

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS**

RAFAEL RICK NIKLEVICZ

**IMPLANTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL DE UM SISTEMA
PARA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO, COM USO DE
SOLUÇÕES DE Fe/EDTA, DE BIOGÁS PROVENIENTE DE
EFLUENTES DE SUINOCULTURA**

DISSERTAÇÃO

MEDIANEIRA

2015

RAFAEL RICK NIKLEVICZ

**IMPLANTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL DE UM
SISTEMA PARA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO, COM
USO DE SOLUÇÕES DE Fe/EDTA, DE BIOGÁS PROVENIENTE DE
EFLUENTES DE SUINOCULTURA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Arioli

MEDIANEIRA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

N692i Niklevicz, Rafael Rick

Implantação e otimização operacional de um sistema para remoção de sulfeto de hidrogênio, com uso de soluções Fe/EDTA, de biogás proveniente de efluentes de suinocultura / Rafael Rick Niklevicz – 2015.

102 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Laercio Mantovani Frare

Coorientador: Rafael Arioli

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2015.

Inclui bibliografias.

1. Biogás. 2. Resíduos orgânicos - Purificação. 3. Meio Ambiente – Dissertações. I. Frare, Laercio Mantovani, orient. II. Arioli, Rafael, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambientais. IV. Título.

CDD: 620.1

Biblioteca Câmpus Medianeira
Marci Lucia Nicodem Fischborn 9/1219



TERMO DE APROVAÇÃO

IMPLANTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL DE UM SISTEMA PARA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO, COM USO DE SOLUÇÕES DE Fe/EDTA, DE BIOGÁS PROVENIENTE DE EFLUENTES DE SUINOCULTURA

Por

RAFAEL RICK NIKLEVICZ

Essa dissertação foi apresentada às 15:00 horas, do dia 30 de setembro de dois mil e quinze, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare (Orientador – PPGTAMB)

Prof. Dr. Rafael Arioli (Coorientador – PPGTAMB)

Prof. Dr. Eduardo Eyng (Membro Interno – UTFPR)

Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira (Membro Externo – UEM)

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa

*Aos meus pais Ivo Querino Niklevicz e
Teresinha Alamini Niklevicz.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pela saúde, pela perseverança, pela luz do caminho a ser seguido, que nesta dissertação, neste propósito, se finaliza. Conversei muito com Deus nas idas e vindas dos mais de 100 km percorridos entre minha morada, meu experimento e o campus da universidade. Tudo está claro para mim. Minha gratidão não tem medida e agora se resume na minha fé.

À minha família, as referências, meu pai e minha mãe, a quem devo um esforço de uma vida pela minha educação, e dos meus 3 irmãos.

A minha esposa Daniela, pelo apoio, aprovação, compreensão, carinho e amor e, de modo especial, durante este período de dedicação a mais um ciclo de aprendizado.

Ao meu estimado orientador Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare, pelas muitas trocas de informação e pelo aprendizado, por sua humildade e por compartilhar comigo seus profundos conhecimentos em pesquisa e extensão, além das suas experiências de vida, de vivência em família, oportunizando nossa amizade e o crescimento pessoal e profissional.

Ao colegiado e aos docentes do Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais, UTFPR, Câmpus Medianeira, por toda troca de conhecimentos e aprendizado proporcionado

Aos parceiros que auxiliaram no desenvolvimento da pesquisa, em especial ao Sr. José Carlos Colombari, Sra. Eliane Colombari e Pedro Colombari, por apoiar a montagem do experimento em sua propriedade e prestar apoio imediato nas inúmeras vezes que precisei, ao Engenheiro Jeferson Toyama, colega, parceiro, que se aventurou na montagem da primeira versão do experimento de purificação de biogás, mostrando a possibilidade desta pesquisa aplicada, a Fundação PTI e a Fundação Araucária, pelo apoio através da bolsa de pesquisa e na participação em eventos, aos Engenheiros Lucio Ricken e Maycon Savoldi da empresa 3DI Engenharia, por construírem um Sistema de Purificação de Biogás industrial, imprescindível para conclusão com qualidade deste estudo, e aos Acadêmicos da UTFPR Fernando S. Raia e Antonio Augusto Angheben, que apoiaram a realização de algumas atividades da pesquisa.

A todos, citados ou não, que participaram de alguma forma nesta jornada, meu mais sincero muito obrigado!

RESUMO

NIKLEVICZ, Rafael Rick. **Implantação e otimização operacional de um sistema para remoção de sulfeto de Hidrogênio, com uso de soluções de Fe/EDTA, de biogás proveniente de efluentes de suinocultura.** 2015. 102 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

As energias alternativas avançam mundialmente devido aos problemas ambientais resultantes da obtenção e uso das fontes energéticas convencionais. Um combustível alternativo relevante, proveniente do tratamento anaeróbio, de resíduos ou efluentes, é o biogás. O biogás, devido à sua concentração de metano (CH_4), tem sido usado para a geração de energia elétrica. Entretanto, a eficiência do processo é reduzida em função das elevadas concentrações de dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). O CO_2 reduz o poder calorífico do biogás e o H_2S tem efeito corrosivo nas estruturas de produção e conversão de energia. Portanto é importante o desenvolvimento de tecnologias que auxiliem na redução destes dois gases no biogás. O presente trabalho teve como objetivo investigar as influências da concentração de soluções contendo ferro (Fe) quelado com EDTA (Fe/EDTA) e da razão entre vazão de líquido e biogás (L/G), em contracorrente em uma torre de absorção, na remoção do CO_2 e do H_2S . Para avaliar as eficiências de remoção a diferentes condições operacionais, foi proposto um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 , com três experimentos nos pontos centrais e quatro nos pontos axiais. Nos ensaios realizados, as concentrações de Fe/EDTA foram avaliadas entre 0,100 e 0,200 mol.L⁻¹ e a razão L/G entre 0,73 e 1,27. Para o H_2S , na faixa de valores estudada, as duas variáveis, concentração de Fe/EDTA e L/G, foram significativas ($p < 0,05$) e a máxima eficiência foi de 97,84%. Em relação ao CO_2 , nas mesmas condições, a eficiência alcançada foi de 18,19%. A partir da análise dos resultados obtidos, com remoções elevadas para o H_2S e satisfatórias para o CO_2 , pode-se concluir, de forma geral, que esse processo de purificação de biogás permite uma melhora na qualidade do biogás como combustível e reduz, eficientemente, as quantidades de H_2S para níveis que causam poucos danos ao processo.

Palavras-chave: Suinocultura. Biogás. Sistema de Purificação. Sulfeto de Hidrogênio. Condições operacionais.

ABSTRACT

NIKLEVICZ, Rafael Rick. **Implementation and operational optimization of a system for removing hydrogen sulfide with the use of Fe/EDTA solutions to biogas derived from swine effluents.** 2015. 102 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

Alternative energy advances worldwide due to environmental problems resulting from the collection and use of conventional energy sources. An important alternative fuel, from the anaerobic treatment of waste or effluent, is biogas. Biogas because of its concentration of methane (CH_4), has been used to generate electricity. However, the process efficiency is reduced due to high concentrations of carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulfide (H_2S). The CO_2 reduces the calorific value of biogas and H_2S has corrosive effect on production and energy conversion structures. Therefore, it is important to develop technologies that help reduce these two gases in biogas. This study aimed to investigate the influences of solutions containing chelated iron (Fe) with EDTA (Fe / EDTA) and the ratio of liquid flow and biogas (L / G), countercurrent in a tower absorption in removal of CO_2 and H_2S . To evaluate the removal efficiencies at different operating conditions, it was proposed a Central Composite Rotational Design (CCRD) 2^2 , with three experiments in the central point and four in axial points. In the tests performed, the Fe/EDTA concentrations were adjusted between 0.100 and 0.200 mol L^{-1} and L/G ratio between 0.73 and 1.27. For the H_2S in the range of values studied, the two variables, the concentration of Fe/EDTA and L/G were significant ($p < 0.05$) and the maximum efficiency was 97.84%. In relation to CO_2 under the same conditions, the efficiency achieved was 18.19%. From analysis of the results with high removals for H_2S and satisfactory for CO_2 , it can be concluded in general that this process of biogas purification allows an improvement in the quality of the biogas as a fuel and reduces efficiently the quantities H_2S at levels that cause little harm to the process.

Keywords: Pig farming. Biogas. Purification System. Hydrogen Sulfide. Operational conditions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cenário das fontes de energia no Brasil	20
Figura 2 - Projeção e fontes energéticas mundiais	21
Figura 3 - Aparato experimental em escala de laboratório para remoção de H ₂ S.....	32
Figura 4 - Fluxograma de análise de um processo com a aplicação de um DCCR para purificação de biogás	35
Figura 5 - Localização da Granja São Pedro	38
Figura 6 - Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes e produção de biogás da Granja São Pedro.....	39
Figura 7 - Baías para alojamento dos suínos	39
Figura 8 - Imagens ilustrando: a) Biodigestores e b) Motogerador.....	41
Figura 9 - Fluxograma ilustrando a localização do SPB no sistema de tratamento de efluentes da Granja São Pedro	42
Figura 10 - Detalhamento do sistema de produção de biogás e geração de energia.....	43
Figura 11 - Concepção do Sistema de Purificação de Biogás.....	44
Figura 12 - SPB1 e relação de componentes.....	45
Figura 13 - SPB2 e relação de componentes.....	46
Figura 14 - Modelo de colunas utilizadas no SPB3.....	47
Figura 15 - Compressores axiais instalados no SPB3.	49
Figura 16 - Unidades de bombeamento do SPB3.....	51
Figura 17 - Visualização do SPB3 após a montagem.	52
Figura 18 - Inversores de frequência do SPB3	56
Figura 19 - Amostragem e análise do biogás com analisador portátil	57
Figura 20 - Montagem para transporte biogás sintético	59
Figura 21 - Imagem ilustrando a corrosão interna coluna de purificação	64
Figura 22 - Detalhe da corrosão no borbulhador.....	64
Figura 23 - Imagem detalhando a falha na fixação do borbulhador de ar atmosférico da coluna de regeneração.....	65
Figura 24 - Imagem ilustrando alguns pontos de corrosão e vazamento da coluna de purificação.....	65
Figura 25 - Coluna de aço inox (coluna purificadora) e mangueira transparente para controle de altura para superfície de contato	67
Figura 26 - Detalhe da parte inferior da coluna com adequação para drenagem de solução no borbulhador.....	68
Figura 27 - Modificações e reparos na fonte chaveada para controle dos inversores.....	68
Figura 28 - Detalhe da ligação SPB2 ao <i>Flare</i>	69
Figura 29 - Imagem do medidor de vazão disponível na linha de biogás conectada ao SPB2	70
Figura 30 – Cromatograma da composição do biogás.....	82

Figura 31 - Superfície de resposta do delineamento experimental para as variáveis concentração de Fe/EDTA e razão L/G codificadas	86
Figura 32 - Curvas de contorno do delineamento experimental	85
Figura 33 - Partículas de enxofre formadas no ensaio E5 – 45 minutos	88
Figura 34 - Partículas de enxofre formadas no ensaio E9 – 15 minutos	89
Figura 35 - Partículas de enxofre formadas no ensaio E10 – 60 minutos	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades fisiológicas dos principais constituintes do biogás.....	26
Tabela 2 - Técnicas de purificação e enriquecimento do biogás	28
Tabela 3 - Dados técnicos geração de energia Granja São Pedro.....	42
Tabela 4 - Informações técnicas das colunas de purificação e regeneração	48
Tabela 5 - Informações técnicas dos compressores radiais do SPB	48
Tabela 6 - Materiais para conexões do SPB3.....	50
Tabela 7 - Informações técnicas das unidades de bombeamento do SPB3.....	51
Tabela 8 - Valores do delineamento experimental (valores codificados e reais)	53
Tabela 9 - Matriz do delineamento experimental	53
Tabela 10 - Valores da composição conhecida do biogás sintético.....	59
Tabela 11 – Configurações do método cromatográfico	60
Tabela 12 - Resultados preliminares do SPB1 operando com [Fe/EDTA] de 0,1mol L ⁻¹	63
Tabela 13 - Resultados experimentais da análise do biogás para o ensaio E1.....	74
Tabela 14 - Resultados de eficiência de remoção de H ₂ S e CO ₂ em função das condições estabelecidas a partir do Delineamento Composto Central Rotacional....	81
Tabela 15 - Coeficientes de regressão para a resposta da purificação do H ₂ S presente no biogás.....	83
Tabela 16 - Análise da Variância (ANOVA) para a resposta de eficiência de remoção de H ₂ S (intervalo de confiança de 95%).....	84
Tabela 17 - Coeficientes de regressão para a resposta da purificação do CO ₂ presente no biogás.....	87
Tabela 18 - Análise da Variância (ANOVA) para a resposta de eficiência de remoção de CO ₂ (intervalo de confiança de 95%)	87

