feita a regeneração do quelato de ferro apenas forçando oxigênio passar pelo equipamento, transformando 2Fe⁺² em 2Fe⁺³ novamente:



Tendo como equação geral a reação:



3.7. Uso de algas para a purificação de H₂S e CO₂

Uma aplicação peculiar para a filtragem de biogás por processos de absorção é o uso de água de cultivo de microalgas. O processo é semelhante aos processos de absorção física, porém, por conter organismos vivos que fazem a filtração, é considerado um processo de biofiltração.

O dióxido de carbono do biogás é sintetizado pelas algas que consomem o carbono para sua produção energética e liberam o oxigênio na água. Este por sua vez, favorece a oxidação do sulfeto de hidrogênio Feruck et al. (2014). Essas bactérias são produzidas a partir do próprio material em decomposição, no estudo em questão, o efluente de um reator do tipo UASB a 4% em volume.

Heubeck et al. (2007) em seu estudo, elenca algumas vantagens do processo de remoção de CO₂ de água residual de tratamento de esgoto, usando algas:

- Aumento da produção de algas e da assimilação de nutrientes;
- Diminuição do pH pela remoção de nutrientes (precipitação de fosfato e volatilização da amônia);
- Redução de bactérias patogênicas como a *E. Coli*, porém não influencia na remoção de vírus;

3.8. Eficiência de remoção CO₂ / H₂S

Vários estudos sobre a eficiência de purificação de biogás estão disponíveis para análise. A grande maioria cita a mesma maneira de calcular a eficiência de remoção tanto do dióxido de carbono, quanto do sulfeto de hidrogênio.

Lien et al. (2014) oferece uma solução simples, que deve ser aplicada quando é utilizado biogás vindo diretamente do digestor ou, quando não se conhece a composição exata dos gases sendo filtrados. Neste caso, a composição média do gás de entrada, ou de saída são assumidos:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left[\frac{(A-B)}{A} \right] * 100 \quad (14)$$

Onde A é a concentração dos gases analisados na entrada e B a concentração dos gases analisados na saída. Para H₂S usa-se geralmente a concentração em ppm e para o CO₂ usa-se geralmente a concentração em percentual volumétrico.

Em estudo similar, Huang et al. (2015) sugerem que se use equação ligeiramente diferente, mas que só pode ser usada quando se conhece as concentrações instantâneas, tanto de entrada, quanto de saída.

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{v_{in} * C_{in} - v_{out} * C_{out}}{v_{in} * C_{in}} * 100 \quad (15)$$

Onde v_{in} e v_{out} são as vazões de entrada e saída respectivamente dos gases e C_{in} e C_{out} são as frações medidas nas amostras instantâneas.

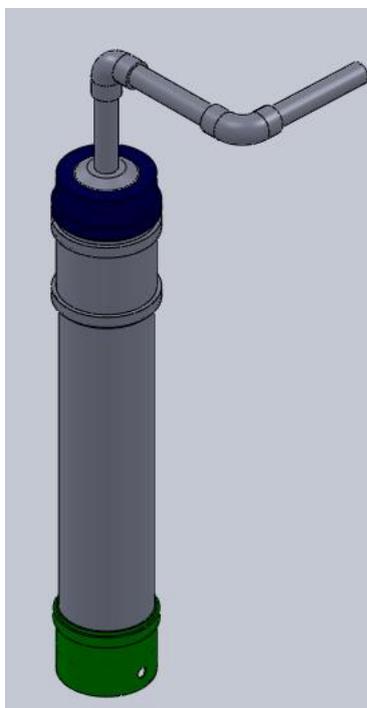
4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Lavador de gases

O protótipo do equipamento foi desenvolvido levando em conta os baixos custos de aquisição de material, a disponibilidade comercial dos componentes e a facilidade de fabricação. Ao se analisar esses aspectos de projeto, tubulações de esgoto e de água fria em PVC, preencheram esses requisitos.

Um esquema básico do lavador de gases é mostrado na Figura 3. O sistema é composto por um chuveiro de PVC de 100 mm localizado na parte superior da coluna de lavagem, e que é o dispersor de água do interior do lavador de gases.



(a)



(b)

Figura 3: Desenho esquemático do lavador de gases (a) e equipamento instalado (b).

Ligado ao dispersor de água estão conectadas tubulações de PVC para água fria de 20 mm e, para garantir a estanqueidade no encontro dos tubos, existe um adaptador de entrada para caixa d'água. Isso garante que tanto a água que circula pela torre quanto o gás que foi lavado não vazem naquele ponto.

Logo acima do dispersor de água, na lateral da tubulação, existe uma saída de gás, feita mediante uma conexão simples e estanque apenas com o uso de cola epóxi. Esse local foi escolhido para permitir que apenas gás seja recolhido do lavador, deixando a água afastada do ponto de saída.

Na parte inferior da coluna, uma conexão simples na lateral garante a entrada do gás. Como a pressão de entrada de Biogás não deve ultrapassar 100 mm de coluna d'água, a estanqueidade do sistema na parte inferior da torre é dada apenas pela coluna d'água presente e que, também corresponde ao nível de água do reservatório.

Uma das variáveis de projeto que se pretende estudar é a altura da coluna do lavador. Para que o sistema seja facilmente intercambiável, foi escolhido um arranjo de componentes comerciais que mantém fixos a entrada e a saída de gás, alterando apenas o corpo central do lavador.

O corpo central do lavador de gases é composto de uma seção de tubulação de esgoto de 100 mm de diâmetro com comprimento que será variado de acordo com os parâmetros em estudo. A estanqueidade será feita por anel o'ring.

A parte inferior da coluna de lavagem é responsável por receber o biogás proveniente do biodigestor. Neste trabalho, optou-se por chamar de gás de fluxo livre o biogás proveniente do biodigestor, sem nenhum tipo de filtragem entre o mesmo e o equipamento de lavagem.

O gás de fluxo livre é apenas bombeado para o equipamento de lavagem, além de ser recolhidas amostras para medição dos parâmetros de testes antes da entrada do lavador.

A parte superior do equipamento é responsável por recolher o biogás já lavado e descartá-lo após as medições. Entre a saída do gás do lavador e a saída do gás descartado, existem duas tomadas de amostras distantes 1.000 mm aproximadamente uma da outra. Essas tomadas retiram amostras para a medição de H_2S , CO_2 e CH_4 .

A água de filtragem utilizada é proveniente de um reservatório de 50 litros localizado na parte inferior da coluna de lavagem e circula no equipamento através de uma bomba d'água simples, projetada para uso doméstico e comercial.

Os demais componentes do sistema (junções, encaixes, registros, mangueiras, etc.) são conexões comercialmente disponíveis no mercado.

4.1.2. Medidor de H₂S

Para a análise do H₂S presente no biogás, antes e depois da filtragem, foi utilizado o equipamento Sulfit HS da fabricante FOKAL (Figura 4). Este equipamento possui suas características descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Características do equipamento Sulfit HS

Range:	0 a 2000 ppm
Linearidade:	Linear de 0 a 20 ppm
Resolução do sensor:	0.05 ppm
Temperatura de operação:	20° a 50° C
Umidade Relativa:	15 a 90 % - Não condensada
Pressão de trabalho:	Atmosférica +/- 10%
Princípio de medição:	Sensor eletroquímico

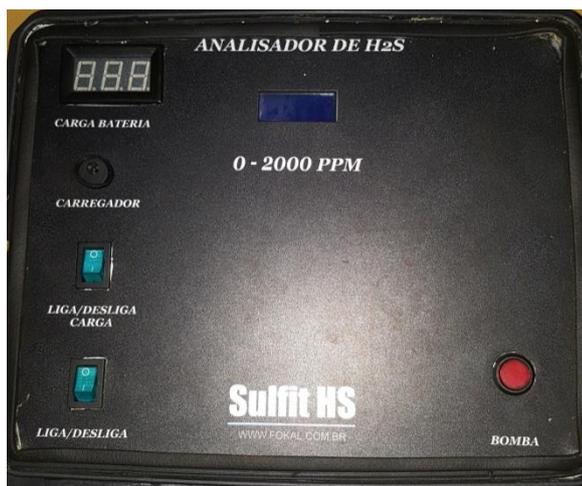


Figura 4: Painel frontal do equipamento Sulfit HS.

É preciso levar em conta ainda algumas características importantes, quanto ao procedimento de medição, levantadas pelo fabricante.

Por se tratar de um sensor eletroquímico que utiliza oxigênio para realizar a leitura, o fabricante recomenda um tempo máximo de uso ininterrupto de 15 minutos. Após esse tempo é necessário efetuar um procedimento de limpeza no sensor eletroquímico.

O procedimento é simples e basta remover o equipamento do fluxo de gases, apontar a sonda para o ar atmosférico fresco e deixar o ar entrar em contato com o sensor até a leitura ser de 0 ppm. Esse procedimento leva cerca de 1 minuto e é feito com o ensaio em andamento, motivo pelo qual alguns pontos de medição são perdidos ao longo do ensaio.

Um segundo ponto é que, de acordo com o manual do equipamento, para picos maiores que 200 ppm o procedimento de limpeza seja feito imediatamente após a leitura, aumentando assim a vida útil do eletrólito. Por questões práticas, o procedimento adotado nesse experimento é de uma limpeza a cada 10 minutos, quando da presença de picos superiores a 200 ppm no intervalo de leitura.

Essa limpeza dura 2 minutos e também é feita com o ensaio em andamento, possibilitando assim a leitura de pelo menos 10 pontos sequenciais e, a conseqüente perda de duas leituras consecutivas.

4.1.3. Medidor de CO₂ e CH₄

Para a análise do CO₂ e do CH₄ presentes no biogás, antes e depois da filtragem, foi utilizado o equipamento Eagle 2 da fabricante RKI Instruments (Figura 5). Este equipamento possui suas características descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Características do equipamento Eagle 2

Range:	0 a 60.0 %vol (CO ₂) 5.0 a 100.0 %vol (CH ₄)
Resolução do sensor:	0.2 %vol (CO ₂) 0.5 %vol (CH ₄)
Temperatura de operação:	- 20° a 50° C
Umidade Relativa:	< 85 % - Não condensada
Princípio de medição:	Sensor infravermelho



Figura 5: Painel Frontal do equipamento Eagle 2.

O fabricante deste equipamento sugere que, ao início de cada leitura, seja feito apenas um procedimento de leitura de ar fresco. Isso serve para inserir nos

canais de leitura o valor presente no ar atmosférico dos gases que serão lidos durante o ensaio.

O tempo de resposta devido ao comprimento da sonda é considerado pelo fabricante como sendo de 12 segundos. Para efeitos deste trabalho, esse tempo será desconsiderado e, o valor medido será considerado o valor instantâneo daquela medida.

O fabricante não especifica nenhum tempo de uso ininterrupto máximo para o equipamento, por esse motivo, todas as leituras são feitas sem que o equipamento seja desligado ou orientado para o ar ambiente.

4.1.4. Medidor de temperatura e umidade ambiente

Para a análise da temperatura ambiente e da umidade relativa do ar presentes no local do experimento, foi utilizado o equipamento Minipa MT-241 da fabricante Minipa (Figura 6). Este equipamento possui suas características descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Características do equipamento Minipa MT-241

Range:	0 a 40 °C (Temperatura interna) - 50 a 70 °C (Temperatura externa) 20 a 90 % (Umidade interna)
Resolução do sensor:	0.1 °C (Temperaturas) 1 %vol (Umidade)
Temperatura de operação:	0° a 50° C
Pressão de trabalho:	Atmosférica
Precisão:	± 1.0 °C Entre 0°C e 40°C ± 2.0 °C Entre 40°C e 50°C ± 10% para umidade do ar

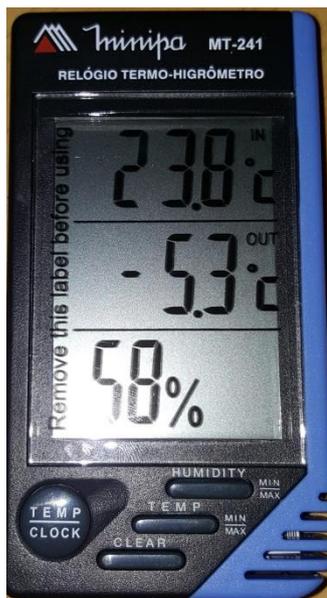


Figura 6: Painel Frontal do equipamento Minipa MT-241.

O fabricante não especifica nenhum tipo especial de procedimento operacional.

4.1.5. Medidor de vazão de Biogás

Para a análise da vazão instantânea do biogás durante o ensaio, foi utilizado um medidor de vazão tipo rotâmetro, modelo BL 14 da fabricante Blaster controles (Figura 7). Este equipamento possui suas características descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Medidor de vazão tipo rotâmetro, modelo BL 14

Range:	100 a 1.100 NI/h
Resolução do sensor:	50 NI/h
Temperatura de operação:	20° a 80° C
Pressão de trabalho:	760 mm Hg
Precisão:	± 2%



Figura 7: Medidor de vazão Tipo Rotâmetro Modelo BL 14.

Embora o fabricante não especifique nenhum tipo especial de procedimento operacional, este equipamento foi desenvolvido para a medição de vazão de ar atmosférico, não para medir a vazão de biogás.

Por ser o único disponível no local do experimento, a escala a ser utilizada pela vazão de biogás foi calculada externamente com o intuito de calibração. A vazão observada de 200 l/h de biogás corresponde a 300 l/h de ar atmosférico bombeado pela mesma abertura de válvula e a vazão de 600 l/h de biogás corresponde a 800 l/h de ar atmosférico.

Para o experimento, foi considerado que o biogás não sofre compressão dentro do medidor de vazão e, portanto, a diferença entre os valores medidos reside apenas no fato de a densidade dos gases serem diferentes.

Isto posto, concluiu-se que a vazão de ar (para qual o equipamento foi projetado) é o valor real da vazão de biogás para a mesma abertura de válvula. Sendo utilizada as vazões de 300 l/h de biogás e 550 l/h de biogás como níveis de vazão em estudo.

4.2. Métodos

4.2.1. Local do experimento

O experimento foi conduzido em propriedade rural, localizada na linha São Francisco, município de Ouro Verde do Oeste - PR, com coordenadas geográficas:

24°44'57.1"S 53°51'40.7"W. Uma vista aérea da propriedade pode ser vista na Figura 8.



Figura 8: Propriedade onde o experimento foi realizado. Fonte: Google Maps®.

Trata-se de uma propriedade rural, a qual possui uma maternidade de suínos. Com o intuito de reduzir o gasto com consumo de energia elétrica, o proprietário instalou um biodigestor e uma unidade geradora de energia elétrica capaz de gerar 50 kWh de energia.

4.2.2. Descrição do experimento

A unidade geradora utiliza biogás proveniente da biodigestão de dejetos suínos, o qual contém em média (de acordo com as medições em fluxo livre dos ensaios realizados) cerca de 65% de CH_4 e 22% de CO_2 , além de H_2S .

O valor de H_2S varia bastante de acordo com as condições do biodigestor, mas foram encontrados valores médios de 595 ppm, variando em um mínimo de aproximadamente 50 ppm e um máximo de aproximadamente 2000 ppm.

O biogás foi retirado através de um dreno existente na linha de alimentação do motor a combustão, enquanto este está em funcionamento. O motor a combustão foi preferencialmente mantido ligado durante os ensaios para que variações na

composição biogás fossem minimizadas, uma vez que ao longo do tempo, a composição do gás que entra no lavador de gases muda, principalmente quanto à concentração de H_2S .

O gás retirado do dreno foi então introduzido em um compressor de ar, que tem por finalidade uniformizar a pressão e a vazão do gás que entrou no lavador.

O biogás foi então conduzido para o lavador de gases. Imediatamente antes de entrar no equipamento foi retirada uma amostra de gás no início e outra ao final do ensaio. O valor médio dessas amostras, quanto à concentração de CO_2 , CH_4 e H_2S serviram de referência para a medição da eficiência de filtração.

Com a disponibilidade de apenas um medidor de CH_4 , CO_2 e H_2S , foi optado por manter medições contínuas no gás filtrado e utiliza a média dos valores de entrada no início e fim dos ensaios.

Variações na altura de coluna de lavagem (3 alturas), vazão de biogás que entra no lavador (2 vazões) e composição da água de filtração (3 composições) foram os parâmetros que variaram entre os ensaios. O total de combinações de ensaios foi de 18 combinações.

As variações entre ensaios foram pensadas de maneira a alterar o tempo de permanência do gás dentro do lavador, além de estudar a influência das composições de água de filtração sugeridas na remoção dos elementos contaminantes.

Por questões de disponibilidade de reagentes, os ensaios utilizando água pura e a solução de carbonato de sódio diluído em água, foram realizados na totalidade e em duplicata. Para a composição de sulfato de ferro III diluído em água, foi possível realizar apenas quatro dos seis ensaios, sem duplicata. Totalizando 28 ensaios.

Após passar pelo lavador de gases, a concentração de CH_4 , CO_2 e H_2S foi medida novamente e o resultado foi comparado com a média dos valores na entrada do gás de fluxo livre, gerando um gráfico de eficiência de remoção de gases.

A frequência de medição da concentração dos gases de saída foi de uma medição a cada minuto, respeitando os parâmetros e procedimentos sugeridos pelos fabricantes dos instrumentos, num total de 50 medições. Ao todo, cada ensaio levou cerca de 1 hora, entre montagem, preparo dos parâmetros, medições e desmontagem.

4.2.3. Variações no Lavador de gases

Por conta da sua forma construtiva, apenas a seção da coluna de filtração tem suas dimensões alteradas, os demais componentes se mantêm fixos em suas posições. O comprimento efetivo de filtração é considerado como o comprimento onde o biogás e a água ficam em contato. Após cada alteração no equipamento, o estudo era iniciado avaliando o resultado em termos de redução de concentração de H_2S , em ppm, do CO_2 em porcentagem e do aumento na concentração do CH_4 .

Foram usadas três alturas efetivas para a coluna de filtração do biogás (Figura 9). A seção do equipamento onde efetivamente o gás é filtrado possuía as alturas de 500 mm, 1.100 mm e 1.500 mm. Como a altura da coluna escolhida é apenas 80 mm menor que a altura de passagem efetiva do gás pela água, as seções dos tubos utilizadas eram ligeiramente menores que os valores utilizados como referência no estudo.

As três alturas foram escolhidas com o intuito de verificar qual a influência do tempo em que o biogás permanece dentro do equipamento de filtração. A menor altura, 500 mm, foi escolhida como parâmetro inicial, analisando valores de duas a três vezes maiores.

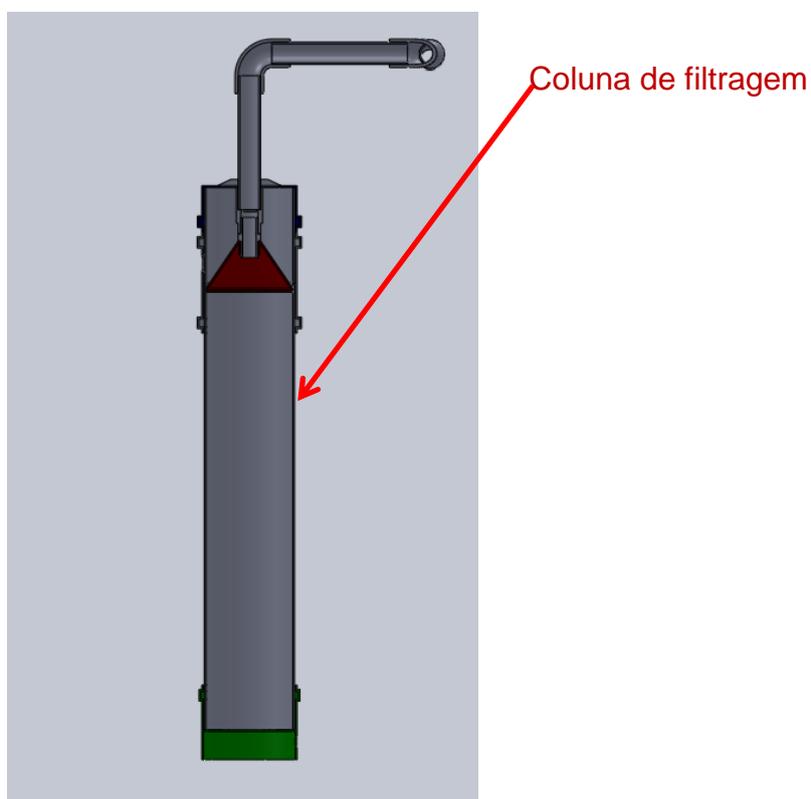


Figura 9: Vista em corte do lavador de gases.

4.2.4. Aditivos à água de filtração

O primeiro ensaio realizado foi utilizando água pura para a lavagem do biogás. Este foi o parâmetro inicial dos testes e visa apenas estudar a solução mais simples possível ao sistema.

Por conta da não disponibilidade comercial da solução proposta por Horikawa et al. (2004) e, utilizando uma simplificação do mecanismo químico, o íon de ferro III foi escolhido para atuar como reagente na coluna de filtração, através do uso do sulfato de ferro III. As reações esperadas são as mesmas observada na equação (10).

A composição da água de filtração composta de sulfato de ferro III diluído em água em uma concentração de 4,0 g/l (ou 0,01mol/l) foi utilizada. A disponibilidade comercial desse reagente e, seu preço relativamente baixo, ao redor de 70,00 reais o quilograma, foram levadas em conta na escolha.

Carbonato de sódio, comercialmente conhecido como barrilha leve, é usado para a manutenção do pH de piscinas e possui preço acessível, cerca de 9,00 reais por quilograma.

Por alterar o pH do meio, elevando o pH da água e por reagir quimicamente com o CO_2 foi escolhido como reagente dentro da coluna de filtração do equipamento, além de aproveitar seu efeito tampão que garante pH estabilizado em valores acima de 7, quando presente no meio, o equilíbrio carbonato/bicarbonato ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$).

Hikita et al. (1976) mostrou que grandes quantidades de CO_2 foram absorvidas pela passagem do CO_2 em solução aquosa de carbonato – bicarbonato de sódio. Por isso, como terceira variação na composição da água de filtração, foi utilizada uma solução de carbonato de sódio diluído em água em uma concentração de 10,0 g/l (ou 0,094 mol/l).

Nos dois casos, o fator custo foi utilizado para definir a concentração em estudo. Usou-se a definição de que os custos operacionais fossem menores que 20,00 reais por composição. Ficando em cerca de 15,00 reais o custo da composição da solução de sulfato de ferro III diluído em água em uma concentração de 4,0 g/l (ou 0,01mol/l) e cerca de 5,00 reais o custo da composição da solução de carbonato de sódio diluído em água em uma concentração de 10,0 g/l (ou 0,094 mol/l).

4.2.5. Vazão da Água

A água de lavagem do equipamento circula através do mesmo utilizando-se uma bomba d água comercialmente disponível. Como esse tipo de bomba fornece uma vazão e pressão fixas que varia unicamente com a altura de bombeamento, não foi variado esse parâmetro.

Uma configuração conhecida como “by-pass” foi adicionada ao circuito de bombeamento da água de filtração e, trata-se de um desvio que liga a saída de água da bomba com a entrada, fazendo com que água recircule na bomba, diminuindo a vazão de saída. Essa configuração pode ser regulada através de um registro, mostrado na Figura 3.

Apenas a vazão máxima (by-pass totalmente fechado) foi utilizada, fornecendo uma vazão de 1,8 m³/h, segundo o manual do fabricante da bomba. Outras vazões são possíveis e ficam sugeridas para trabalhos futuros.

4.2.6. Vazão do gás

Antes de entrar no equipamento de filtração, o biogás passa por um compressor com o intuito de manter a pressão constante ao longo do ensaio. Logo após o compressor, o biogás passa pelo medidor de vazão do tipo rotâmetro onde sua vazão pode ser controlada.

A pressão de trabalho do compressor é de 0,91 mca e é assumida como constante ao longo do tempo. Uma vez que nenhum parâmetro do compressor pode ser alterado seja mecanicamente, seja eletricamente, a pressão é considerada constante dentro do lavador de gases.

Na saída do medidor de vazão existe uma válvula capaz de controlar a variável dependente que, neste caso, é a vazão do gás e que é controlada em dois níveis de ensaio: 300 l/h de biogás e 550 l/h de biogás.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a aquisição dos dados dos ensaios, estes foram tratados de acordo com a Equação (14) para gerar a eficiência de remoção instantânea do equipamento em um dado minuto de operação.

O parâmetro inicial de cada variação foi o teste utilizando água pura. Para cada um dos 28 ensaios realizados, três curvas conforme a Figura 10 foram geradas. A Figura 10 mostra um teste típico para a água pura como elemento filtrante e representa o teste com uma coluna de 1.100 mm de altura, com 300 l/h de vazão de biogás.

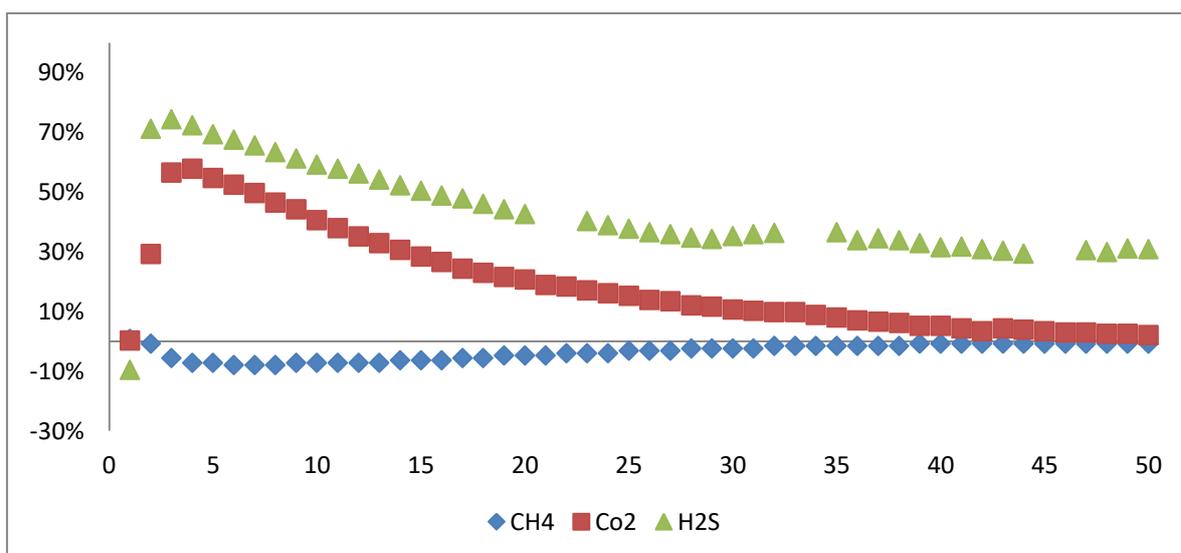


Figura 10: Eficiência de remoção do teste: repetição, coluna 1.100 mm, 300 l/h de biogás e água pura.