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Resultados da análise da composição do biogás proveniente dos biodigestores antes do SPB3	72
Gráfico 2 - Resultados da análise da composição do biogás purificado no ensaio E5 no tempo de 60 minutos	73
Gráfico 3 - Resultados da análise da composição do biogás purificado no ensaio E3 no tempo de 15 minutos	73
Gráfico 4 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E1	74
Gráfico 5 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E2	75
Gráfico 6 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E3	76
Gráfico 7 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E4	76
Gráfico 8 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E5	77
Gráfico 9 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E6	77
Gráfico 10 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E7	78
Gráfico 11 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E8	78
Gráfico 12 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E9	79
Gráfico 13 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E10	79
Gráfico 14 - Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E11	80
Gráfico 15 - Comparação entre as remoções experimentais e preditas de acordo com o modelo matemático para H ₂ S	85
Gráfico 16 - Comparação entre as remoções experimentais e preditas de acordo com o modelo matemático para CO ₂	86

LISTA DE SIGLAS

BEN	Balanço Energético Nacional
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
cv	Medida de potência – cavalos
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
EPE	Empresa de Planejamento Energético
Fe/EDTA	Ferro/Ácido Etilenodiaminotetraacético
GD	Geração Distribuída de Energia
GEE	Gases Efeito Estufa
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
L/G	Razão entre as vazões de líquido e gás
MME	Ministério de Minas e Energia
mmH ₂ O	Milímetros em coluna de água
N ₂	Nitrogênio
NH ₃	Amônia
O ₂	Oxigênio
ONU	Organização das Nações Unidas
PROINFRA	Programa Nacional de Incentivo às Fontes Alternativas
PSA	Purificação do biogás por adsorção por mudança de pressão
ppm	Partes por milhão
RH ₂ S	Rendimento de purificação do H ₂ S
RCO ₂	Rendimento de purificação do CO ₂
SPB	Sistema de Purificação de Biogás
SPB1	Sistema de Purificação de Biogás – Versão 1
SPB2	Sistema de Purificação de Biogás – Versão 2
SPB3	Sistema de Purificação de Biogás – Versão 3
x1	Variável codificada – concentração de Fe/ETDA
x2	Variável codificada – razão L/G
M	Concentração molar
m	Massa
P	Pureza
PM	Peso molecular
V	Volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 ENERGIA, ALTERNATIVAS E DEMANDAS	16
2.1.1 Conceito de Energia	16
2.1.2 Demandas e Alternativas Energéticas	17
2.1.3 Percepções sobre alternativas energéticas	19
2.2 BIOGÁS	23
2.3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS	25
2.3.1 Contaminantes do Biogás e seus Efeitos	25
2.3.2 Processos de purificação do biogás	27
2.3.3 Remoção do H ₂ S por absorção com reação química com Fe/EDTA	30
2.4. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	32
2.5 ANÁLISE DOS COMPONENTES DO BIOGÁS	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	37
3.2 SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS (SPB)	42
3.2.2 Sistema de Purificação de Biogás 2 – SPB2	45
3.2.3 Sistema de Purificação de Biogás 3 – SPB3	46
3.3 DELINEAMENTO CENTRAL COMPOSTO ROTACIONAL (DCCR)	51
3.4 PREPARO DA SOLUÇÃO Fe/EDTA	53
3.5 CALIBRAÇÃO DAS VAZÕES DE SOLUÇÃO (L) e BIOGÁS (G)	54
3.6 ANÁLISES DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS	55
3.6.1. Análises utilizando o analisador de gases	56
3.6.2. Análises utilizando GC-TCD	57
3.6.2.1 Método cromatográfico	59
3.7 ETAPAS PARA REALIZAR OS ENSAIOS EXPERIMENTAIS	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 Introdução	61
4.2 Resultados para o Sistema de Purificação de Biogás 1 (SPB1)	61
4.3 Resultados para o Sistema de Purificação de Biogás 2 (SPB2)	65
4.4 Resultados para o Sistema de Purificação de Biogás 3 (SPB3)	70
4.4.1 Resultados da Eficiência de Remoção de H ₂ S e CO ₂ a Partir do Delineamento Experimental DCCR	70
4.4.2 Análises do Biogás por Cromatografia Gasosa	80
4.4.1.1 Análise da eficiência de remoção do H ₂ S	82
4.4.1.2 Análise da eficiência de remoção do CO ₂	86
4.5 Resultados do estudo do crescimento das partículas de enxofre.	87
5 CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

A crise energética é questão de debate e que incentiva a forma de atuação das nações mundialmente. A falta de energia já percebida em muitos países, e a necessidade de energia para seu crescimento, além de demais condições impostas pelas fontes atualmente empregadas em larga escala, poluentes, ditas convencionais, vem promovendo tecnologias e metodologias para minimizar a poluição e alternativas energéticas para uma demanda cada vez maior.

Ao analisar os comportamentos da matriz energética brasileira e as projeções das “tecnologias energéticas” pode-se perceber cenários importantes. O primeiro destaque é a diversificação. Sem dúvida no Brasil, assim como no mundo, estão ocorrendo processos de diversificação das matrizes energéticas e o emprego de fontes alternativas para as aptidões, para os recursos disponíveis. É fato na atualidade. Outro destaque é o viés ambiental. Entre as alternativas energéticas perseguidas, percebe-se o valor das fontes que minimizam os aspectos de degradação e poluição na conversão energética para produção de energia. A geração de energia pontual, dispersa, para o atendimento de uma demanda, a eficiência energética, entre outros termos do glossário energético, acompanham esta condição de diversificação e menor impacto ambiental.

Na região Oeste do Paraná, o biogás tem se tornado uma alternativa de geração de energia e controle da poluição ambiental. A produtividade agrícola expressiva da região e os fatores econômicos de agregação de valor à produção, conduzidos por cooperativas instaladas e que formam uma cadeia produtiva reconhecida nacionalmente, tem oportunizado o crescimento de setores produtivos, entre eles o da suinocultura. A suinocultura, inserida na cadeia produtiva das cooperativas e integradoras, gera produtividade em escala industrial - agroindustrial, e excedentes em quantidades representativas, que precisam ser tratados para evitar danos ao meio ambiente. Com o tratamento destes efluentes pode-se produzir biogás, que é um vetor energético muito versátil, e atende muitas aplicações aquecimento, geração de energia elétrica e mobilidade.

Para amparar este espectro de aplicações, o biogás, que é uma mistura de gases com maior participação percentual do Metano (CH_4), quando oriundo de efluentes da suinocultura, é necessário o tratamento ou a purificação com a redução

ou eliminação de alguns gases constituintes. Os principais componentes removidos são o Dióxido de Carbono (CO_2), que é antichama e deprecia o poder calorífico do biogás, e o Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), gás tóxico e que causa estragos as superfícies, motores, compressores e demais equipamentos utilizados nos processos de uso e conversão desta fonte energética.

Existem vários processos para redução ou remoção de compostos presentes no biogás. Entre os mais difundidos, encontram-se as técnicas de absorção e adsorção dos gases. Os estudos de Horikawa (2004) e Frare et al. (2006) utilizaram o princípio da absorção química com uso de uma solução catalítica de Fe/EDTA (Ferro/Ácido Etilenodiaminotetraacético) para a remoção de Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) do biogás em um aparato laboratorial com significativos resultados. Um sistema de purificação em escala piloto ou industrial é fundamental para comprovar os estudos de laboratório e avaliar os resultados na purificação do biogás em instalações produtivas.

Neste trabalho apresenta-se a implementação e o funcionamento de um Sistema de Purificação de Biogás (SPB) em escala piloto e a avaliação da eficiência de remoção do H_2S e CO_2 do biogás, mediante aos critérios experimentais definidos em um Delineamento Composto Central Rotacional, para as variáveis concentração de Fe/EDTA e razão L/G, a fim de se obter um modelo matemático que responda para a máxima purificação do biogás.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENERGIA, ALTERNATIVAS E DEMANDAS

2.1.1 Conceito de Energia

Energia tem um conceito abstrato, que pode ser associado a outras definições típicas em física, como trabalho e força. O Conceito de energia está intimamente associado ao de trabalho (TIPLER, 2010). Se o trabalho é o produto do módulo da força pelo módulo deslocamento, no caso de uma força constante, unidirecional, energia é a resultante do trabalho entre os sistemas. Quando um sistema faz trabalho sobre outro há transferência de energia entre os dois.

Para Halliday et al. (2006) energia é um número que associamos a um sistema de um ou mais objetos, e se uma força muda um dos objetos, movimentando-o, o número associado a energia varia. Energia é uma grandeza escalar associada ao estado (ou condição) de um ou mais objetos.

Tão importante quanto a conceituação da energia é compreender como ela se comporta – como ela se transforma. Energia desencadeia processos de transformação. O estudo das diversas formas de energia e suas transformações levaram a uma das maiores generalizações da física – a lei da conservação da energia: energia não pode ser criada ou destruída; pode apenas ser transformada de uma forma para outra, com sua quantidade total permanecendo constante (HEWITT, 2002).

Os estudos de Pítsica (2012) para entendimento do conceito de energia, definem energia como recurso imprescindível para que possa existir vida no planeta, especialmente porque é necessária para a locomoção, a comunicação e para assegurar a iluminação e o conforto térmico das pessoas.

A energia, nas suas mais diversas formas de obtenção e conversão, é indispensável à sobrevivência da espécie humana.

Nos países em desenvolvimento a tendência é aumentar o consumo total de energia, à medida que a economia cresce e o poder aquisitivo melhora a maior parte

da população começa a ter acesso à energia e a outros bens, que lhes eram negados, por falta de poder aquisitivo e infraestrutura (ABREU et al., 2010).

As definições importantes se referem aos conceitos de energia limpa, energia renovável e energia alternativa. Por energia limpa se entende uma forma de energia que, para sua produção, não leve a emissão de gases ou outros resíduos nocivos, ou que contribuam para o chamado efeito estufa. Por energia renovável se entendem as formas de energia que ocorrem na natureza e que são produzidas continuamente em decorrência da energia absorvida do sol. São formas de energia que ocorrem livremente e tem condição e existência infinita no planeta terra. Enquadram-se nesta definição as energias vindas diretamente do sol (como a fotovoltaica), do vento, da biomassa e do movimento das águas (MIRANDA, 2013).

Em contraposição, as energias não renováveis são aquelas disponíveis na natureza, cuja formação se deu em longos intervalos de tempo (eras geológicas), de modo que os materiais a que estão associadas não podem ser repostos com a velocidade exigida pelo consumo. Nesse caso tem-se o petróleo, gás natural, carvão mineral, urânio, etc. Por energia alternativa entende-se uma forma de energia que pode vir a substituir outra. Em geral é associada a fontes para as quais não se tem garantia de produção permanente (como a eólica), mas que, no entanto, podem (e devem) ser usadas quando disponível, evitando o consumo de energia proveniente de fontes não renováveis, ou mesmo de renováveis (como a hidrelétrica). O uso destas fontes alternativas não prescinde de que exista uma fonte perene disponível para ser utilizada quando necessário, garantindo o fornecimento desejado (POMILHO, 2013).

2.1.2 Demandas e Alternativas Energéticas

Segundo Hoff (2011) as projeções globais indicam que a demanda por água, energia e alimento serão incrementadas, significativamente, ao longo das próximas décadas devido às pressões ligadas ao crescimento populacional e mobilidade, desenvolvimento econômico, urbanização, mudanças climáticas, externalidades do comércio globalizado, degradação e escassez de água, terra e outros recursos naturais.

Relatórios da Agencia Internacional de Energias e ONU, IEA (2011) e WWAP (2014), mostram que uma parcela de 1,3 bilhões de pessoas da população mundial não tem acesso à energia elétrica e, no total de 2,5 bilhões de pessoas, principalmente de países com economias em desenvolvimento, dependem de biomassa, como lenha, carvão vegetal, resíduos agrícolas e esterco animal, para satisfazer as suas necessidades de energia para cozinhar. Em muitos países, estes recursos representam mais de 90% do consumo doméstico de energia.

Outro fator importante ligado a energia e sua disponibilidade, encontra-se nos aspectos de produção e conversão de algumas fontes energéticas. A atual oferta global de energia é altamente dependente de fontes fósseis (petróleo, carvão). Os combustíveis fósseis são recursos não renováveis com reservas cujos processos de formação são menores que os de exploração. A utilização de combustíveis fósseis libera CO₂ na atmosfera. O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera é uma das causas de alterações no clima. (SEADI et al., 2008). Conforme divulgado, no segundo semestre de 2013, pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), formado por especialistas das Nações Unidas (ONU), a concentração de CO₂ na atmosfera da Terra é a maior em pelo menos 800 mil anos (BORSCHIVER; SILVA, 2014).

A grande participação das fontes não renováveis na oferta mundial de energia coloca a sociedade diante de um desafio: a busca por fontes alternativas. Isso não pode demorar a ocorrer, sob o risco de o mundo, literalmente, entrar em colapso, pelo menos se for mantida a atual matriz energética, na qual o petróleo tem uma importância vital (MAGALHÃES et al., 2004).

Com as preocupações crescentes, o delineamento de uma crise energética global, e a poluição ambiental resultantes dos principais recursos energéticos mundiais, o desenvolvimento de energia limpa e renovável tem sido uma questão estratégica para a segurança nacional e proteção ambiental. (XIAO et al. 2014).

Conforme Borschiver e Silva (2014) as alternativas com base em energias renováveis vêm se desenvolvendo rapidamente, provendo uma fonte viável capaz de substituir a matriz fóssil. Energia solar, de hidrogênio, eólica, biomassa e biogás são exemplos dessas fontes de energia. Destaca-se que o biogás, além de ser uma fonte renovável de energia e um substituto para os combustíveis fósseis, incluem-se vantagens nos seus aspectos ambientais, como a redução da emissão de metano para a atmosfera e o gerenciamento de resíduos e efluentes.

A utilização energética do biogás proporciona reduções nas emissões de Gases Efeito Estufa (GEE), e tem outros benefícios ambientais, quando utilizado como combustível veicular, como menor emissão de Óxidos de Nitrogênio, de Hidrocarbonetos e Monóxido de Carbono (CO) quando comparado com a gasolina ou diesel. O reabastecimento com biogás apresenta menor risco ambiental pois pode ser feito em pequenas unidades, minimizando o potencial risco de acidentes, como vazamentos (Zhao et al., 2010).

As fontes renováveis de energia colocam-se, por dimensões de ordem técnica, econômica, social e política como alternativa diante das fontes não renováveis na oferta de energia mundial. As fontes renováveis de energia, tais como a energia solar, a hidráulica, o hidrogênio, a eólica e a biomassa terão participação cada vez mais relevante na matriz energética mundial nas próximas décadas (SILVA, 2006).

Os estudos apresentados por Goldemberg e Lucon (2007) reforçam este padrão de mudança e estímulo para as energias renováveis no Brasil, contrapondo as fontes poluentes, emissoras de gases e de baixa sustentabilidade. O Brasil já apresenta indicadores de uma matriz energética limpa, devido à forte presença de hidroeletricidade e biomassa (álcool) e apresenta favoráveis condições de estimular as energias renováveis em relação ao resto do mundo.

Segundo Yolanda et al. (2010), movimentos políticos e a criação de planos e programas voltados as energias renováveis têm evidenciado a concepção de uma estrutura suporte para o desenvolvimento das energias renováveis no país. O Programa Nacional de Incentivo às Fontes Alternativas (PROINFRA) tem por objetivo a diversificação da matriz energética a partir do aumento da participação das fontes renováveis de energia. É conferido enfoque na cogeração a partir de resíduos de biomassa, nas pequenas centrais hidrelétricas e na energia eólica.

Contudo, o estímulo a outras fontes de energias renováveis é ainda bastante incipiente comparado à média mundial, apesar dos esforços feitos pelo governo federal por meio do PROINFRA (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

2.1.3 Percepções sobre alternativas energéticas

Segundo MME (2007), em estudo que indica a participação de fontes de energia na matriz de oferta interna do Brasil, as projeções entre 2005 e 2030 indicam

menor participação de fontes como o Petróleo, a Lenha e a Hidráulica, e maiores participações para o Gás Natural, que passa de 9,4% para 15,5% (5,9% ao ano) e para o agregado “Produtos da Cana” que passa de 13,8% para 18,5% (5,0% ao ano).

Na Figura 1 pode-se observar estas projeções.

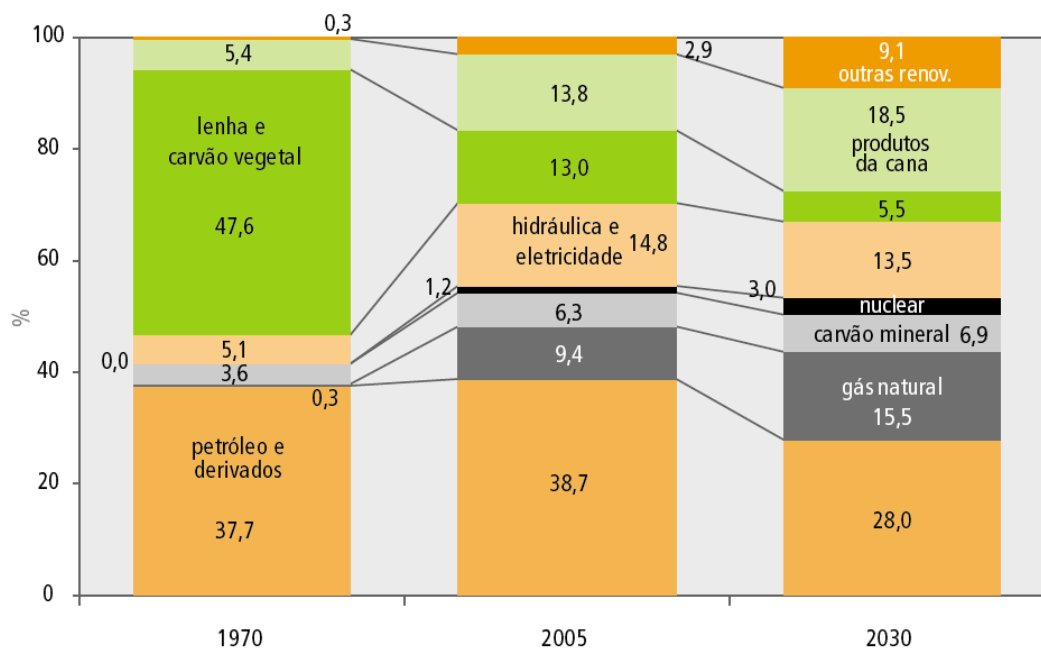


Figura 1 - Cenário das fontes de energia no Brasil
Fonte: MME (2007)

Esta expressão do Gás Natural para produção de energia elétrica também pode ser medida nos dados divulgados pelo Balanço Energético Nacional (BEN). Em 2012, a evolução do Gás Natural aplicado para energia elétrica no Brasil foi 75,7 % maior do que em 2011 (EPE, 2013).

Os estudos e análises de Hefner III (2007) ao descrever um cenário de mudança no panorama mundial de energia, destaca o Gás Natural como uma importante fonte alternativa para uma nova era energética, dominada pelos gases, denominada a era dos gases. O ápice desta nova era energética está na produção e conversão do hidrogênio como combustível. Na Figura 2 pode-se observar o cenário energético e as projeções energéticas por diferentes fontes de energia no mundo.

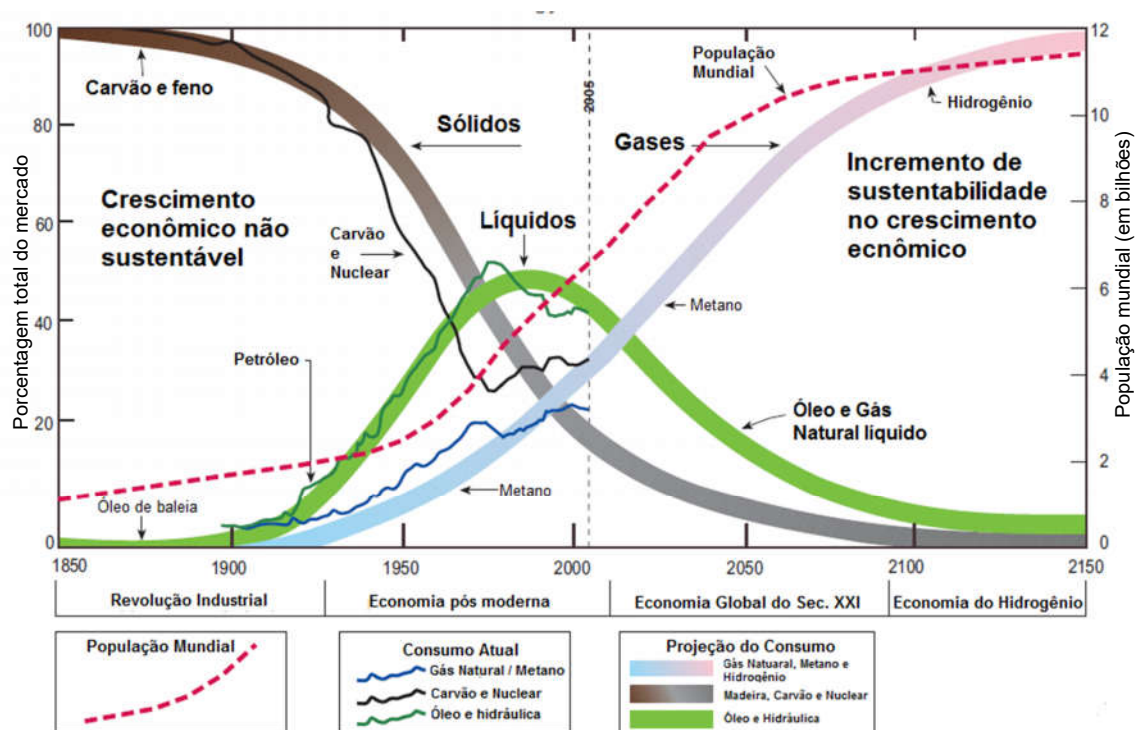


Figura 2 – Projeção e fontes energéticas mundiais
Fonte: Adaptado de Hefner III (2007).

Estes pressupostos denotam a importância de destacar outro vetor energético, o biogás, de composição similar ao Gás Natural, porém não oriundo de reservas naturais e que pode ser obtido durante o tratamento de resíduos orgânicos. O biogás é uma alternativa energética interessante para locais com elevada produção de biomassa residual e com demandas energéticas eletrointensivas.

O biogás é uma fonte de energia atrativa devido à possibilidade de ser gerado a partir da digestão anaeróbica de estrume, lodo de esgoto, lixo orgânico doméstico, industrial e agropecuário e de aterros sanitários.