A Figura 11 representa o teste com uma coluna de 1.100 mm de altura, com 300 l/h de vazão de biogás e carbonato de sódio diluído em água como elemento filtrante.

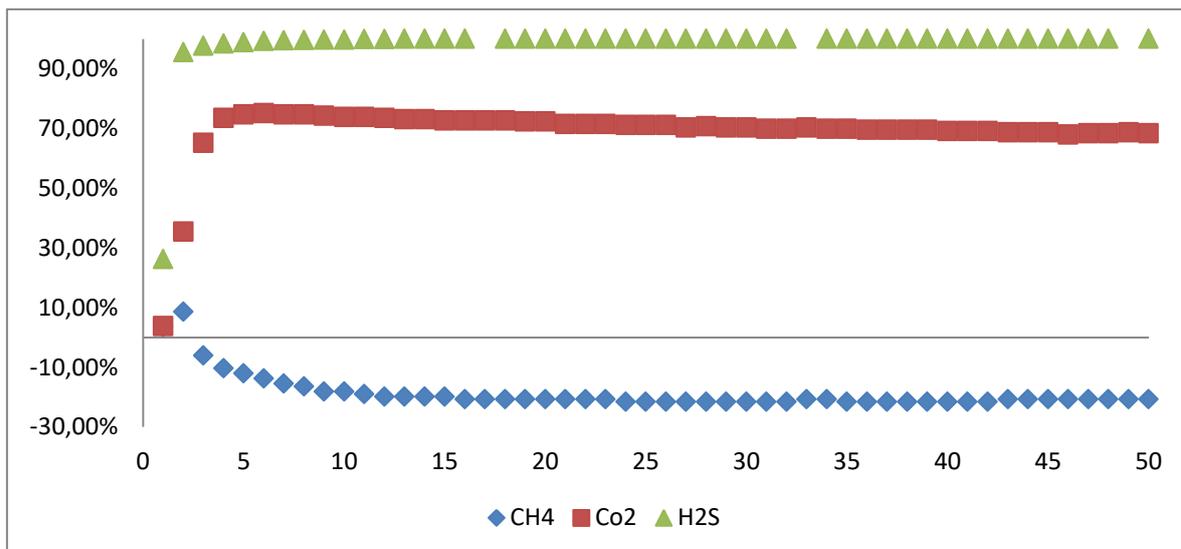


Figura 11: Eficiência de remoção do teste: repetição, coluna 1.100 mm, 300 l/h de biogás e carbonato de sódio.

Ao analisarmos cada curva de cada ensaio individualmente, pôde-se observar que uma tendência de comportamento existiu, para cada elemento filtrante. Embora os resultados sejam, conforme o esperado, diferentes, as curvas se assemelham em forma, como mostrado na Figura 12, que representa o teste com uma coluna de 500 mm de altura, com 550 l/h de vazão de biogás e carbonato de sódio diluído em água como elemento filtrante.

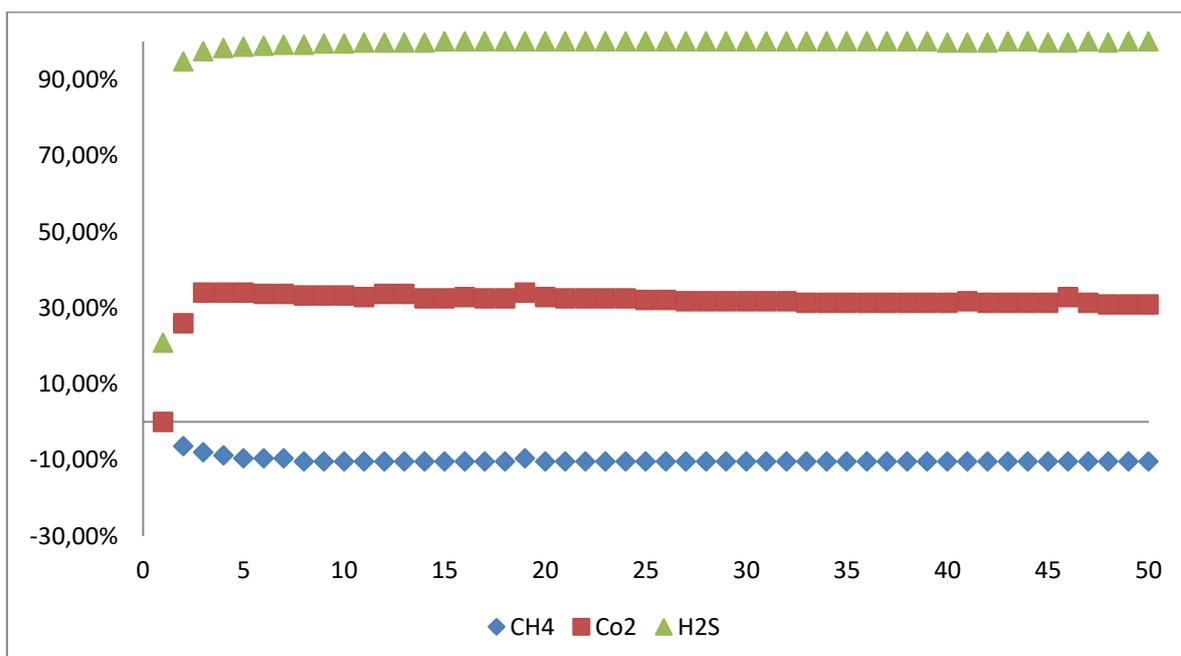


Figura 12: Eficiência de remoção do teste: repetição, coluna 500 mm, 550 l/h de biogás e carbonato de sódio.

As semelhanças entre as curvas e as tendências suaves de resultados, levam a conclusão de que não existe nenhum fator que desencadeie uma reação não esperada, como um pico em determinado ponto ou queda abrupta dos resultados.

Para condensar as análises aqui apresentadas, elas foram tratadas estatisticamente de modo a comparar as variações operacionais e construtivas do equipamento em desenvolvimento.

Como cada teste gerou três curvas com 50 pontos cada (em média), durante 50 minutos de teste, os resultados foram compilados de maneira a reduzir o número de pontos em cada curva e facilitar a interpretação dos dados.

As análises dos parâmetros mais relevantes foram compilados da seguinte maneira:

- Das três composições da água de filtragem, duas (água pura e carbonato de sódio diluído em água) foram inteiramente repetidas e geraram duas repetições de seis variações cada;
- Para sulfato de ferro III diluído em água, foi possível a execução de 4 testes, sem repetição, para as colunas de 1.100 mm e 1.500 mm;
- Esses resultados foram divididos em seis intervalos de tempo:
 - A média de valores de remoção para os primeiros cinco minutos (chamada de T_5);
 - A média de valores de remoção entre seis e dez minutos (chamada de T_{10});
 - A média de valores de remoção entre onze e vinte minutos (chamada de T_{20});
 - A média de valores de remoção entre vinte e um e trinta minutos (chamada de T_{30});
 - A média de valores de remoção entre trinta e um e quarenta minutos (chamada de T_{40});
 - A média de valores de remoção entre quarenta e um e cinquenta minutos (chamada de T_{50});
- Cada componente do biogás em estudo (CH_4 , CO_2 e H_2S) foi analisado separadamente;

- Os resultados foram comparados primeiramente analisando-se somente o efeito da composição química da água de filtragem, sem analisar nenhuma outra variação no equipamento;
- Depois, num segundo grupo, analisando a composição química da água e a vazão de biogás utilizada;
- E finalmente, um terceiro grupo analisando a composição química da água e a altura de coluna de filtragem do equipamento.

Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.1. Influência da composição química da água de filtragem no aumento da concentração de CH₄

Conforme mostrado na Figura 13, observa-se um aumento na concentração de metano quando se analisa apenas a influência da composição da água de filtragem. As médias ao longo do tempo são mostradas na Tabela 6.

Pode se notar que, para a água pura, o aumento na concentração de metano ao longo dos ensaios atingiu seu ápice em T₁₀ e começou a cair em até atingir patamares iguais aos do gás no fluxo livre por volta de T₃₀.

O mesmo tipo de comportamento é observado com o uso de sulfato de ferro III. Como o dióxido de carbono é apenas diluído nessa composição, a saturação deste em água se assemelha a saturação quando do uso de água pura. Isso porque essa composição foca na remoção do sulfeto de hidrogênio e não dióxido de carbono.

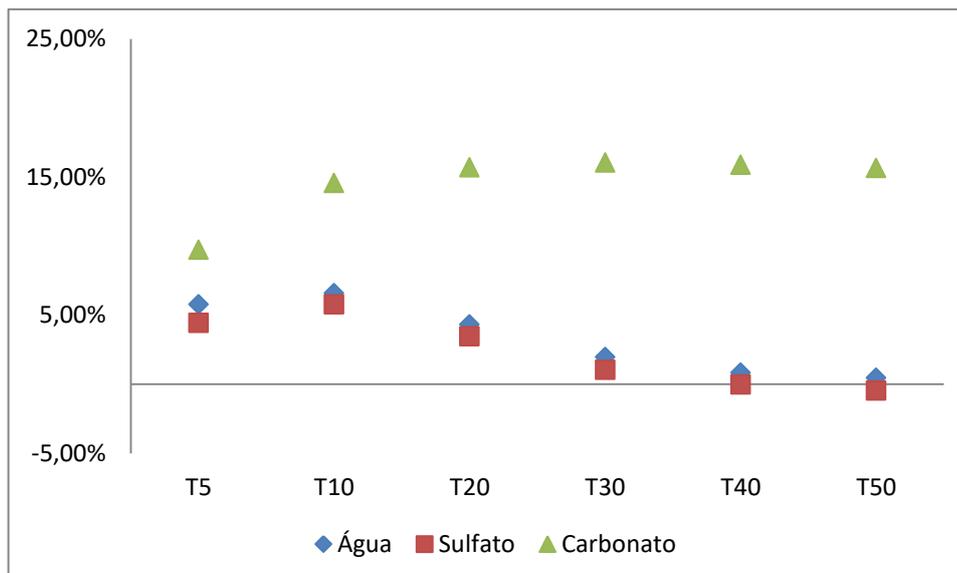


Figura 13: Influência da composição química da água no aumento da concentração de CH₄.

Tabela 6: Valores da Influência da composição química da água no aumento da concentração de CH₄ ao longo do ensaio

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	5,78	6,59	4,32	1,97	0,83	0,40
Sulfato de Ferro III	4,42	5,78	3,45	1,04	-0,02	-0,46
Carbonato de Sódio	9,73	14,56	15,69	16,02	15,87	15,65

Para a composição com carbonato de sódio, também se observa um pico ao redor de T₁₀ e T₂₀, mas os valores médios do aumento da concentração de metano são maiores e permanecem maiores ao longo do período total do ensaio.

Cabe aqui ressaltar que metano não é criado durante os ensaios, dentro do equipamento de filtragem. Esse aumento se explica pela remoção de dióxido de carbono, que fica retido na água de filtragem e altera a concentração relativa do metano na amostra.

Ao realizar uma comparação das médias utilizando-se o teste T, conclui-se que para o gás metano, não existem evidências estatísticas que o comportamento

da água pura e o comportamento da água com Sulfato de ferro III sejam diferentes, ou seja, podemos considerar as duas curvas estatisticamente iguais.

Com o uso de carbonato de sódio diluído em água, existem evidências estatísticas que o comportamento da curva difere das demais. Podemos então afirmar, que esta composição da água de filtragem é a que melhor resultado apresentou quanto ao aumento da concentração de metano.

5.2. Influência da composição química da água de filtragem na remoção de CO₂

Ao se analisar a remoção de dióxido de carbono, usando como único fator de influência a composição química da água, percebe-se que de maneira similar ao metano, a remoção do dióxido de carbono com o uso de sulfato de ferro III e água pura atingiu seu ápice em T₅ e voltou a patamares similares aos de fluxo livre entre T₃₀ e T₄₀.

Novamente, testes estatísticos mostram que não existe diferença entre as duas amostras, o que pode ser novamente explicado pela reação química esperada com o sulfato de ferro III. A reação química foca na remoção de sulfeto de hidrogênio, não reagindo com o dióxido de carbono e se comportando de maneira similar a remoção com água pura.

Os resultados apresentados na Figura 14, bem como na Tabela 7, mostram que com o uso de carbonato de sódio, a remoção de CO₂ foi mais elevada já em T₅, e seus valores permaneceram mais altos que as demais composições durante todo o teste. Além de permanecerem mais altos, os valores de remoção do dióxido de carbono ficaram relativamente estáveis durante a execução dos ensaios.

Conforme demonstrado nos resultados da Tabela 7, de T₁₀ em diante as curvas ficaram separadas por uma diferença muito grande. Sarperi et al. (2014) encontrou queda semelhante na absorção do CO₂ ao longo do tempo de seu experimento e justificou o fato a saturação de sua solução, composta de escória de fundição.