Os mercados mundiais de biogás aumentaram consideravelmente durante os últimos anos. O setor de biogás na Europa conta com milhares de instalações, e países como a Alemanha, Áustria, Dinamarca e Suécia estão entre os precursores técnicos, com grande número de plantas modernas. Na China, estima-se que existe 18 milhões de pequenos biodigestores instalados na área rural operando em 2006. Na Índia são aproximadamente 5 milhões de unidades de biogás em pequena escala operando atualmente. Outros países como Nepal e Vietnã tem também um número considerável de biodigestores em pequena escala. Nos Estados Unidos da América, Canadá e muitos países latino-americanos estão a caminho de desenvolver os setores

modernos de biogás e marcos políticos favoráveis para apoiar este desenvolvimento desta tecnologia (SEADI et al., 2008).

Na Região Oeste do Paraná, a produção de grãos e a conversão da proteína vegetal em proteína animal, com posterior processamento, em complexos agroindustriais vêm se tornando uma relevante forma produtiva para a agropecuária. Nestes processos ocorre a geração de uma grande quantidade de resíduos e efluentes. Uma das alternativas empregadas é o aproveitamento de resíduos para a produção de energia. A geração de energia a partir da biomassa residual encontra um cenário bastante favorável dado à forte produção agropecuária e agroindustrial local (SENAI, 2007).

Esta é uma tendência percebida não somente na região oeste paranaense e demais regiões originais e tradicionais de produção. Segundo Bley Jr. et al. (2009) o agronegócio baseado na agregação de valor pela transformação de grãos, em carne, leite, ovos, entre outros produtos, acompanha as novas frentes agrícolas brasileiras, instalando-se no Centro Oeste brasileiro, principalmente nos estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul.

No Brasil, o biogás apresenta potencial de se tornar um dos três maiores combustíveis, mas as iniciativas para sua produção ainda são incipientes, especialmente se comparado com o panorama internacional (BORSCHIVER; SILVA, 2014).

O aumento de escala dos empreendimentos, com grande quantidade de animais por unidade de área de confinamento, determina vazões extraordinárias de efluentes resultantes da fisiologia animal. Conforme Bley Jr. et al. (2009), estes volumes são, incompativelmente, maiores na atual atividade pecuária industrial, em relação aos que existiam no passado.

O biogás, embora também possa ser produzido em larga escala por empreendimentos de grande porte, tem na pequena produção distribuída nas zonas produtivas e em municípios de vocação agropecuária o melhor cenário de viabilidade econômica e sua maior disponibilidade (BLEY Jr. 2014).

Por ser produzido em situação descentralizada, o biogás é absolutamente dependente da aceitação e da regulação da Geração Distribuída de energia (GD). Trata-se de gerar energia no local em que é consumida, ou próximo dele. É a energia gerada pelo próprio consumidor.

Para Dias et al. (2005) GD é qualquer fonte geradora com produção destinada, em sua maior parte, a cargas locais ou próximas, alimentadas sem necessidade de transporte da energia através da rede de transmissão e que tenha capacidade de mobilidade no que diz respeito à sua localização física.

Com GD, abre-se uma perspectiva energética concreta para o fornecimento de energia elétrica e térmica com biogás. Secagem de grãos, olarias, cimenteiras, porcelanatos, britadeiras e demais industrializações de produtos minerais, assim como frigoríficos, amidonarias e outras ligadas a agroindústrias – podem encontrar no biogás as possibilidades reais de obter energia específica para seu abastecimento.

2.2 BIOGÁS

A partir do tratamento dos efluentes gerados nas atividades agropecuárias e agroindustriais por meio da digestão anaeróbia em biodigestores, obtêm-se dois produtos principais: biogás e biofertilizante. O biogás produzido pode ser consumido na geração de energia elétrica ou diretamente no processo produtivo na forma de energia térmica. O biofertilizante pode ser utilizado como substituto, em parte, de adubos químicos nas culturas locais (soja, milho ou trigo).

Durante a digestão anaeróbica da biomassa residual, mediante uma série de reações, microorganismos decompositores degradam a matéria orgânica presente na biomassa. Uma resultante da atuação destes organismos é a produção de biogás. Desta forma, a digestão anaeróbica, como método de tratamento de resíduos, permite diminuir a quantidade de matéria orgânica contaminante, estabilizando-a mediante a produção de biofertilizante, e ao mesmo tempo produzir energia (MORENO, 2011).

O biogás é produzido por fermentação anaeróbica, na ausência de Oxigênio (O_2), por meio de microrganismos selecionados e adaptados para degradar substâncias orgânicas, ocorre em diversos ambientes, sejam naturais, como sistemas gastrointestinais de animais, rios e lagos, bem como em sistemas controlados, como digestores e fermentadores anaeróbicos (MAGGI; VIVANCO, 2007; FNR, 2010).

O processo biológico de transformação ocorre a partir de uma série de reações químicas conduzidas pelos diferentes microrganismos envolvidos na degradação da matéria orgânica.

A biodegradação controlada é facilitada quando realizada em condições tropicais e subtropicais, como as brasileiras, em função do clima e da biodiversidade detritívora. Nessas condições, há evidentes vantagens comparativas entre as nossas condições e as de regiões frias (BLEY JR. 2014)

Os processos de biodegradação dos resíduos em sistemas controlados para produção de biogás, também contribuem com a mitigação da poluição hídrica e atmosférica, característica comum da disposição de resíduos orgânicos a céu aberto.

O biogás resultante dos processos de degradação anaeróbica é uma mistura de gases constituída, principalmente, por CH₄ e CO₂, e pequenos percentuais de outros gases, como Nitrogênio (N₂), O₂, Amônia (NH₃) e H₂S. (YANG et al. 2014)

Conforme Rasi et al. (2007) e Lin et al. (2013) os componentes do biogás variam dependendo do substrato e o biogás obtido por digestão anaeróbica proveniente de efluentes de suinocultura, contém aproximadamente de 65 a 75% de CH₄, de 25 a 35% de CO₂, de 0,3 a 0,8% de H₂S e traços de N₂ e NH₃.

O poder energético do biogás pode ser transformado com grande versatilidade, já que a sua energia química pode ser convertida em energia mecânica por processos de combustão controlada, em motores estacionários que, por sua vez, movem geradores que promovem a conversão direta em energia elétrica. Esse processo pode também ser utilizado para a cogeração de energia térmica, por meio da água quente e do vapor gerados com as altas temperaturas do motor. Também pode servir como fonte de energia térmica em caldeiras, ou mesmo aplicado como o combustível, ou gás veicular (após purificado), em motores automotivos em ciclo otto a gasolina e em ciclo diesel, com a mesma tecnologia disponível para conversão desses motores para funcionarem com gás natural veicular (BLEY Jr. 2014).

Como produto energético, ou combustível produzido com resíduos e efluentes orgânicos, tem valor estratégico para a própria cadeia produtiva, servindo como fonte geradora de energia elétrica e para a mobilidade de produtos entre as fases da produção.

2.3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

2.3.1 Contaminantes do Biogás e seus Efeitos

2.3.1.1 Principais contaminantes – CO₂ e H₂S

Para Lovani et al. (2014) as principais impurezas do biogás são o CO₂ que reduz seu poder calorífico devido seu efeito antichama, e o H₂S, componente tóxico e que quando combinado com água transforma-se em ácido sulfídrico, que pode causar vários problemas ambientais, sobre as plantas, solo, e a corrosão das infraestruturas destinadas a conversão do biogás em energia, como compressores, tanque de armazenamento de gás e motores.

O biogás é uma fonte alternativa promissora de CH₄, devido à sua disponibilidade e capacidade de renovação, porém possui elevada porcentagem de CO₂ e traços de H₂S que devem ser removido para se obter o biogás de qualidade aceitável para o transporte e aplicação energética.

A remoção de CO₂ é importante, pois este gás reduz o calor específico do biogás e aumenta os custos de compressão, armazenamento e transporte (ZHAO, 2010).

No processo de purificação do biogás e conversão deste para biometano retira-se o CO₂ até que a porcentagem de metano fique próxima a do gás natural, para que possa ser utilizado nos mesmos usos finais (SOUZA et al., 2012).

Entre os contaminantes principais, o H₂S também é problemático para as aplicações do biogás, devido à sua elevada toxicidade e corrosão. A remoção eficiente de H₂S é um critério de elevada importância para grande parte das aplicações do biogás.

De acordo com Mainier, Sandres e Tavares (2007) o H₂S é um gás incolor, solúvel em água e possui um cheiro característico de “ovo podre”. É altamente tóxico aos seres humanos, porque se combina com o ferro do citocromo e outros compostos essenciais que contêm ferro na célula (SILVA, 2008).

As características dos principais constituintes e contaminantes do biogás encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades fisiológicas dos principais constituintes do biogás

Componentes	Concentração (% em volume)	Período de Exposição (min)	Efeitos
CH ₄	50	-	asfixiante não tóxico dor de cabeça
	2	-	seguro
CO ₂	3	-	seguro
	4	-	respiração acelerada, sonolência
	6	30	asfixiante
	30	30	pode ser fatal
H ₂ S	0,01	superior a 60	irritação nos olhos e mucosa
	0,02	60	dor de cabeça, vertigens
	0,05	30	náuseas, excitação, insônia
	0,1		Inconsciência, morte

Fonte: Maat et al., 2004

O H₂S tem sérios efeitos à saúde humana. A exposição máxima permitida por períodos prolongados é de 10 ppm, sendo que 30 minutos de exposição a concentrações superiores de 300 ppm torna-se fatal (MAAT et al., 2004).

O H₂S, além de causar corrosões em estruturas de metal, como tubulações, cercas e equipamentos (motores), pode causar também problemas como a chuva ácida, devido a oxidação do H₂S a dióxido de enxofre (SO₂), o qual é posteriormente convertido a ácido sulfúrico (H₂SO₄). Causa também problemas de saúde aos seres humanos e animais, e dependendo do tempo de exposição e da concentração, este gás pode ser fatal.

2.3.1.2 – Outros contaminantes

Os outros componentes do biogás tais como vapor de água (H₂O), ar atmosférico (O₂ e N₂) são considerados inofensivos ou mesmo úteis, como é o caso com O₂, que é utilizado por algumas técnicas de remoção de H₂S por oxidação parcial em enxofre elementar.

A Amônia (NH₃) é outro contaminante do biogás resultante da digestão anaeróbia. O gás é corrosivo e representa um risco para a saúde, porém sua

ocorrência não é tão prejudicial quanto o H_2S . Devido as pequenas frações presentes no biogás sua combustão aumenta ligeiramente os Óxidos Nitrosos resultantes da queima (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2008).

2.3.2 Processos de Purificação do Biogás

Vários são os processos químicos empregados na purificação do biogás, com destaque para as operações de absorção e adsorção. A primeira planta piloto de purificação do biogás foi construída em 1992, na Suécia, usando adsorção por mudança de pressão (PSA) para remoção do CO_2 (PERSON, 2003).

Os métodos de purificação do biogás podem ser divididos em duas categorias genéricas: os que envolvem fenômenos físico-químicos (absorção reativa e não reativa e adsorção reativa e não reativa); e os que envolvem processos biológicos (contaminantes consumidos por organismos que os convertem em formas menos prejudiciais, como enxofre elementar (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2008).

Segundo Borschiver e Silva (2014), Naja et al. (2011) e Petersson e Wellinger (2009) destacam que o rol de técnicas e processos atuais utilizados para purificação e enriquecimento do biogás envolvem, principalmente, a eliminação de água, de H_2S e de CO_2 . Ocorrem processos de limpeza – purificação para Siloxanos, Oxigênio (O_2), Nitrogênio (N_2), Amônia (NH_3) e partículas em suspensão presentes em diferentes concentrações no biogás. As técnicas citadas para purificação e enriquecimento do biogás por estes autores encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Técnicas de purificação e enriquecimento do biogás

Componente do Biogás a ser eliminado	Técnica utilizada
Água	Ciclone Condensação Secagem Adsorção em sílica, carvão ativado e peneira molecular Absorção química, em soluções de glicol e sais higroscópicos
H₂S	Oxidação biológica aeróbia – precipitação Adição de FeCl ₃ ao biodigestor Adsorção utilizando Fe ₂ O ₃ Adsorção em carvão ativado Absorção química em solução de NaOH Absorção química em solução contendo Ferro Separação por membranas Filtros biológicos Membranas permeáveis Peneiras moleculares
CO₂	Adsorção por mudança de pressão (PSA) Técnicas baseadas em absorção física Separação por membranas Absorção química Adição de propano Membranas permeáveis Criogenização
Siloxanos	Resfriamento Absorção em mistura líquida de hidrocarbonetos Adsorção em carvão ativado, alumínio e sílica gel Co-separação com sulfeto de hidrogênio
O₂ e N₂	Adsorção em carvão ativado Peneira molecular Membranas Oxidação biológica aeróbia – precipitação
NH₃	Secagem do biogás
Particulados	Filtro mecânico

Fonte: Adaptado de Naja et al. (2011)

É importante ressaltar que estas tecnologias servem para um amplo espectro de aplicações do biogás. Muitas das mencionadas na Tabela 2 são utilizadas em aplicações como distribuição de biogás em linhas de gás natural e uso em veículos adaptados para operação com biogás purificado. A maior parte destas aplicações ainda não é utilizada no Brasil.

Nos processos que utilizam a absorção química existem alternativas que envolvem a separação do H₂S de uma corrente gasosa pelo uso de metais quelados (Kohl; Riesenfeld, 1985).

Entre as diferentes tecnologias para purificação do biogás citadas por Zhao et al. (2010), Niesner J. (2013), Petersson e Wellinger (2009), Yhang et al. (2014), TUV (2012) e Abatzoglou e Boivin (2008), pode-se relacionar a precipitação do H₂S e NH₃ (sais metálicos, Cloreto de Ferro e Sulfato de Ferro precipitam o H₂S e NH₃ no interior

do biodigestor), absorção física em água (com e sem variação de pressão), solvente orgânico (polietileno glicol) ou química (reação com amina em solução), adsorção por mudança de pressão (PSA) ou temperatura, membranas permeáveis, biofiltros (com o uso de bactérias do gênero *Thiobacillus*), separação criogênica, enriquecimento de CH₄ (processo combinado com solução de CO₂ em tanques de água e no próprio digestato que depois é recuperado com ar) e pulmão ecológico.

Conforme Petersson e Wellinger (2009) as mais utilizadas tecnologias para a purificação de biogás são adsorção por mudança de pressão (PSA), absorção física em água, lavadores físicos orgânicos e lavadores químicos.

Na Europa, as principais tecnologias empregadas na purificação de biogás são: absorção física em água; adsorção por mudança de pressão (PSA); lavadores químicos; lavadores físicos e separação por membranas. A tecnologia mais empregada é a absorção física em água, com quase 40 % de participação, seguido pela PSA e lavadores químicos, cada um destes últimos processos com cerca de 25% das instalações (NIESNER et al., 2013).

A absorção refere-se à transferência de um componente de uma fase gasosa para uma fase líquida no qual é solúvel. O *stripping* (esgotamento) é a operação inversa e cujo objetivo é retirar os componentes mais voláteis de uma mistura líquida por meio de um gás que se faz passar pelo líquido e que com ele entra em contato direto. A absorção é, sem dúvida, o mais importante processos de purificação de gás (KHOL; NIELSEN, 1997).

A solubilidade do CO₂ na água é muitas vezes maior do que solubilidade de CH₄. Esta é a razão pela qual a absorção em água é largamente empregada na purificação do biogás. O processo de absorção com água (*water scrubbing*) ocorre em uma coluna de absorção. O biogás é introduzido para a parte inferior da coluna e flui para cima. A água entra na coluna na parte superior e flui para baixo, de modo que a transferência ocorre de forma contra-fluxo. O biogás tratado deixa a coluna na parte superior e a água saturada com CO₂ acumula-se na parte inferior. O reservatório de água é regenerado em uma coluna para esta finalidade, e é reutilizada novamente no sistema. Este processo permite simultaneamente remover H₂S (NIESNER et al., 2013).

Todas as tecnologias têm vantagens e desvantagens. Nenhuma tecnologia é a solução ideal para todas situações que envolvem a purificação do biogás. A escolha de uma tecnologia ótima depende da qualidade e quantidade do biogás bruto que se

está purificando, a qualidade do biometano que se deseja e a utilização final do gás, das condições de operação e os tipos de planta de produção de biogás, bem como as condições locais, para sua correta seleção. (TUV, 2012)

2.3.3 Remoção do H₂S por Absorção com Reação Química com Fe/EDTA

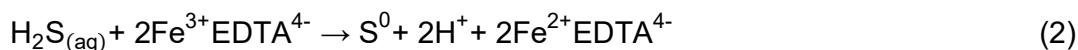
O H₂S pode ser absorvido em solução contendo Ferro quelado, onde os íons Fe³⁺ são reduzidos íons Fe²⁺ na passagem do biogás, enquanto o H₂S é oxidado a enxofre na forma elementar. A solução contendo Ferro quelado é regenerada a partir da reação com o oxigênio (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

Os estudos de Horikawa et al. (2004) utilizaram o método de absorção do H₂S através de solução contendo Ferro quelado em uma escala de laboratório com objetivo de preparar uma solução confiável de Fe quelado, comprovar a capacidade de absorção superior e eficiência do método de adsorção em relação a água pura, produzir dados para cálculos para *scale-up* e avaliação técnico-econômica do processo. O aparato experimental promovia um fluxo contra-corrente entre o biogás e a solução à temperatura ambiente e em baixa pressão de gás. A passagem de gás e de solução foram controladas. Neste método a solução aquosa de Fe quelado promove uma reação redox. O S²⁻ é convertido em S⁰ enquanto o cátion Fe³⁺ é reduzido para Fe²⁺. O S⁰ permanece insolúvel em água em fase sólida dispersa na solução. Para regeneração do sistema, removeu-se a forma insolúvel do enxofre, após filtragem, e inseriu-se Oxigênio contra corrente em uma coluna de borbulhamento, capaz de recuperar a forma Fe³⁺ através de oxigenação. Foi possível atingir 90% de remoção de sulfeto de hidrogênio com pressão de entrada de biogás de 2,2 kgf/cm². Ao diminuir a pressão para 1,2 kgf/cm² foi possível alcançar completa remoção de H₂S com 1000 mL/min de biogás e 68 mL/min de solução.

Para remoção do H₂S em um biogás padrão sintético, Frare et al. (2006), em um aparato em escala de bancada, utilizou o processo de absorção com reação química em solução de Fe/EDTA para a redução (ou completa eliminação) do teor de H₂S. Conforme Frare et al. (2009), entre os diversos processos existentes empregados para a obtenção de um biogás purificado, os que utilizam a absorção com reação química, com regeneração do reagente, mostraram-se extremamente

viáveis pelas vantagens operacionais que incluem: elevada eficiência de remoção de H₂S; seletividade na remoção do H₂S evitando-se gastos desnecessários de reagentes; condições ambientes favoráveis ao processo; facilidade de regeneração; geração de subprodutos estáveis de fácil comercialização, que podem ser dispostos em aterro com menor potencial poluente.

Neste processo, o H₂S é absorvido por reação química quando o biogás entra em contato com a solução de Fe quelado com EDTA. As equações (1) e (2) representam as reações que ocorrem durante absorção do H₂S, e as equações (3) e (4) representam as reações que ocorrem durante a regeneração da solução de quelato de ferro.



O H₂S é levado da fase gasosa para fase líquida (1), e depois, já na forma aquosa, o H₂S reage com o quelato de Fe e é levado a enxofre elementar, sendo o Fe⁺³ reduzido a Fe⁺² (2). Acontece então a solubilização do oxigênio na solução de quelato ferroso (3), e em seguida, a solução é oxidada (4), sendo assim o quelato ferroso (Fe²⁺EDTA⁴⁻) regenerado para a forma férrica (Fe³⁺EDTA⁴⁻), podendo ser novamente utilizado no processo. Em testes laboratoriais, Frare et al. (2006) estabeleceu critérios para a máxima eficiência da purificação de H₂S, variando-se as concentrações de solução Fe/EDTA e a razão entre as vazões de líquido (solução Fe/EDTA) e biogás. Na Figura 3 se observa o aparato experimental utilizado por Frare et al. (2006) e Horikawa et al. (2004) para a remoção de H₂S.

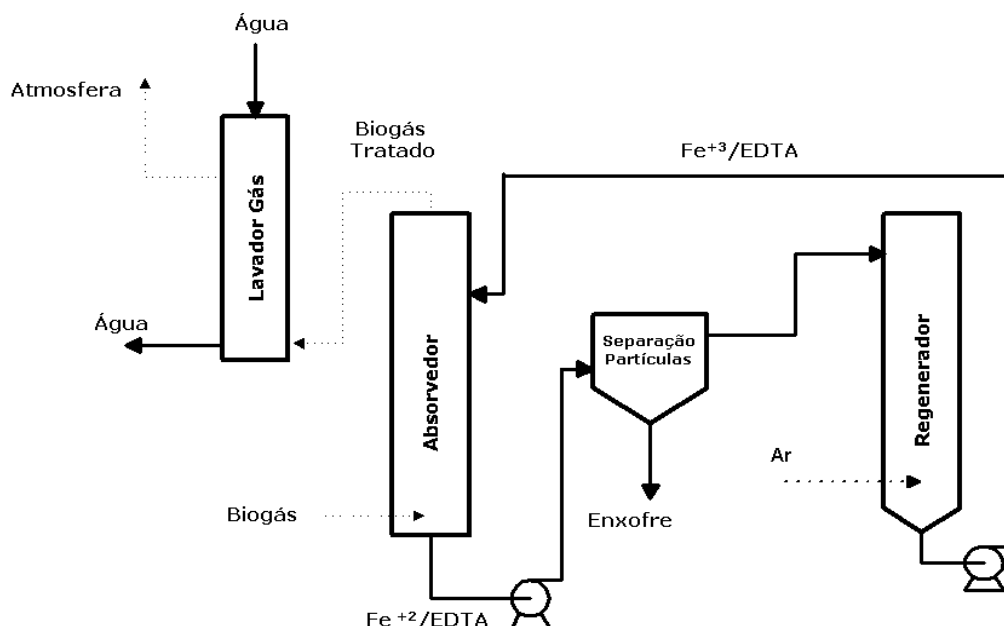


Figura 3 – Aparato experimental em escala de laboratório para remoção de H₂S
 Fonte: Frare et al. (2006); Horikawa et al. (2004).

Os estudos de Schiavon Maia et al. (2015) propõe método similar para absorção química do H₂S por meio de uma reação de oxirredução promovida pelo Fe/EDTA com o objetivo de analisar a eficiência de absorção de H₂S em solução catalítica de Fe/EDTA sintetizada em laboratório em um fluxo de biogás sintético. Entre seus resultados para purificação do biogás, constata-se que a concentração da solução Fe/EDTA exerce forte influência na atividade catalítica, que em maiores concentrações, perdem seu efeito em condição proporcional de tempo. Também constata a absorção de CO₂ na solução de Fe/EDTA e posteriormente a absorção deste componente em água na coluna, o que representa melhorias no poder calorífico do biogás utilizado.

2.4. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para Rodrigues e lemma (2009) o planejamento de experimentos, baseado nos fundamentos estatísticos, é uma poderosa ferramenta para chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento da formulação de produtos dentro das

especificações desejadas ou, simplesmente, para avaliar os efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas.

Os estudos de Barros Neto et al. (2001) ressaltam a importância das variáveis e fatores à estatística e ao planejamento de experimentos. As variáveis, e seu comportamento, exercem fatores de relacionamento essenciais ao planejamento experimental pretendido. Alguns sistemas em estudo são influenciados por diversos fatores. Os fatores podem se relacionar de alguma maneira, ou não. O relacionamento dos fatores pode estar oculto, imperceptível ao pesquisador, diferentemente do resultado, observável. Devido a estas condições, é importante observar um grande número de fatores que envolvem as condições operacionais, as condições ambientais (temperatura, pressão e umidade) e ou fenômenos de transferência que dificultam a análise das respostas fornecidas durante a realização do experimento.