Neste caso, a saturação da água, tanto pura quanto com sulfato de ferro III reduziu a capacidade de filtração do equipamento e, uma vez que o composto com carbonato de sódio reage quimicamente com o dióxido de carbono, os valores se

mantêm mais elevados ao longo do ensaio, com uma pequena queda que sugere o consumo do reagente ao longo do tempo.

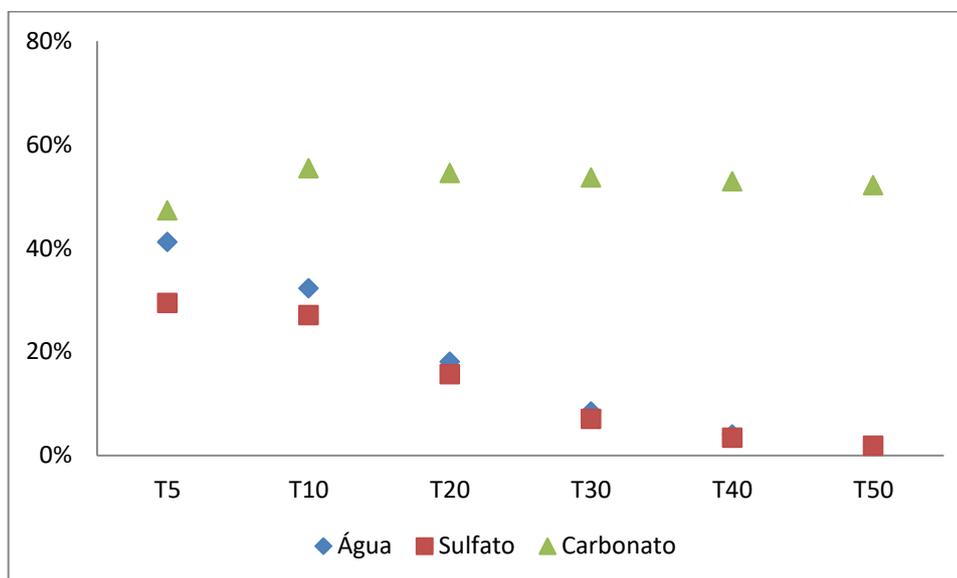


Figura 14: Influência da composição química da água na remoção de CO₂ ao longo do ensaio.

Tabela 7: Valores da influência da composição química da água na remoção de CO₂ ao longo do ensaio

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	41,15	32,24	18,08	8,42	4,02	1,77
Sulfato de Ferro III	29,38	27,04	15,64	7,04	3,37	1,83
Carbonato de Sódio	47,25	55,44	54,47	53,65	52,87	52,17

5.3. Influência da composição química da água de filtragem na remoção de H₂S

Para a remoção de sulfeto de hidrogênio, todos os ensaios são considerados estatisticamente diferentes entre si e, para cada composição química da água de filtragem, os resultados mostraram um comportamento distinto, conforme a Figura 15 e a Tabela 8.

Água pura atingiu seu ápice de remoção por volta de T₅, assim como os demais testes e, com valores muito similares aos obtidos com sulfato de ferro III no mesmo período. Porém, como o sulfato de ferro III continua reagindo com o sulfeto de hidrogênio a remoção do mesmo se mantém ao longo dos ensaios ao passo que, para água pura existe uma clara queda na capacidade de remoção.

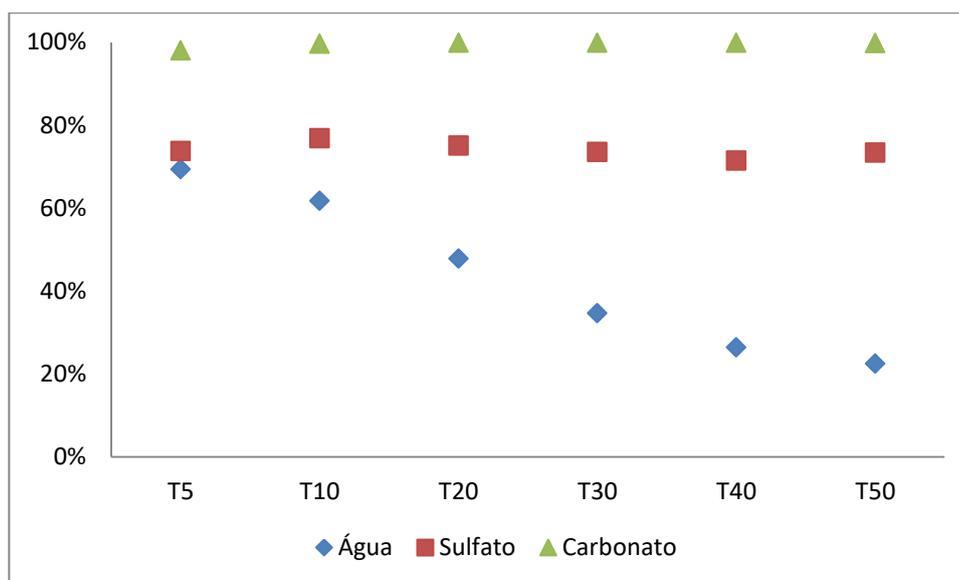


Figura 15: Influência da composição química da água na remoção de H₂S ao longo do ensaio.

Tabela 8: Valores da influência da composição química da água na remoção de H₂S ao longo do ensaio.

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	69,34	61,67	47,79	34,62	26,33	22,39
Sulfato de Ferro III	73,71	76,85	75,06	73,50	71,42	73,36
Carbonato de Sódio	97,97	99,59	99,82	99,87	99,84	99,77

Os menores valores de remoção a água pura são atingidos por volta de T₄₀, enquanto que para as demais composições, existe pouca ou nenhuma redução na quantidade de sulfeto de hidrogênio removido ao longo de todo o ensaio.

A remoção alcançada com a utilização de sulfato de ferro III foi cerca de 30% menor que a alcançada com o carbonato de sódio. O carbonato de sódio removeu quase que por completo o sulfeto de hidrogênio, na verdade, em algumas leituras usadas para a confecção das médias "T", não foi detectada a presença de H₂S de T₁₀ a T₅₀.

Sarperi et al. (2014) comenta que o fator limitante para a remoção simultânea desses gases (CO₂ e H₂S) é a presença de CO₂, porém em seu estudo, os reagentes visavam à transformação simultânea do CO₂ e H₂S em outros compostos. Enquanto as melhores concentrações de reagentes removiam boa parte do dióxido de carbono, Sarperi et al. (2014) conseguiram níveis não detectáveis de sulfeto de hidrogênio.

A remoção a níveis não detectáveis do sulfeto de hidrogênio neste trabalho foi alcançada com a solução de carbonato de sódio diluído em água. Porém, segundo SAWYER e MCCARTY, (1978) *apud* Haas (2013) afirmam em pH alcalinos existe a predominância de S⁻² na solução.

Este elemento é muito mais solúvel em água e, uma vez que na concentração utilizada de carbonato de sódio o pH gira em torno de 9, a solubilidade deste aumenta, possibilitando a maior remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás.

5.4. Influência da vazão de biogás no aumento da concentração de CH₄

Nas análises anteriores, a influência das composições da água de filtragem ao longo do tempo ficou mais evidente que as configurações do equipamento. Essa primeira análise permitiu isolar apenas a influência do elemento filtrante no estudo.

As figuras 16 e 17, assim como as Tabelas 9 e 10 mostram, respectivamente, os resultados obtidos com o ganho de metano variando-se a vazão de entrada do biogás no equipamento, de 300 l/h para 550 l/h.

A vazão maior resulta em um menor tempo de permanência do biogás dentro do equipamento, diminuindo assim eficiência do aumento da concentração de metano ou remoção dos gases estudados.

De uma maneira geral, para o metano, a água de filtragem composta por água pura ou por sulfato de ferro III diluído em água mostraram comportamento similar. Ao analisarmos as médias propostas nesse estudo, estatisticamente não é

possível descartar que os resultados sejam diferentes. Novamente podendo ser explicado pelo fato de o sulfato de ferro III não estar objetivando a remoção de outros gases que não o sulfeto de hidrogênio.

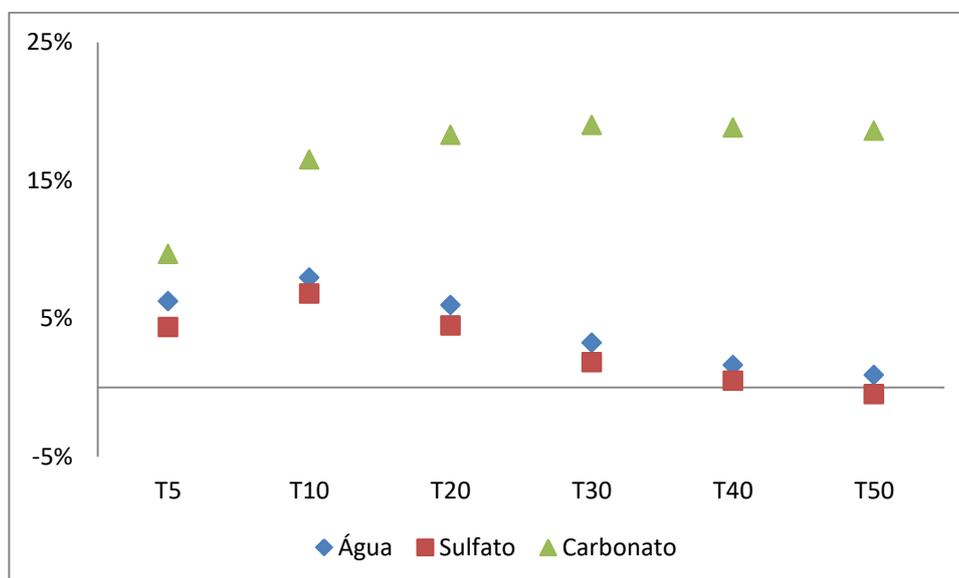


Figura 16: Aumento da concentração de CH_4 , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.

Tabela 9: Valores do aumento da concentração de CH_4 , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	6,22	7,94	5,96	3,23	1,60	0,89
Sulfato de Ferro III	4,37	6,79	4,49	1,82	0,47	-0,49
Carbonato de Sódio	9,64	16,48	18,28	18,98	18,81	18,59

Tanto para a água pura, quanto para o sulfato de ferro III diluído em água, entre T₃₀ e T₄₀, os valores iniciais de metano (similares aos gases de fluxo livre) voltaram a ser obtidos, indicando que o sistema não mais conseguia mais filtrar o CO_2 , reduzindo a quantidade proporcional de metano novamente.

Outro ponto relevante que pode ser observado é que, para a vazão de 300 l/h, os valores máximos são ligeiramente maiores e permanecem mais altos por um

período maior de tempo, quando comparados à vazão de 550 l/h. Isso se deve ao fato de o tempo de contato do gás com o elemento filtrante ser maior quanto menor a vazão de entrada.

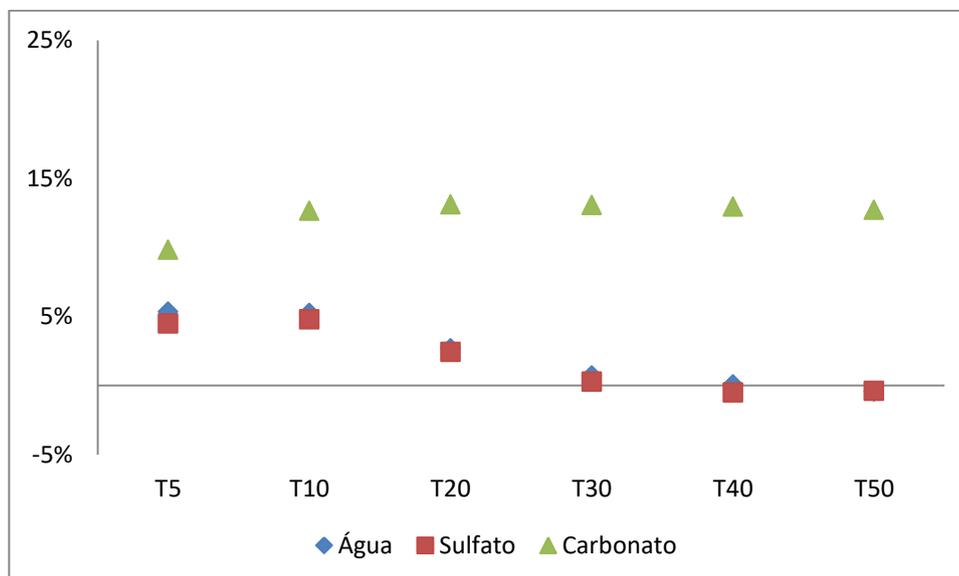


Figura 17: Aumento da concentração de CH_4 , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h.

Tabela 10: Valores do aumento da concentração de CH_4 , ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	5,34	5,24	2,67	0,71	0,06	-0,34
Sulfato de Ferro III	4,47	4,77	2,41	0,27	-0,51	-0,40
Carbonato de Sódio	9,81	12,64	13,09	13,06	12,93	12,71

Para a composição de carbonato de sódio diluído em água, os valores do aumento na concentração do metano são maiores quando comparado às outras composições, e permanecem relativamente constantes ao longo do tempo total do ensaio.