Após a determinação de quais são os fatores que influenciam, significativamente, no processo pode-se elaborar os modelos empíricos. Esses modelos descrevem, com base nos resultados experimentais, o comportamento do processo estudado. Na modelagem empírica, quando é possível descrever o processo estudado, na região experimental investigada, na sua localidade, o que associa modelagem empírica com modelagem local, considera-se satisfeita a investigação na análise dos resultados experimentais (BARROS NETO et al., 2001).

Um modelo linear para variáveis codificadas (x_1 e x_2) é apresentado na equação 5.

$$y_{ijr} = \beta_0 + \beta_1 x_{1j} + \beta_2 x_{2j} + \beta_{12} x_{1j} x_{2j} + e_{ijr} \quad (5)$$

Os valores de β para equação 5 são parâmetros do modelo de regressão, estimados através do método dos mínimos quadrados (Rodrigues e lemma, 2009).

Para analisar e modelar o comportamento das variáveis que influenciam a purificação de biogás pode-se utilizar o planejamento de experimentos denominado DCCR (FRARE, 2006; HORIKAWA 2001).

De acordo com Rodrigues e lemma (2009), a região de estudo do DCCR é maior quando comparada com o planejamento experimental fatorial, com um menor número de ensaios a serem realizados. Um cuidado fundamental quando se utiliza este tipo de ferramenta é a possibilidade de repetir os ensaios para que seja possível o cálculo do erro experimental. Uma das grandes vantagens da metodologia é a

possibilidade de elaborar um modelo matemático que, se validado estatisticamente, pode ser usado para obtenção da superfície de resposta e por meio desta análise determinarem-se as condições otimizadas, conhecendo-se a significância estatística das respostas (RODRIGUES; IEMMA, 2009). Na Figura 4, pode-se observar um fluxograma de aplicação da metodologia de análise de um processo experimental utilizando-se o DCCR.

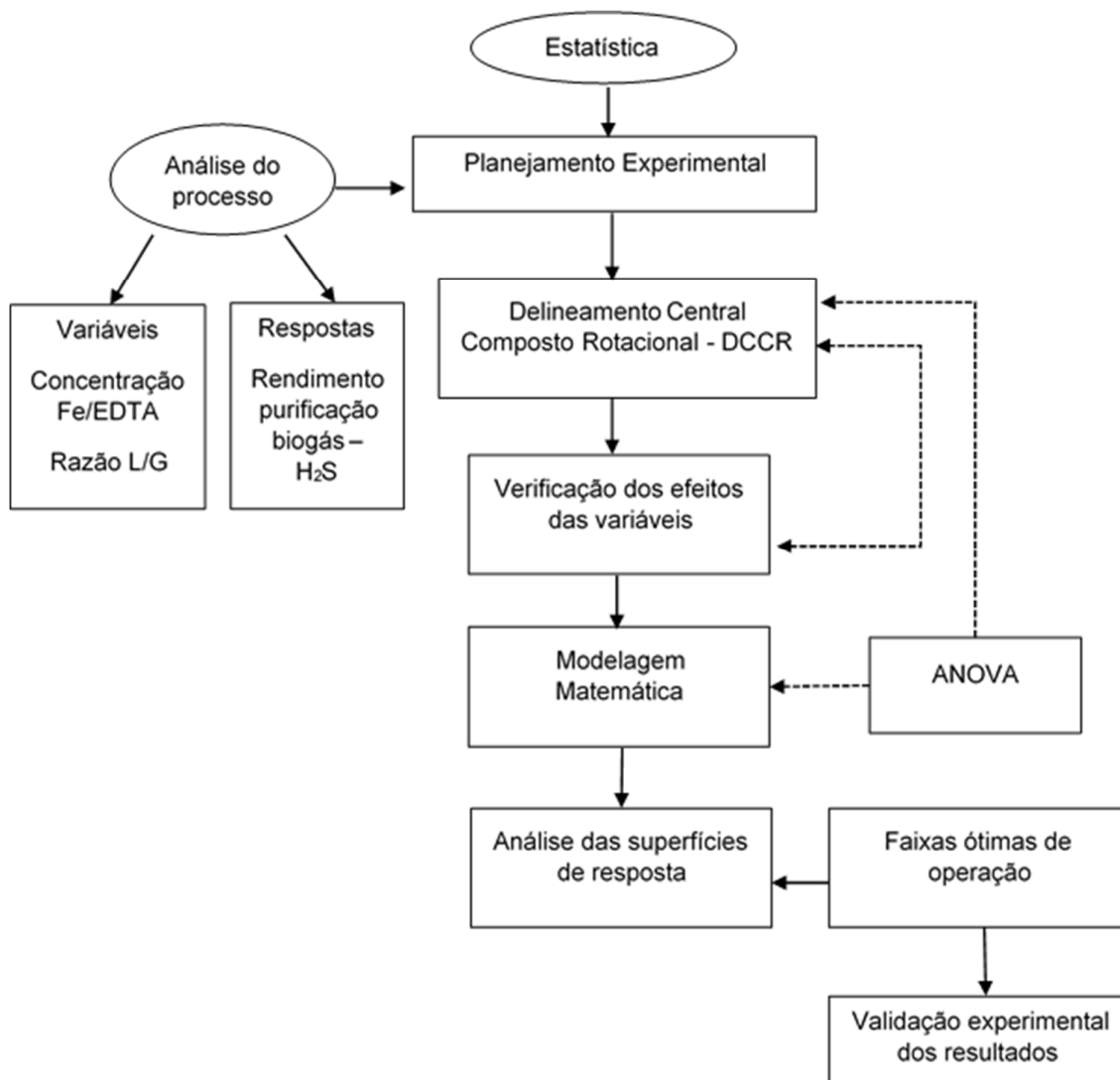


Figura 4 – Fluxograma de análise de um processo com a aplicação de um DCCR para purificação de biogás.

Fonte: Adaptado de Rodrigues e Iemma (2009).

Os estudos de Frare et al., (2006); Horikawa et al. (2004) estabeleceram critérios para a remoção de H₂S em um biogás sintético variando-se as concentrações

de solução de Fe/EDTA e a razão entre as vazões de líquido e biogás. Portanto, estas variáveis mostraram efeitos significativos na eficiência de remoção de H₂S

Os estudos de Schiavon Maia et al. (2015) empregaram as variáveis concentração da solução comercial de Fe/EDTA e a razão L/G em um DCCR, em um experimento de escala de bancada em regime permanente, para comprovar que a eficiência de remoção de H₂S e a influência destas variáveis no processo de purificação.

Com base no estudo das variáveis significativas para a remoção de H₂S de biogás, na faixa de valores que permitem uma alta remoção de H₂S e no uso da metodologia do DCCR para o planejamento de experimentos, pode-se alcançar a otimização de um sistema de purificação de biogás.

É fundamental para aplicação desta metodologia para analisar a eficiência de remoção de gases, levantar precisamente as informações da composição do biogás antes e após o processo de purificação, nas condições do delineamento experimental. As formas utilizadas para levantamento dos componentes do biogás são a cromatografia gasosa (em laboratório) e analisadores portáteis.

2.5 ANÁLISE DOS COMPONENTES DO BIOGÁS

Para acompanhar a eficiência de um processo de purificação de biogás devem-se monitorar as concentrações na entrada e na saída do sistema. As análises de composição das amostras de biogás podem ser realizadas por equipamentos portáteis (analisadores de gases) ou por cromatografia gasosa em laboratório.

Durante os estudos realizados por Frare et al. (2006) e Horikawa et al. (2004) foram utilizadas amostras obtidas na entrada e na saída do sistema e analisadas, posteriormente, por cromatografia gasosa.

Conforme Wawrzyniak e Wasiak (2011) na maioria das vezes a composição química do biogás é feita com a utilização de equipamentos portáteis, analisadores cuja atividade se baseia em medições de condutividade térmica, infravermelho, absorção de radiação ou sensores eletroquímicos. A escolha de determinado tipo de analisador deve satisfazer uma precisão, selectividade, linearidade, o plano de medições e a sensibilidade dos sensores ou métodos analíticos utilizados.

Para determinação de CH₄ e CO₂, os sensores baseados em radiação infravermelha e absorção são muito eficazes, ao passo que para a determinação de H₂, O₂ e H₂S são eficazes os sensores eletroquímicos.

Para Castilhos Jr. (2003) a cromatografia de fase gasosa é o método analítico com maior precisão para a determinação da composição de misturas gasosas. No entanto, equipamentos portáteis são opções a serem consideradas na elaboração do plano de monitoramento.

A cromatografia gasosa é um procedimento físico utilizado para separar uma amostra em seus componentes individuais. A base para esta separação é a distribuição da amostra em duas fases: uma fase estacionária e uma fase gasosa móvel. A fase móvel é denominada de gás de arraste ou gás portador, uma vez que se trata de um gás inerte cuja finalidade é transportar as moléculas a serem separadas (LANÇAS, 1982).

Amaral (2011) propôs um sistema de purificação de gás natural composto por membranas. Para analisar a eficiência do sistema, empregou a cromatografia gasosa. Para identificar as concentrações do biogás e a eficiência do sistema foi obtida uma curva de calibração a partir de várias diluições de uma amostra padrão.

Os resultados experimentais de Wawrzyniak e Wasiak (2011) mostram que existem dificuldades em analisar biogás resultante de processos de purificação. Alguns gases têm leitura por cromatografia gasosa, enquanto outros têm leitura por analisadores portáteis. Neste estudo, a principal dificuldade com a cromatografia gasosa, após processos de purificação, foi identificar os picos cromatográficos de H₂S abaixo de 300 ppm. Os resultados comparativos entre análises por cromatografia gasosa com biogás purificado, e um analisador portátil de biogás, para CH₄ e CO₂, variaram entre 1,0 – 1,5 % e 0,5 – 1,0%, respectivamente. Os valores de H₂S que representam a purificação realizada nos locais de amostragem, foram realizados com analisador portátil GA2000, equipamento que opera com sensores eletroquímicos para este gás.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Sistema de Purificação de Biogás (SPB) foi instalado na Granja São Pedro, propriedade rural com atividade de suinocultura em ciclo de terminação, que conta com biodigestores e sistema de conversão energética do biogás. A propriedade está localizada na Linha Marfim, no Município de São Miguel do Iguaçu, latitude 25°20'53 Sul e longitude 54°14'16 Oeste, no Estado do Paraná. A localização pode ser observada na Figura 5.

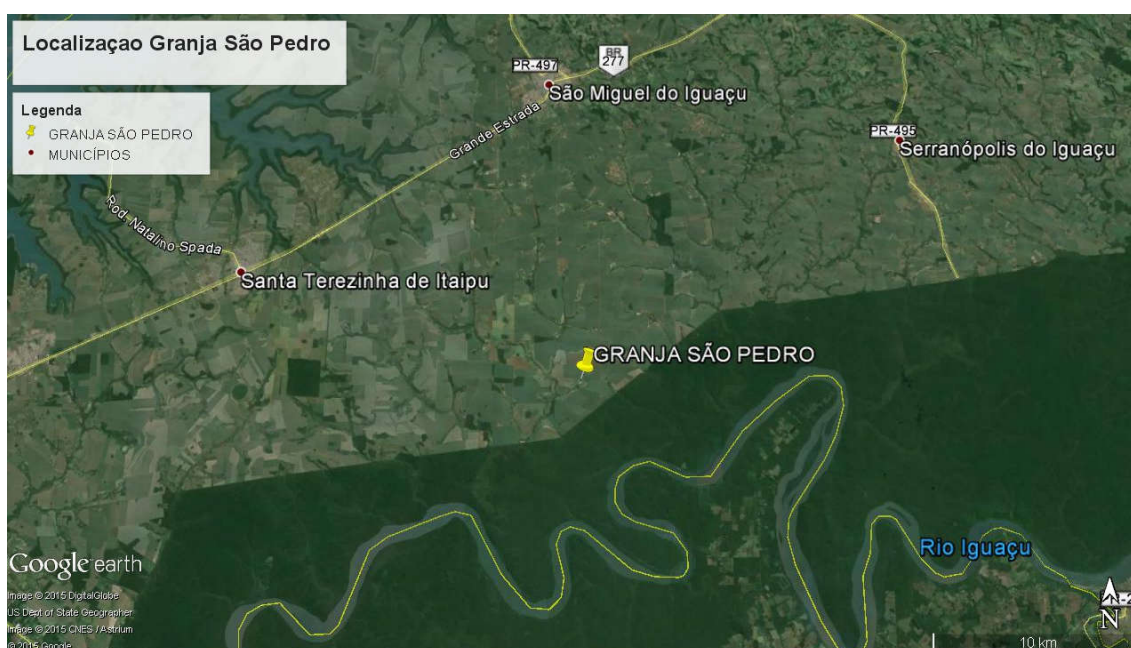


Figura 5 – Localização da Granja São Pedro

A Granja São Pedro, desde 1997, dedica-se a criação de suínos em fase de terminação. Atualmente, finalizadas as obras de ampliação da Granja, ela possui capacidade de alojamento de 5.000 animais.