Os valores de ganho de metano seguiram o mesmo comportamento com o carbonato de sódio, quando comparado às outras composições, levando-se em

conta a vazão de entrada do gás, ou seja, os picos de ganho foram atingidos em menos tempo e permaneceram mais altos por um tempo mais elevado.

Para todas as composições de água de filtragem, a remoção das impurezas foi melhor quanto menor a vazão de entrada do gás. Foi observado também que carbonato de sódio diluído em água representou os melhores resultados e que, água pura e sulfato de ferro III diluído em água apresentaram os mesmos resultados. Portanto, a melhor combinação de configuração é o uso de 300 l/h de vazão de biogás com carbonato de sódio diluído em água.

5.5. Influência da vazão de biogás na remoção de CO₂

Os resultados apresentados nas Figuras 18 e 19 (Tabelas 11 e 12) mostram a remoção do CO₂ para as variações de vazão de gás de 300 l/h e de 550l/h, respectivamente. Assim como nos resultados anteriores, as composições de água pura e de sulfato de ferro III diluído em água apresentaram curvas semelhantes entre si.

Resultados de comparações de médias com o uso de um teste T mostraram que não existem variações significativas nas amostras e não existem evidências estatísticas que mostrem que essas médias são diferentes entre si.

Para as duas composições de água de filtragem, os picos de remoção foram observados em T₅ e, em T₄₀ os valores já eram significativamente próximos aos valores presentes no biogás antes da purificação. O início da saturação da água, para os dois compostos, pode ser observada entre T₁₀ e T₂₀, nessa região a remoção do CO₂ começa a cair pois a dinâmica da saturação muda. Quanto maior a concentração de CO₂ presente na água, mais lenta é a remoção de impurezas, afetando assim o resultado do ensaio.

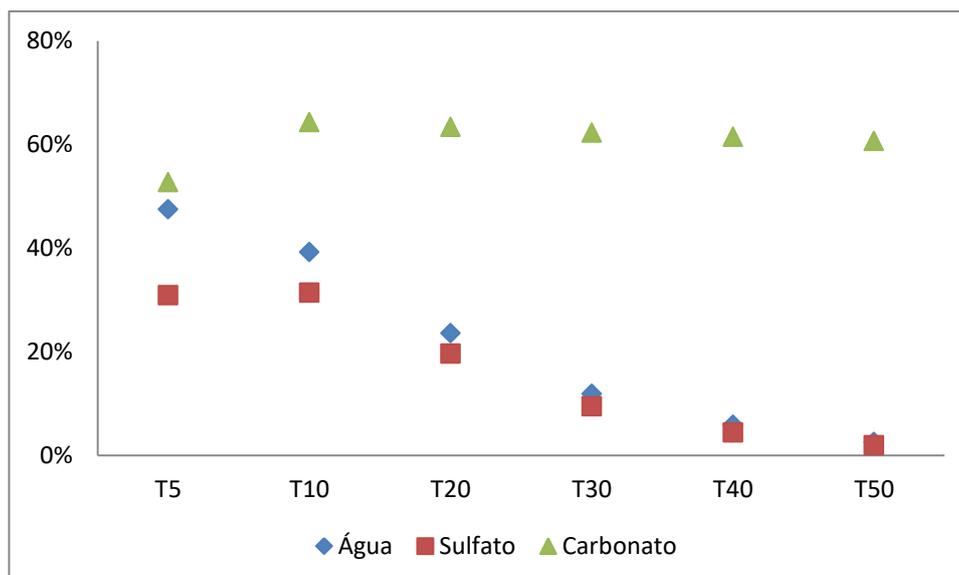


Figura 18: Remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.

Tabela 11: Valores da remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	47,43	39,23	23,55	11,86	5,84	2,54
Sulfato de Ferro III	30,91	31,40	19,59	9,44	4,40	1,90
Carbonato de Sódio	52,71	64,29	63,35	62,27	61,44	60,67

Para a composição da água com carbonato de sódio, o pico de remoção ocorreu em T₁₀, mas se manteve alta ao longo do ensaio. Apesar da pequena queda, mostrada ao longo do ensaio.

Essa queda pode ser explicada pelo aumento, ao longo do tempo, da proporção de CO₂ na água de filtragem. Sugerindo que, com tempo de utilização suficientemente longo, a remoção de CO₂ irá cair a níveis não mais viáveis.

Xiao et al. (2014) obteve resultados similares para a remoção de CO₂, alterando a relação entre vazão de entrada de água e vazão de entrada de gás. Em seu estudo, ele mostrou que quanto menor essa relação melhor era a remoção deste elemento.

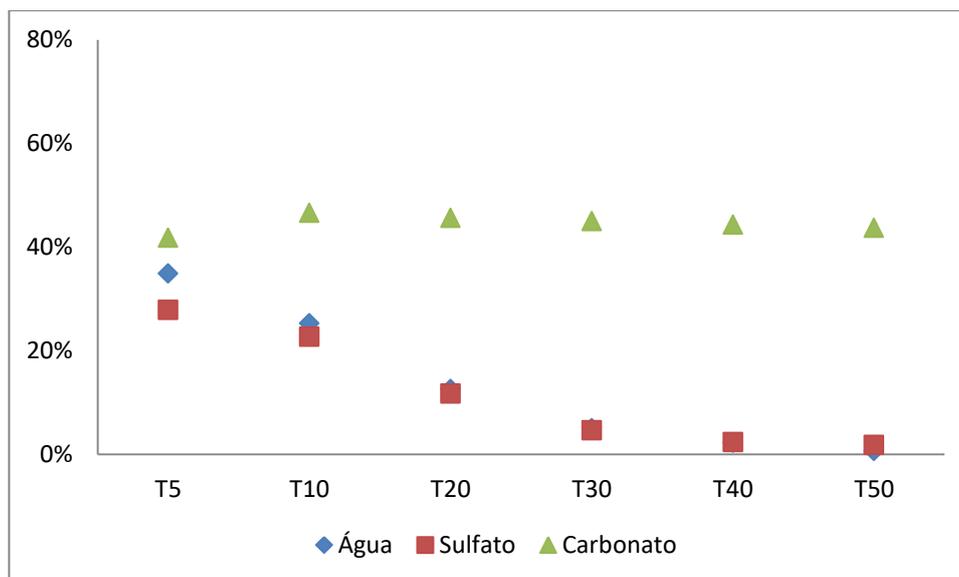


Figura 19: Remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h.

Tabela 12: Valores da remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	34,86	25,25	12,60	4,99	2,21	0,60
Sulfato de Ferro III	27,84	22,69	11,69	4,64	2,34	1,76
Carbonato de Sódio	41,79	46,58	45,59	45,02	44,31	43,68

A relação entrada de água x entrada de gás altera o tempo que o biogás fica em contato com a superfície do elemento filtrante, e no presente trabalho esse tempo é alterado apenas pela variação da vazão de entrada do biogás, uma vez que a vazão da água foi mantida fixa em todos os ensaios.

Assim como para as outras composições, os valores de remoção do dióxido de carbono foram melhores para os valores mais baixos de vazão de biogás na entrada do equipamento. Isso pode ser explicado pelo tempo em que o biogás permanece dentro do filtro, permitindo que uma maior quantidade de dióxido de carbono seja absorvida pela água de filtração.

A influência da composição da água de filtragem também foi observada neste caso. Sendo os melhores resultados compostos pela vazão de biogás em 300 l/h com o uso de carbonato de sódio como elemento filtrante.

5.6. Influência da vazão de biogás na remoção de H₂S

Conforme mostrado nas Figuras 20 e 21 e suas respectivas Tabelas (13 e 14), cada composição de água de filtragem teve um comportamento distinto quanto à remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás.

Assim como em resultados anteriormente apresentados, as maiores remoções aconteceram entre T₅ e T₁₀, para todas as composições. Porém, para a água pura e conforme outros resultados, logo após esse pico os valores de remoção do sulfeto de hidrogênio caem aos níveis do fluxo livre, ou muito próximos deles, indicando uma saturação do sistema ou uma incapacidade de remoção em níveis úteis.

Esse resultado pode ser explicado pela diminuição do pH da água para valores mais ácidos. Conforme Sarperi et al. (2014), a remoção simultânea de CO₂ e H₂S é fortemente influenciada pela presença do CO₂.

Os resultados sugerem que, ao mesmo tempo em que a concentração de CO₂ na água aumenta (aumentando o pH da água e diminuindo a solubilidade do H₂S), a absorção de H₂S cai a níveis baixos, mas mesmo após essa saturação de CO₂, H₂S continua sendo absorvido em uma proporção menor.

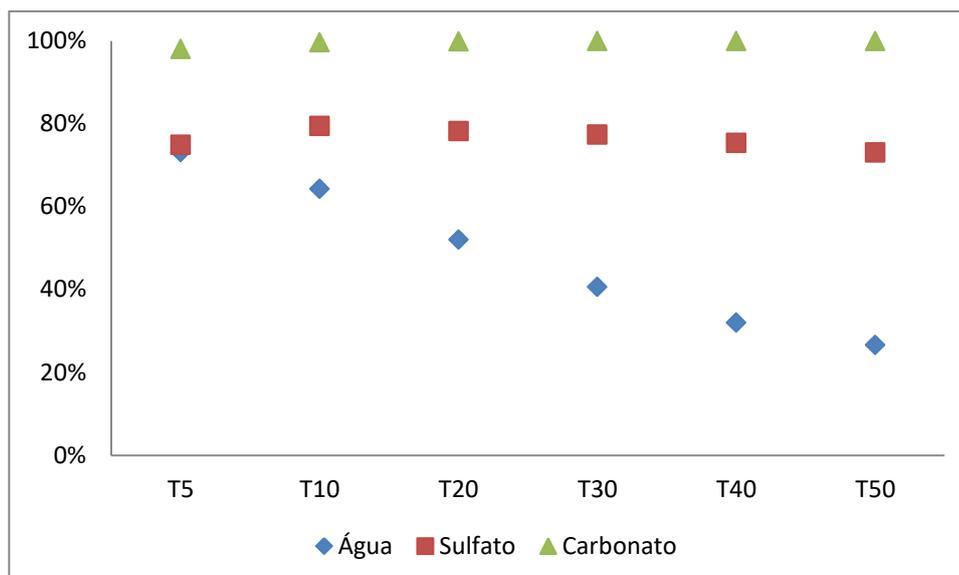


Figura 20: Remoção de H₂S, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.

Tabela 13: Valores da remoção de H₂S, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	73,09	64,29	52,01	40,59	31,95	26,62
Sulfato de Ferro III	74,87	79,43	78,21	77,36	75,37	73,03
Carbonato de Sódio	97,97	99,63	99,84	99,89	99,90	99,89

Mesmo em se tratando de água pura, os valores são relativamente melhores quanto menor a vazão de gás de entrada. Huang et al. (2015) afirmam que um método de filtração preliminar de biogás a baixa pressão é interessante onde existe água em abundância.

Para as duas vazões de biogás estudadas, os picos de remoção de H₂S são próximos para a água pura e sulfato de ferro III diluído em água. Isso sugere que, com água em abundância disponível, a água pura conseguiria manter os mesmos resultados que o sulfato de ferro III se fosse continuamente reposta, ao invés de voltar para o reservatório.

Sulfato de ferro III diluído em água mostrou comportamento similar a água pura nos primeiros 5 minutos de operação, mas como essa composição visava reagir com o sulfeto de hidrogênio, a remoção do mesmo se manteve em valores altos por mais tempo.

Ao mesmo tempo, percebe-se que à medida que o sulfato de ferro III vai sendo consumido pela reação, os valores de remoção do sulfeto de hidrogênio tem uma ligeira queda.

Em um tempo de uso suficientemente grande, sugere-se que o sulfato de ferro III não exista mais em solução e os valores de remoção se aproximem novamente dos valores conseguidos com água pura, sendo necessário regenerar o Fe^{2+} para Fe^{3+} .

Assim como em outros resultados, para o sulfato de ferro III diluído em água, os valores foram mais altos quanto menor foi a vazão do biogás na entrada do equipamento. Isso se explica pelo tempo que o sulfeto de hidrogênio tem para reagir dentro do equipamento, sendo mais ou menos removido, dependendo da vazão do biogás.

O ensaio utilizando carbonato de sódio diluído em água mostrou-se como sendo a melhor composição. Remoções acima de 99% após T_5 foram registradas em todos os testes e, em muitos deles, após T_{10} não houve mais detecção de sulfeto de hidrogênio.

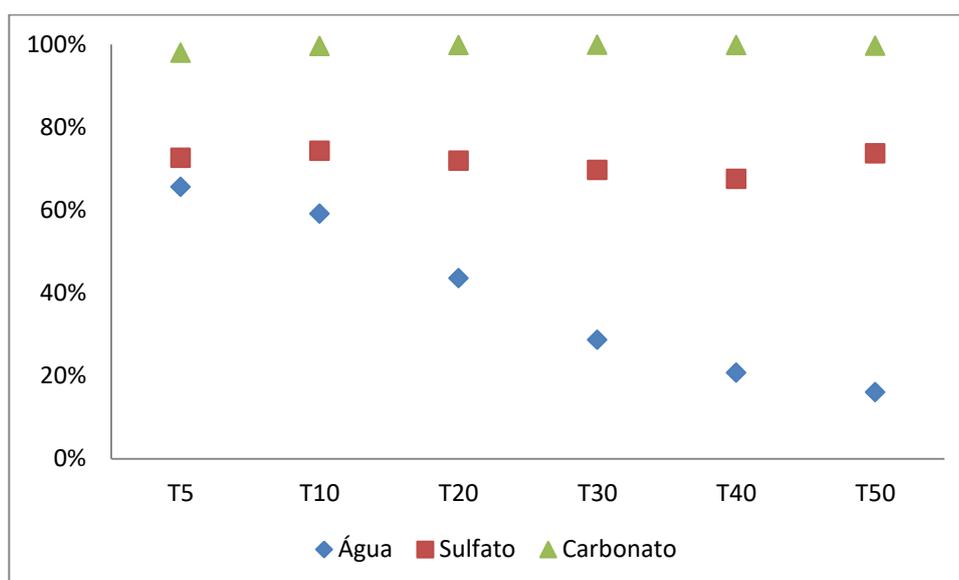


Figura 21: Remoção de H₂S, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 550 l/h.

Tabela 14: Valores da remoção de H₂S, ao longo do ensaio, com vazão de biogás em 300 l/h.

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	65,59	59,06	43,57	28,65	20,71	16,06
Sulfato de Ferro III	72,56	74,27	71,91	69,64	67,46	73,68
Carbonato de Sódio	97,96	99,56	99,79	99,84	99,78	99,64

Para o caso do carbonato de sódio, não é possível afirmar com os dados obtidos, se uma vazão menor de gás melhoraria a absorção de sulfeto de hidrogênio. Isso porque com a vazão mais alta, a remoção foi praticamente total em todos os ensaios realizados.

O que se consegue afirmar com segurança é que, para os parâmetros testados nesse equipamento, até 550 l/h de vazão de biogás é possível obter total (ou quase total) remoção de sulfeto de hidrogênio, com o uso do carbonato de sódio.

Mais uma vez, observou-se que a melhor configuração, ou neste caso a configuração suficiente, é o uso de carbonato de sódio como elemento filtrante e vazão de biogás de até 550 l/h. Mesmo assim, se sugere o uso da vazão de 300 l/h.

5.7. Influência da altura de coluna do equipamento no aumento da concentração de CH₄

Os resultados da influência da altura de coluna do equipamento, assim como a vazão do gás na entrada do equipamento, formaram um dos grupos em que o estudo foi dividido. Para a altura de 500 mm de coluna de filtragem, não foi possível o estudo com o sulfato de ferro III diluído em água e, por esse motivo, não está apresentado os resultados com essa variação.

O aumento da concentração de CH₄ ao longo dos ensaios são mostrados nas Figuras 22, 23 e 24 e suas tabelas de dados (Tabelas 15, 16 e 17). Entre T₅ e

T₁₀ ocorreu um pico tanto para o a água pura quanto para o sulfato de ferro III diluído em água (com exceção para a coluna de 500 mm, que nada pode se afirmar).

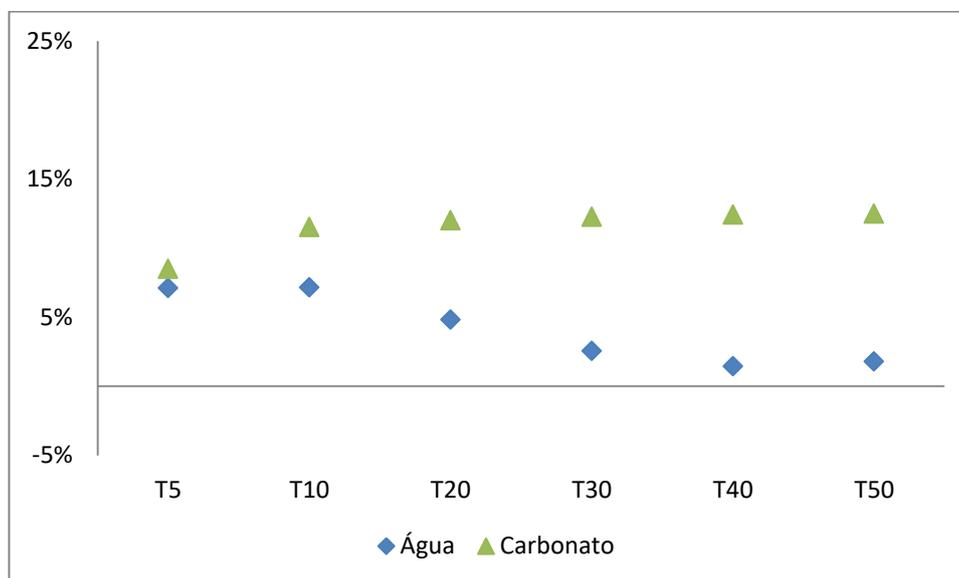


Figura 22: Aumento da concentração de CH₄, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm.

Após o pico de aumento de concentração, os valores caem até que, entre T₃₀ e T₄₀, os valores ficaram praticamente iguais aos valores iniciais do ensaio. Esse comportamento está bastante associado com a remoção de CO₂, que se comporta da mesma maneira.

A composição da água de filtragem com carbonato de sódio mostrou seu pico mais a frente, geralmente por volta de T₃₀, apesar de os valores iniciais estarem muito próximo dos máximos. E permaneceram altos durante o restante de tempo do teste.

Ao contrário dos testes com mudança na vazão do gás, o tempo de permanência da água parece ter um efeito prejudicial no aumento de concentração de CH₄ na mistura. Quanto maior o comprimento da coluna de filtragem, menor é o ganho de metano na mistura. Principalmente para a água pura e para a água com sulfato de ferro III.

Tabela 15: Valores do aumento da concentração de CH_4 , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	7,10	7,16	4,82	2,55	1,46	1,20
Sulfato de Ferro III	-	-	-	-	-	-
Carbonato de Sódio	8,50	11,52	12,01	12,27	12,43	12,49

Porém, análises estatísticas das médias apresentadas, seja para a água pura comparada entre alturas, seja para a água com sulfato de ferro III comparada entre alturas (exceto a coluna de 500 mm), além da comparação cruzada entre alturas e composição de água de filtragem, não se pode descartar a hipótese nula, ou seja, estatisticamente os resultados em relação as alturas são iguais.

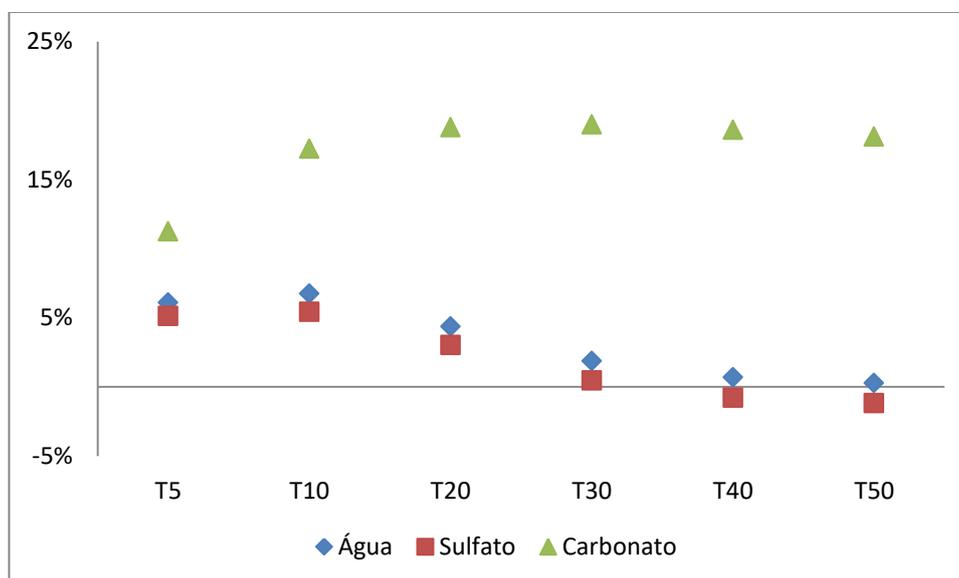


Figura 23: Aumento da concentração de CH_4 , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm.

Tabela 16: Valores do aumento da concentração de CH_4 , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	6,09	6,74	4,37	1,86	0,69	0,27
Sulfato de Ferro III	5,12	5,43	3,03	0,46	-0,80	-1,18
Carbonato de Sódio	11,25	17,24	18,79	18,99	18,61	18,12

Para a composição da água de filtragem com carbonato de sódio, o comportamento é ligeiramente diverso. Para as alturas de colunas os resultados são estatisticamente diferentes entre si, porém, entre a coluna de 1.100 mm e 1.500 mm houve uma pequena queda no ganho de metano.

Resultados melhores são vistos quanto maior a coluna de filtragem. Porém até certo limite. Esse limite parece ser ao redor de 1.000 mm para o carbonato de sódio e, já é o suficiente em 500 mm tanto para a água pura quanto para a solução de água e sulfato de ferro III.

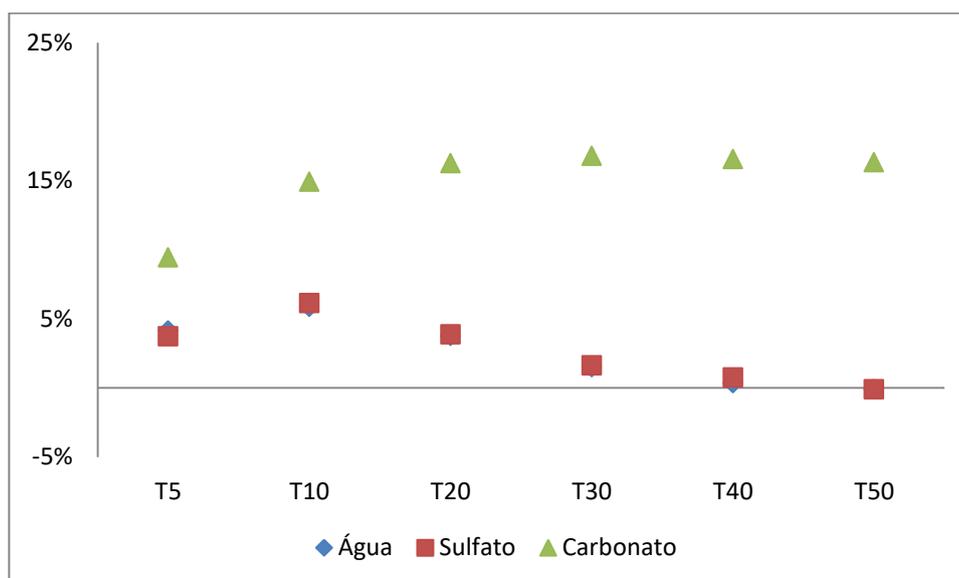


Figura 24: Aumento da concentração de CH_4 , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm.

Uma hipótese é que, o componente em questão do biogás entra em contato com uma gota de solução filtrante aquosa ao longo da coluna de filtragem. Essa gota absorve esse gás ao longo da queda até um momento de saturação, onde apesar de haver contato durante o restante da queda, não há absorção.

Tabela 17: Valores do aumento da concentração de CH₄, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	4,14	5,86	3,76	1,49	0,34	-0,10
Sulfato de Ferro III	3,73	6,13	3,87	1,62	0,76	-0,10
Carbonato de Sódio	9,44	14,92	16,26	16,81	16,57	16,34

Assim que essa gota de solução filtrante atinge o reservatório, ela deixa de estar saturada e volta ao sistema como uma solução com capacidade de dissolver gás (neste caso dióxido de carbono), voltando a filtrar o biogás.

Outra hipótese é que exista um caminho preferencial de passagem do biogás dentro do equipamento, prejudicando a absorção do gás pela água. Esse efeito indesejado seria aumentado quanto maior a altura da coluna em ensaio.

5.8. Influência da altura de coluna do equipamento na remoção do CO₂

As Figuras 25, 26 e 27 e as Tabelas 18, 19 e 20, mostram os resultados para a remoção do CO₂ da mistura de biogás. Novamente, não existem dados para a coluna de 500 mm com o uso de sulfato de ferro III.

Para as composições de sulfato de ferro III diluído em água e água pura, o pico de remoção foi em T₅ e, em T₄₀ os valores ficaram muito próximos dos valores encontrados no fluxo livre.

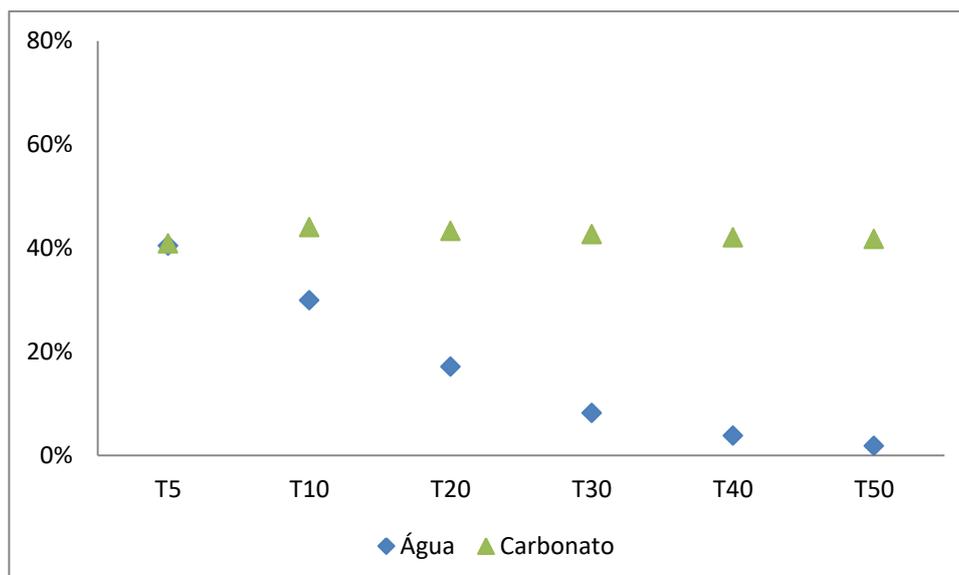


Figura 25: Remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm.