As instalações envolvidas na produção de biogás e conversão energética disponíveis na propriedade são:

- Alojamento de animais – barracões / baias;
- Biodigestores;

- Sistema de transporte de biogás (compressores);
- Motogerador e flare; e
- Sistema de conexão com a rede elétrica (geração distribuída).

Um fluxograma resumido das instalações da propriedade encontra-se na Figura 6.

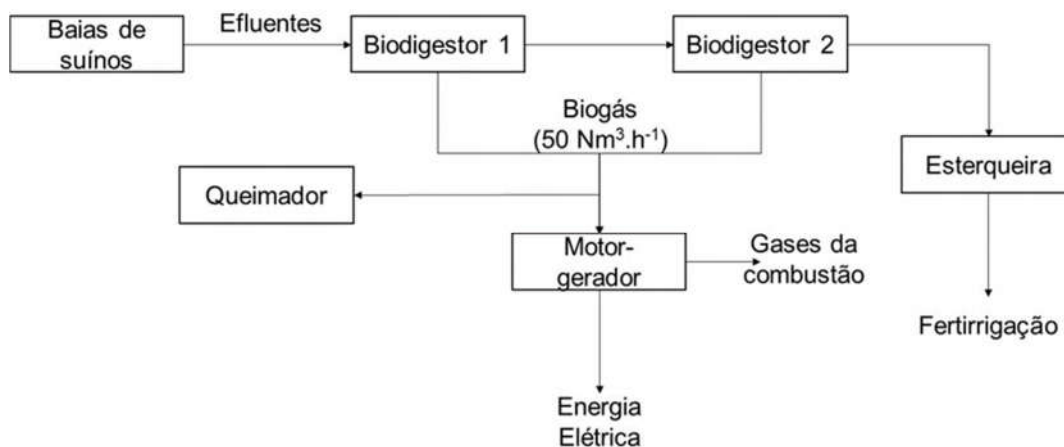


Figura 6 – Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes e produção de biogás da Granja São Pedro

A propriedade possui 08 (oito) barracões, divididos em baias para o alojamento de suínos em terminação por classes de peso (Figura 7). As baias dos barracões são lavadas uma vez ao dia, e os dejetos juntamente com água são transportados para o biodigestor por gravidade através de tubulação subterrânea de PVC com 150 mm e declividade de 1%.



Figura 7 – Baias para alojamento dos suínos.

Dentre as instalações estão dois biodigestores destinados ao tratamento da biomassa residual produzida pelos dejetos resultantes do confinamento de suínos. O efluente originado nas baias é disposto em uma caixa de passagem, introduzida no ponto médio da largura do biodigestor com maior volume (primeiro biodigestor), onde sofre bifurcação e através de uma extensão de tubulação 150 mm, unida a uma curva de 90° é direcionado a 50 cm do fundo do biodigestor.

O primeiro biodigestor possui dimensões de 25m de comprimento, 10m de largura e 3,7m de profundidade com capacidade de 29,2 m³.dia⁻¹, e tempo de retenção hidráulica de aproximadamente 30 dias. Depois os dejetos vão para o segundo biodigestor de dimensões 16m de comprimento, 8,5m de largura e 1,7m de profundidade com capacidade para um volume de 7,3 m³.dia⁻¹, projetado para um tempo de retenção hidráulica, próximo de, 30 dias.

Os biodigestores possuem caixas de vistoria, duas de cada lado, com tubos de 150 mm, acompanhando a inclinação dos taludes até o fundo, tendo finalidade de inspeção para recirculação e limpeza. As caixas de vistoria são construídas em alvenaria, com tijolos nas dimensões 0,50 x 0,50 m e altura variável, revestido internamente por argamassa e com tampa.

Os biodigestores possuem uma válvula de alívio da pressão interna composta por caixa de água, com uma tubulação saindo do biodigestor, inserida 15 mm de profundidade na água, para que em pressões superiores a 15 mm de coluna d'água o biogás seja liberado para a atmosfera. Este é um sistema de segurança secundário.

Entre os biodigestores existe uma caixa de manobra para alimentação do biodigestor 2. Através deste dispositivo também é possível remover lodo ou biomassa em digestão dos biodigestores para envio a esterqueira, que os armazena para posterior aplicação no solo.

Na tubulação de saída o efluente originado do biodigestor 2 encontra-se uma caixa de passagem, localizada no ponto médio da largura deste, que recebe os efluentes tratados do fundo do reator, coletados por bifurcação com extensão de tubo 150 mm unido por uma curva de 90°, a 50 cm do fundo do reator. Após esta caixa, os efluentes tratados (biofertilizante) são enviados para a esterqueira de armazenamento e posteriormente dispostos no solo (fertirrigação).

Os biodigestores produzem, em média, 600 m³ de biogás por dia. Todo este biogás é utilizado em um motogerador para conversão em energia elétrica, que opera, em condições normais, por 10 (dez) horas, com vazão média de 40-50 Nm³.h⁻¹ (a

vazão de consumo de biogás depende da configuração do gerador). Na Figura 8 encontram-se os componentes do sistema de tratamento de efluentes e aproveitamento de biogás instalados na propriedade.



Figura 8 - Imagens ilustrando: a) Biodigestores e b) Motogerador

Como a pressão de operação dos biodigestores é baixa, em torno de 10 mmH₂O, o biogás precisa de um sistema de compressão para atingir o conjunto motogerador nas condições ideais de vazão. Tubulações coletam o biogás do ponto central entre os biodigestores e com o auxílio de um compressor radial o biogás é transportado para o motogerador.

Entre a coleta de biogás dos biodigestores e o compressor para transporte do biogás, existe uma tubulação preparada com válvula solenoide (válvula de abertura eletromecânica) interligada a um sistema de registro da pressão dos biodigestores e um painel de comando. Em condições anormais de pressão, o painel de comando abre a válvula solenóide e um compressor radial auxiliar é ativado, para a linha de queima do biogás em um *flare*. Esta linha de fluxo do biogás e compressor radial encontram-se em paralelo a linha do compressor radial que envia biogás ao motogerador, logo, estas linhas podem ser operadas simultaneamente.

O sistema de geração de energia elétrica é composto de um grupo motor gerador, MWM 6.12T ciclo diesel convertido para ciclo otto, sistema de proteção e controle e quadro de comando, sendo interligado na rede de distribuição, para venda (ou compensação) da energia que não é consumida na propriedade.

Os dados técnicos do motor e gerador de eletricidade instalados na propriedade são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados técnicos da geração de energia na Granja São Pedro

Cilindrada	7,2 L
Ignição	Eletrônica (Pandoo)
Rotação	1800 RPM
Consumo de biogás	50 m ³ .h ⁻¹
Gerador	50 kWh
Eficiência do motor	0,30
Eficiência do gerador	0,70

Com a implementação do SPB a configuração final das instalações da granja pode ser observada na Figura 9.

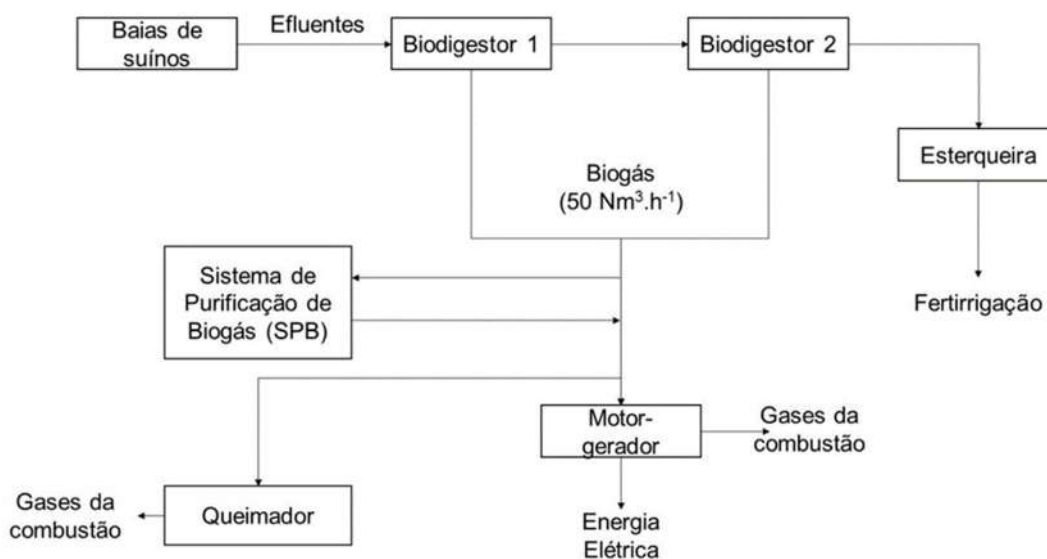


Figura 9 – Fluxograma ilustrando a localização do SPB no sistema de tratamento de efluentes da Granja São Pedro

Maiores detalhes sobre a localização destes componentes, na área de produção de biogás e energia na propriedade, podem ser observados na Figura 10.

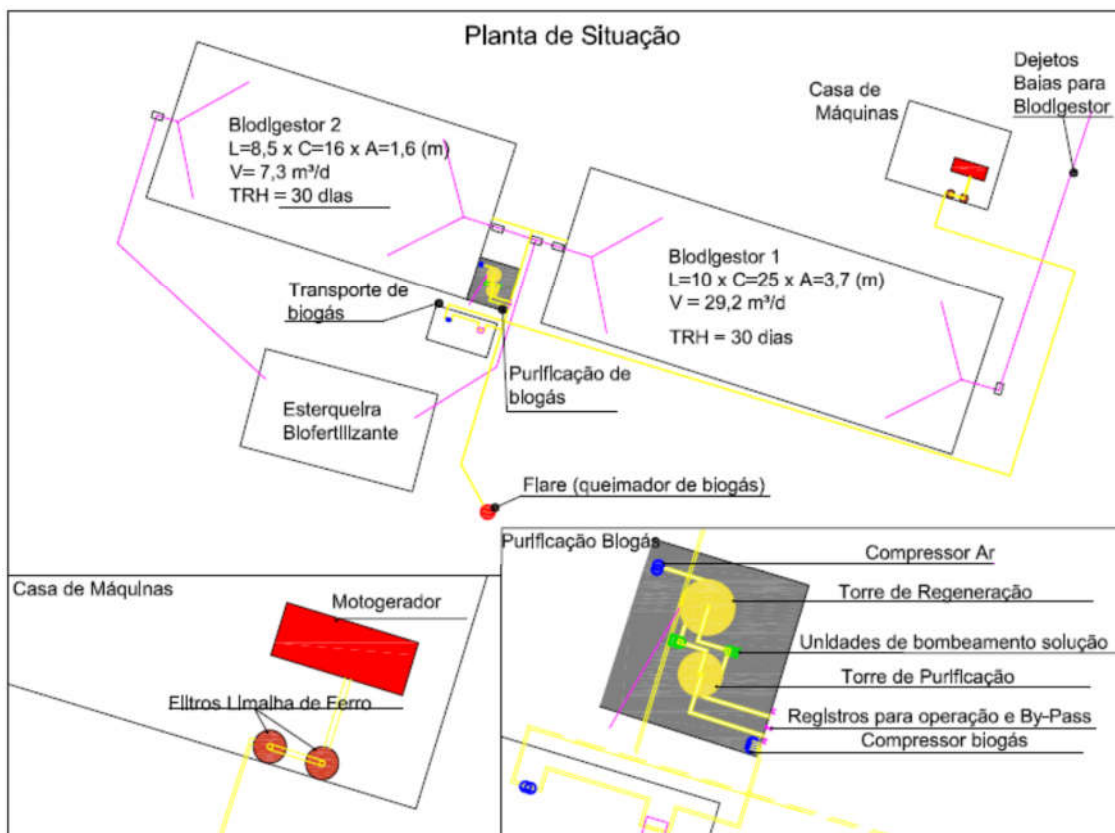


Figura 10 – Detalhamento do sistema de produção de biogás e geração de energia.