Tabela 18: Valores da remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm.

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	40,42	29,91	17,10	8,12	3,76	1,79
Sulfato de Ferro III	-	-	-	-	-	-
Carbonato de Sódio	40,88	44,00	43,30	42,65	42,05	41,74

Para o ensaio utilizando o carbonato de sódio, o pico aconteceu em T₁₀ e se manteve praticamente estável ao longo do teste. Com uma pequena queda de valores ao longo do tempo. Isso pode ser explicado pela absorção de dióxido de carbono na água de filtragem do ao longo tempo de ensaio.

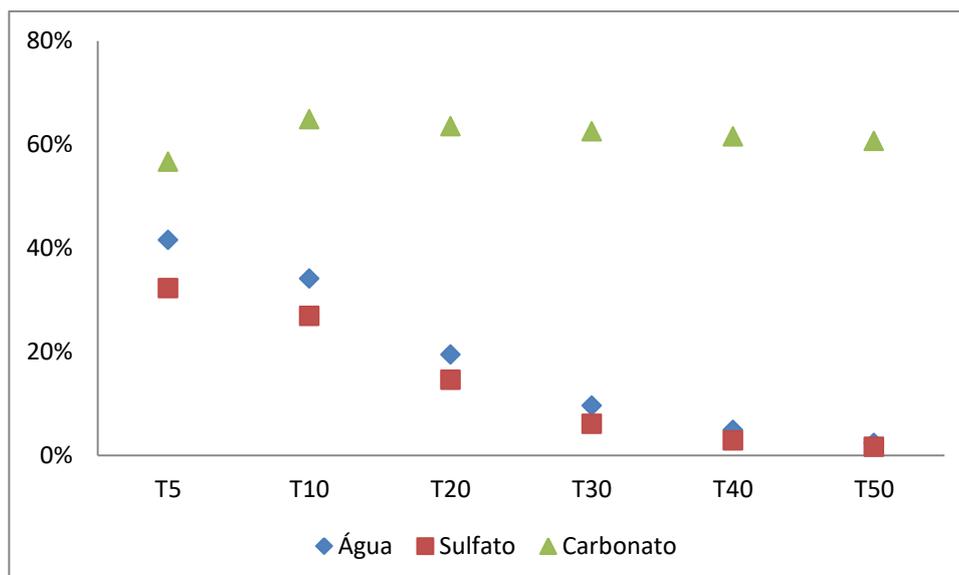


Figura 26: Remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm.

Tabela 19: Valores da remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	41,57	34,06	19,40	9,54	4,88	2,34
Sulfato de Ferro III	32,22	26,89	14,57	6,06	2,83	1,59
Carbonato de Sódio	56,63	64,86	63,48	62,47	61,53	60,64

As curvas de remoção da água em todas as três alturas de coluna, bem como as curvas do sulfato de ferro III e as curvas comparadas entre elas são consideradas estatisticamente iguais.

Com isso podemos afirmar que as alturas, assim como ocorreu com o metano, parecem não influenciar no resultado do experimento. Alturas pequenas quanto 500 mm, nesse equipamento, já alcançariam seu melhor resultado.

Para a solução com carbonato de sódio, os resultados apresentaram um comportamento similar ao obtido com o metano. Ao aumentar-se a coluna de filtragem de 500 mm para 1.100 mm, a remoção de dióxido de carbono teve um

aumento significativo. Porém, ao aumentar-se a altura para 1.500 mm a remoção do gás diminuiu.

Os resultados sugerem que o rendimento da filtragem do CO₂ cai acima de 1.100 mm de altura de coluna. Porém, neste caso, as curvas são estatisticamente diferentes, não podendo se afirmar que as médias das colunas de 1.100 mm e de 1.500 mm são iguais.

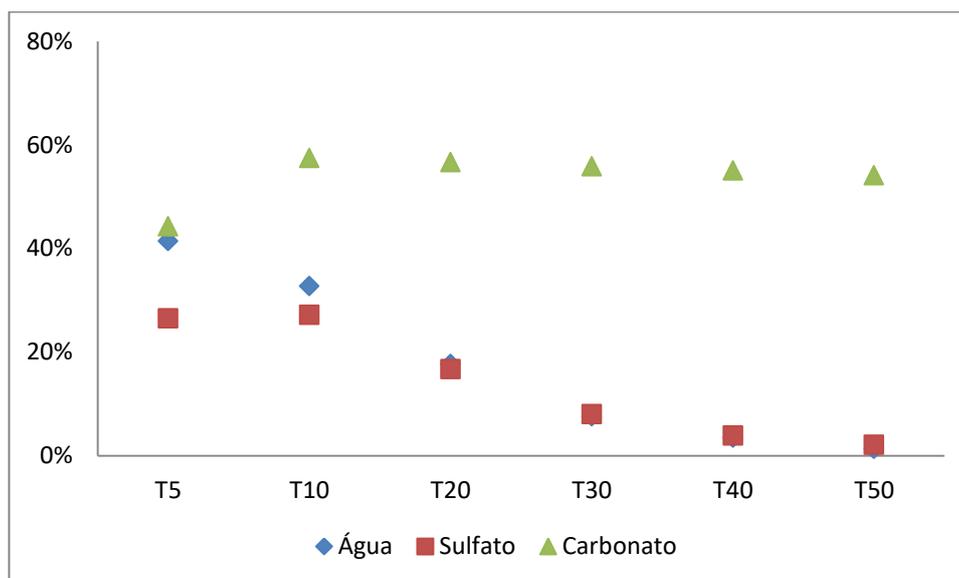


Figura 27: Remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm.

Tabela 20: Valores da remoção de CO₂, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	41,45	32,75	17,72	7,61	3,43	1,32
Sulfato de Ferro III	26,53	27,20	16,71	8,02	3,92	2,07
Carbonato de Sódio	44,24	57,45	56,64	55,82	55,05	54,14

As mesmas hipóteses que explicariam esse comportamento com o metano, pode ser atribuída ao comportamento do dióxido de carbono. A saturação das gotas de solução filtrante são intimamente ligadas com a altura da coluna de filtragem e, o aumento de um caminho preferencial também. Porém, as médias estatisticamente

diferentes sugerem que as variações no gás de entrada (por se tratar de um teste de campo) foram suficientemente grandes para alterar o resultado do CO_2 .

5.9. Influência da altura de coluna do equipamento na remoção do H_2S

As curvas para a remoção do H_2S apresentam comportamentos distintos entre si, porque as soluções foram pensadas em focar a remoção deste elemento. As Figuras 28, 29 e 30 e suas Tabelas 21, 22 e 23 mostram os resultados dos testes de remoção do H_2S quando se variaram as alturas de coluna do equipamento.

Como nos testes anteriores, os picos de remoção para a água pura e para o sulfato de ferro III diluído em água foram em T_5 , mas as curvas não se comportam de maneira similar na remoção do sulfeto de hidrogênio. Enquanto a água pura tende aos valores iniciais ao longo do tempo, o sulfato de ferro III apresenta valores constantes ao longo do tempo, com pequenas quedas durante o tempo de ensaio.

Essa queda sugere que o sulfato de ferro esteja sendo consumido à medida que o sulfeto de hidrogênio reage com ele. Com um tempo suficientemente longo, os resultados se aproximariam dos valores de fluxo livre.

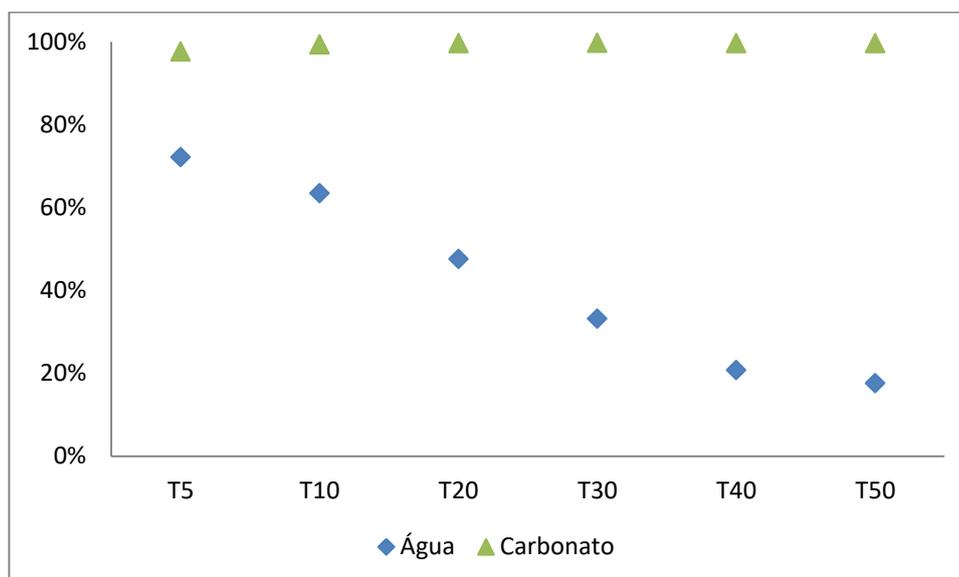


Figura 28: Remoção de H_2S , ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm.

Para a solução de carbonato de sódio em água, os valores atingiram o pico próximo de T_{10} e se mantiveram altos ao longo de todo o teste. Porém os valores iniciais já eram próximos de 100%, mostrando que a remoção foi total ou quase total.

Tabela 21: Valores da remoção de H_2S ao longo do ensaio, com altura de coluna de 500 mm

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T_5	T_{10}	T_{20}	T_{30}	T_{40}	T_{50}
Água Pura	72,11	63,42	47,54	33,12	20,74	17,60
Sulfato de Ferro III	-	-	-	-	-	-
Carbonato de Sódio	97,64	99,29	99,61	99,68	99,65	99,63

Quando se compara as alturas da coluna com os resultados, observa-se que para a água os valores são estatisticamente iguais e a coluna pouco influencia nos resultados das remoções, a partir dos 500 mm. Porém os valores encontrados são interessantes nos picos, pois sem nenhuma reação química, a água pura consegue resultados muito próximos da água com sulfato de ferro III.

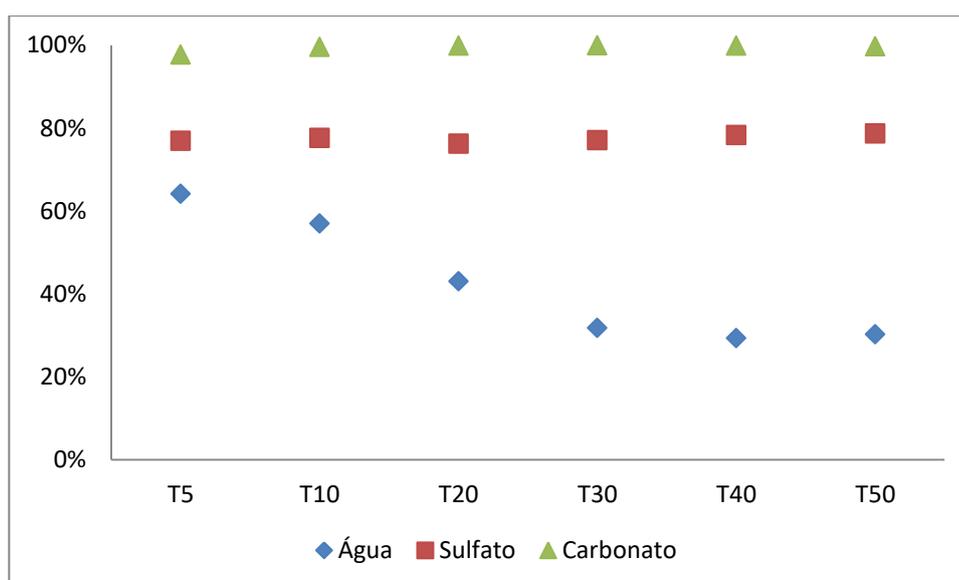


Figura 29: Remoção de H_2S ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm.

As duas colunas utilizadas para a remoção de sulfeto de hidrogênio, utilizando água e sulfato de ferro III, mostraram um comportamento contrário ao esperado, que seria de resultados melhores para alturas maiores testadas.

Tabela 22: Valores da Remoção de H₂S, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.100 mm.

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	64,12	56,95	42,98	31,72	29,25	30,18
Sulfato de Ferro III	76,87	77,62	76,19	77,06	78,25	78,63
Carbonato de Sódio	97,68	99,52	99,84	99,92	99,87	99,67

As hipóteses para esse resultado são: diferença de resultado por utilização de duas marcas de reagente diferentes, diferença de resultado por variações no biogás vindo diretamente do biodigestor (teste de campo), vazamento de gás dentro do equipamento, fatores ambientais (pois os testes foram feitos em dias diferentes), ou uma combinação entre eles.

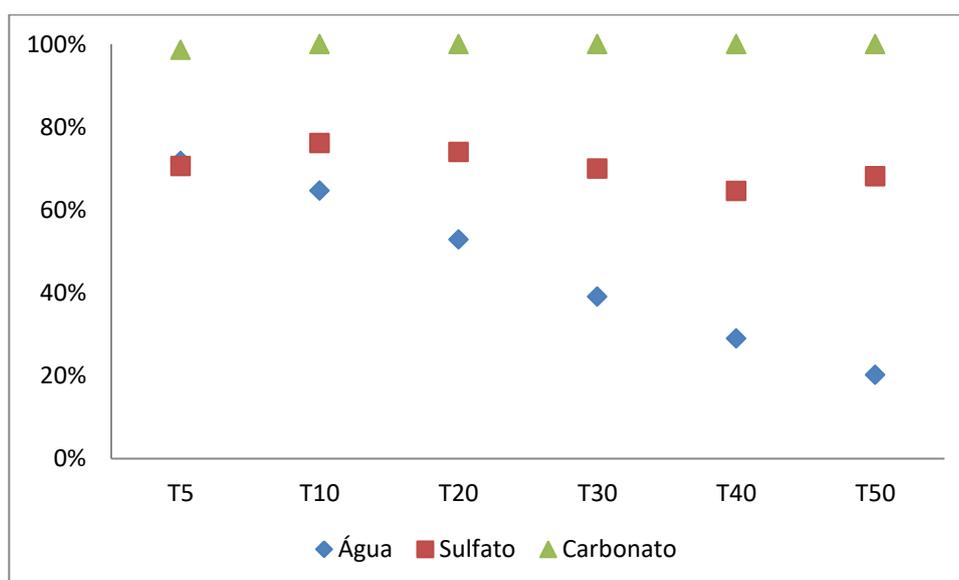


Figura 30: Remoção de H₂S, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm.

Tabela 23: Valores da remoção de H₂S, ao longo do ensaio, com altura de coluna de 1.500 mm

Composição da água	Valor médio das medidas (%)					
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₄₀	T ₅₀
Água Pura	71,78	64,65	52,84	39,03	28,99	20,15
Sulfato de Ferro III	70,56	76,08	73,92	69,94	64,58	68,08
Carbonato de Sódio	98,58	99,97	100,00	100,00	100,00	100,00

Para o carbonato de sódio, o que se pode afirmar é que todos os resultados, considerando as variações de altura, foram próximos da remoção total durante todo o período de execução dos ensaios. Mesmo nos primeiros minutos de teste os valores alcançados foram próximos de 100%.

As alturas testadas foram suficientemente grandes a ponto de remover por completo o sulfeto de hidrogênio presente no biogás.

6. CONCLUSÕES

O equipamento mostrou-se prático e funcional. Atendeu os objetivos de ser fabricado com materiais comercialmente disponíveis e ter um baixo custo. O tempo de montagem reduzido, com o uso de poucas ferramentas mostrou-se ser outra vantagem. Qualquer pessoa sem formação técnica é capaz de montar e operar o equipamento.

Dentre todas as variações de água de filtração, todas são economicamente viáveis e de fácil aquisição. Os produtos químicos utilizados são encontrados no comércio a preços acessíveis e, como as quantidades são pequenas, podem ser aplicados por usuários com pouco conhecimento técnico. Recomendando-se apenas, durante a montagem e o preparo das soluções, o uso de equipamentos de proteção individual, os quais são de fácil acesso.

Os testes mostraram que para qualquer variação construtiva de equipamento e/ou qualquer variação operacional, a água de filtração composta por carbonato de sódio diluído em água a uma concentração de 10,0 g/l (ou 0.094 mol/l) foi a que obteve melhores resultados.

Remoções na faixa de 55% na quantidade inicial (fluxo livre) de CO_2 e remoções se aproximando da totalidade de H_2S foram observadas em praticamente todas as variações testadas.

O tempo de uso é outro fator importante que deve ser destacado com o uso de carbonato de sódio. O sistema chega a um regime permanente de equilíbrio entre cinco e dez minutos de operação e os valores obtidos com as remoções permanecem elevados por um período de tempo grande o suficiente para garantir, em uma aplicação cotidiana, o uso do biogás de forma segura tanto para o usuário quanto para o equipamento a ser protegido.

As outras duas formulações de água de filtração são similares para a remoção do CO_2 . Isso ocorre porque o dióxido de carbono é apenas diluído no meio filtrante para ambos os casos.

Para o H_2S , a composição de sulfato de ferro III diluído em água a uma concentração de 4,0 g/l (ou 0,01 mol/l) apresentou resultados melhores, pelo simples

fato de ocorrer uma reação química que transforma o sulfeto de hidrogênio em enxofre e o sulfato de ferro III em sulfato de ferro II, com o conseqüente consumo de reagente. Ao passo que, com água pura, existe apenas a dissolução do gás na água.

Porém, se água pura é disponível em abundância, de forma barata e puder ser canalizada para dentro do equipamento, os valores atingidos no pico da remoção do CO_2 e H_2S (ao redor de 40% para o CO_2 e 75% para o H_2S) devem ser mantidos indefinidamente, o que torna o uso bastante eficiente para a purificação desses elementos. Nessas condições, água pura e a solução de sulfato de ferro III utilizada se equiparam para a remoção desses dois elementos.

Os testes realizados mostraram que quanto menor a vazão de entrada do biogás no equipamento maior a capacidade de remoção do filtro. Isso pode ser explicado pelo tempo em que o biogás fica em contato com o elemento filtrante. Quanto menor a vazão de biogás, maior o tempo de contato entre o gás e o líquido dentro do equipamento.

Tanto para a vazão de 300 l/h de biogás, quanto para a vazão de 550 l/h de biogás, os resultados são melhores para a solução de carbonato de sódio. Da mesma maneira que a solução com sulfato de ferro III se comporta melhor para a remoção de sulfeto de hidrogênio, desde que água pura não seja repostada continuamente.

As alturas de coluna testadas como variações construtivas do equipamento não conseguiram mostrar uma melhora significativa quanto maior a coluna de filtragem. Para a remoção de H_2S utilizando a solução de carbonato de sódio, todas as alturas de coluna mostraram o mesmo resultado, removendo praticamente todo (se não todo) o componente do biogás.

Para os demais elementos filtrantes, as alturas testadas não tiveram significância estatística entre si, ou seja, não houve diferença de resultados variando-se as alturas de coluna.

O fato das alturas testadas não ter interferido nos resultados mostra que as vazões utilizadas são pequenas o suficiente para que a composição da água de filtragem seja muito mais importante no processo que a altura utilizada. Para o equipamento proposto, com baixas vazões de biogás, os melhores resultados já são alcançados com a altura de 500 mm de coluna de filtragem.

Os resultados sugerem que a melhor configuração para o equipamento proposto seja com 500 mm de coluna de lavagem, com o uso de carbonato de sódio diluído em água a 10,0 g/l (ou 0.094 mol/l) como elemento de filtragem, com vazão de biogás de 300 l/h.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRIANI, D.; WRESTA, A.; ATMAJA, T. D.; SAEPUDIN, A. A review on optimization production and upgrading biogas through CO₂ removal using various techniques. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 172, n. 4, p. 1909–1928, 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24293277>>. .

BANSAL, T.; TRIPATHI, N.; CHAWLA, G. Upgradation of biogas using combined method of alkaline water scrubbing and adsorption through carbon molecular sieve. **International Journal of ChemTech Research**, v. 5, n. 2, p. 886–890, 2013.

BLEY, C.; AMON, D. **A Case Story from BIO-ENERGY IN FAMILY FARMING A NEW SUSTAINABLE PERSPECTIVE FOR THE RURAL SECTOR IN BRAZIL**. 2013.

BOUCHIREB, A.; SARI, M. R. Effect of solid particles on gear tooth failure. **Journal of Central South University**, v. 22, n. 5, p. 1667–1675, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11771-015-2685-5>>. .

CASTELLANI, B.; ROSSI, F.; FILIPPONI, M.; NICOLINI, A. Hydrate-based removal of carbon dioxide and hydrogen sulphide from biogas mixtures: Experimental investigation and energy evaluations. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 330–338, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.08.026>>. .

COZMA, P.; WUKOVITS, W.; MĂMĂLIGĂ, I.; FRIEDL, A.; GAVRILESCU, M. Analysis and modelling of the solubility of biogas components in water for physical absorption processes. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 12, n. 1, p. 147–162, 2013.

DOLEJS, P.; POSTULKA, V.; SEDLAKOVA, Z.; et al. Simultaneous hydrogen sulphide and carbon dioxide removal from biogas by water-swollen reverse osmosis membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 131, p. 108–116, 2014.

DUAN, Z.; SUN, R.; LIU, R.; ZHU, C. Accurate Thermodynamic Model for the Calculation of H₂S Solubility in Pure Water and Brines. , , n. 13, p. 2056–2065, 2007.

FERUCK, M. M.; MICHELON, W.; MEZZARI, M. P.; DA SILVA, M. B. REMOÇÃO DE H₂S E CO₂ DO BIOGÁS POR PROCESSO DE LAVAGEM COM ÁGUA DE CULTIVO DE MICROALGAS. . p.31–32, 2014. Concórdia, SC.

HAAS, L. B. **Desenvolvimento De Um Filtro Para Remoção De H₂S De Biogás**, 2013. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

HEUBECK, S.; CRAGGS, R. J.; SHILTON, A.; et al. Influence of CO₂ scrubbing from biogas on the treatment performance of a high rate algal pond. **Water Science and Technology**, v. 55, n. 1993, p. 193–200, 2007. Disponível em: <<http://www.iwaponline.com/wst/05511/wst055110193.htm>>. .

HIKITA, H.; ASAI, S.; TAKATSUKA, T. Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Sodium Hydroxide and Sodium Carbonate-Bicarbonate Solutions. , v. 11, p. 131–141, 1976.

HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENES, M. L.; COSTA, C. M. M. Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 03, p. 415–422, 2004.

HUANG, L.; QING, C.; TAO, H.; WANG, Y.; LIU, X. Experimental Study for Biogas Upgrading by Water Scrubbing under Low Pressure. **The Open Chemical Engineering Journal**, v. 9, p. 34–38, 2015.

KAPDI, S. S.; VIJAY, V. K.; RAJESH, S. K.; PRASAD, R. Biogas scrubbing, compression and storage: Perspective and prospectus in Indian context. **Renewable Energy**, v. 30, n. 8, p. 1195–1202, 2005.

KENNEDY, N.; YORGEY, G.; FREAR, C.; et al. Biogas Upgrading on Dairy Digesters. , 2015. Puyallup, WA: Washington State University.

LEMMER, A.; CHEN, Y.; WONNEBERGER, A.-M.; GRAF, F.; REIMERT, R. Integration of a Water Scrubbing Technique and Two-Stage Pressurized Anaerobic Digestion in One Process. **Energies**, v. 8, n. 3, p. 2048–2065, 2015. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1073/8/3/2048/>>. .

LEMS, R.; DIRKSE, E. Making pressurized water scrubbing the ultimate biogas upgrading technology with the DMT TS-PWS system. **DMT Environmental Technology, Joure, Netherlands**, 2009.

LIEN, C.; LIN, J.; TING, C. Water Scrubbing for Removal of Hydrogen Sulfide (H 2 S) Inbiogas from Hog Farms. **Journal of Agricultural Chemistry and Environment**, 3, 1-6, , n. April, p. 1–6, 2014.

NIESNER, J.; JECHA, D.; STEHLIK, P. Biogas upgrading technologies: State of art review in european region. **Chemical Engineering Transactions**, v. 35, n. June 2016, p. 517–522, 2013.

PERSSON, M.; JONSSON, O.; WELLINGER, A. Biogas Upgrading To Vehicle Fuel Standards and Grid. **IEA Bioenergy**, p. 1–32, 2007.

RAGHUWANSHI NK, PANDEY A, M. R. Failure analysis of internal combustion engine valves: a review. **Int J Innov Res Sci Eng Technol**, v. 1, n. 2, p. 173–181, 2012.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p.

1633–1645, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>>. .

SARPERI, L.; SURBRENAT, A.; KERIHUEL, A.; CHAZARENC, F. The use of an industrial by-product as a sorbent to remove CO₂ and H₂S from biogas. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 1207–1213, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.05.002>>. .

TRUONG, L. V.-A.; ABATZOGLOU, N. A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, n. 2, p. 142–151, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953405000371>>. Acesso em: 7/6/2015.

XIAO, Y.; WANG, S.; WU, D.; YUAN, Q. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. , v. 59, p. 326–332, 2008.

XIAO, Y.; YUAN, H.; PANG, Y.; et al. CO₂ Removal from Biogas by Water Washing System. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 8, p. 950–953, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84905636660&partnerID=tZOtx3y1>>. .

ZHAO, Q.; LEONHARDT, E.; MACCONNELL, C.; FREAR, C.; CHEN, S. Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion. **Climate Friendly Farming: Improving the Carbon Footprint of Agriculture in the Pacific Northwest. CSANR Research Report 2010-00**, p. 24, 2010.