3.2 SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS (SPB)

O sistema de Purificação de Biogás - SPB é composto por colunas, em que ocorrem a absorção e esgotamento do biogás em contato com solução Fe/EDTA, por um sistema de bombeamento de solução para sua recirculação e regeneração, e equipamentos para transporte de biogás e ar para o contato dos gases com solução. As tubulações, conexões, painel elétrico e de comando são dispositivos necessários ao funcionamento dos dispositivos de bombeamento e transporte, e necessários para operação do sistema. Na Figura 11 pode-se observar os componentes e as correntes de fluxo (entradas e saídas do biogás e da solução) no SPB.

A etapa de absorção com reação química para a remoção do H₂S ocorre na torre de purificação. Nesta torre o biogás, proveniente dos 02 biodigestores reage com a solução contendo Fe³⁺/EDTA, devido ao contato das correntes de fluxo. Para realizar a solubilização do biogás em fase líquida foi instado um dispersor de gás na base da

coluna. Este componente produz microbolhas na passagem do biogás que, no interior da coluna, visam aumentar a superfície de contato entre gás e solução.

Após o processo reacional, no topo da torre de purificação, é obtido o biogás tratado com baixa concentração de H_2S , e na base da coluna a solução contendo $Fe^{2+}/EDTA$. Essa solução é encaminhada para regeneração e reuso no sistema. Esta corrente é enviada para a torre de regeneração, que pelo contato em contracorrente com ar atmosférico, provenientes de um soprador, promove a sua regeneração.

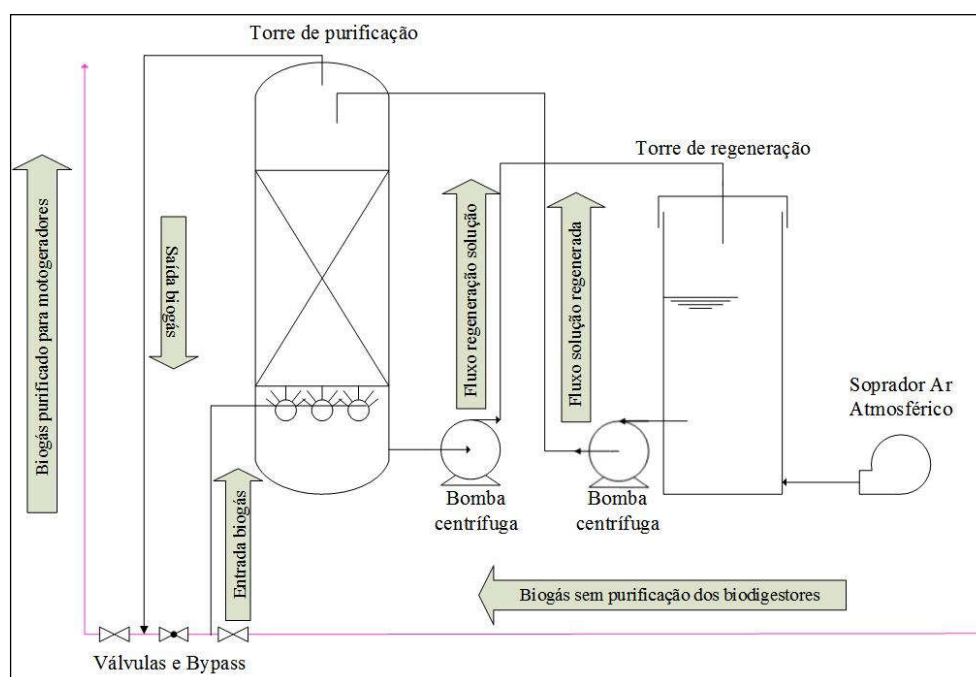


Figura 11 – Concepção do Sistema de Purificação de Biogás

Tanto as correntes de biogás quanto as de solução Fe/EDTA são controladas por dispositivos de automação conhecidos como inversores. O inversor de frequência é capaz de exercer controle sobre a potência das bombas alterando a vazão destas correntes, conforme planejamento prévio.

3.2.1 Sistema de Purificação de Biogás 1 – SPB1

O SPB1 foi montado com materiais disponibilizados pela ITAIPU Binacional. Este sistema foi construído com 02 colunas, uma para purificação do biogás, de aço carbono, e outra para regeneração da solução Fe/EDTA, de fibra. A coluna de

purificação de biogás contém as dimensões: altura de 2,10m e diâmetro interno de 0,40m. A coluna de regeneração foi construída com as seguintes dimensões: altura de 1,8m e diâmetro interno de 0,66m. O recalque das soluções $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$ era realizado por bombas centrífugas pelas tubulações de 1/1/4" (32mm) de aço galvanizado. Na Figura 12 pode-se observar o SPB1 construído e sua relação de componentes.

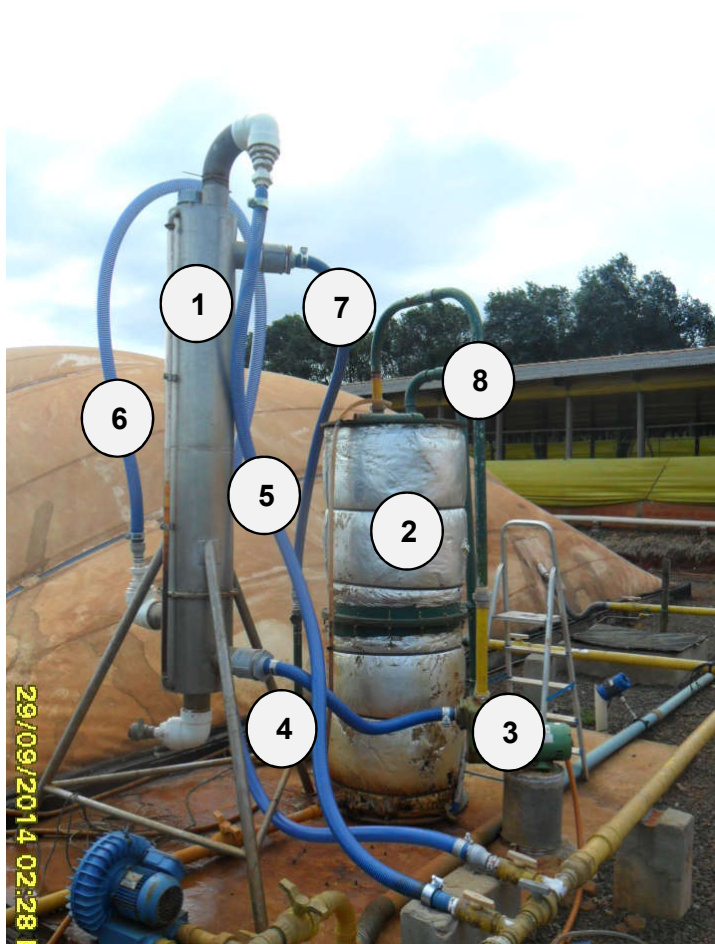


Figura 12 – SPB1 e relação de componentes

Além dos componentes apresentados na Figura 12, o SPB1 contém 02 compressores radiais, ambos de 1 cv, utilizados para transportar o biogás pelo sistema, e inserir ar para regeneração da solução Fe/EDTA . As colunas do sistema também foram isoladas com fibra de vidro como pode ser observado na Figura 12.

3.2.2 Sistema de Purificação de Biogás 2 – SPB2

O SPB2 foi uma adequação do SPB1 na tentativa de operar o sistema de purificação. Foi instalada uma nova coluna de purificação em aço inox, bem como novas tubulações para o transporte de biogás e recalque de solução. As alterações desta nova coluna encontram-se no seu dimensionamento. O diâmetro e altura da coluna, e o diâmetro das tubulações para entrada e saída do biogás e conexão com a coluna de regeneração foram alterados. O dimensionamento efetivo da coluna após adequações ficou em 1,28 m de altura e diâmetro de 0,29 m. O recalque das soluções $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$ continuou sendo realizado por bombas centrífugas, agora pelas tubulações de 4" (110mm) adaptadas (reduzidas) para 2" (55mm). Na Figura 13 pode-se observar a coluna de purificação implementada e a sua relação de componentes.



Relação de componentes:

- 1 – Torre purificação;
- 2 – Torre regeneração;
- 3 – Bomba centrífuga (purificação > regeneração);
- 4 – Bomba centrífuga (regeneração > purificação);
- 5 – Linha biogás purificado;
- 6 – Entrada de biogás (G);
- 7 – Entrada de solução (L);
- 8 – Entrada de ar atmosférico para regenerar solução

Figura 13 –SPB2 e relação de componentes

3.2.3 Sistema de Purificação de Biogás 3 – SPB3

O SPB3 conta com 02 colunas de polipropileno (PP – Copolímero + aditivo UV), uma coluna empregada para a absorção das impurezas do biogás, denominada coluna de purificação, enquanto a outra, para esgotamento das impurezas retidas em solução de ferro quelado, denominada de coluna de regeneração. O volume total das colunas é de 0,7054 m³ e o volume útil é de 0,5431 m³ em cada coluna. A altura máxima disponível para contato gás solução é de 1,96 m.

Na Figura 14 pode-se observar o modelo das colunas utilizadas e na Tabela 4 estão apresentadas as informações sobre seu dimensionamento.

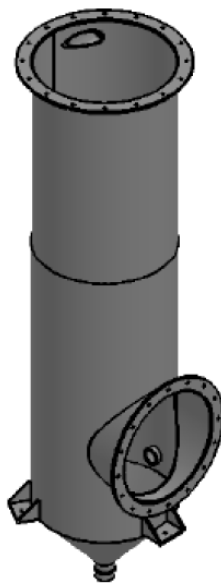


Figura 14 – Modelo de colunas utilizadas no SPB3

Tabela 4 - Informações técnicas das colunas de purificação e regeneração

Perímetro externo	1,9050
Diâmetro externo	0,6060
Diâmetro interno	0,5940
Espessura parede	0,0060
Raio interno	0,2970
Altura cone	0,3300
Altura cilindro	2,2000
Altura total	2,5300
Altura borbulhador base cilindro	0,1700
Altura sucção da bomba base cilindro	0,0900
Altura descarga da bomba base cilindro	2,1300
Altura útil de contato solução/gás	1,9600
Volume cilindro	0,6097
Volume cone	0,0958
Volume fundo cone até ponto de sucção bomba	0,1207
Volume fundo cone até borbulhador	0,1429
Volume total	0,7054
Área cilindro	0,2771

Na coluna de purificação só ocorre passagem de biogás enquanto na coluna de regeneração ocorre passagem de ar atmosférico. Ambos os gases envolvidos no sistema percorrem fluxos ascendentes. A passagem de biogás e ar atmosférico é feita com o auxílio de compressores radiais. Na Tabela 5 são apresentadas as informações técnicas dos compressores radiais utilizados no SPB3. O compressor radial da corrente de biogás é preparado com motor a prova de explosão devido as características do gás.

Tabela 5 - Informações técnicas dos compressores radiais do SPB

Compressor biogás	Compressor ar
Compressor Radial (Conexão Roscada 2")	Compressor Radial (Conexão Roscada 2")
Motor elétrico trifásico IP65 (a prova de explosão), 60 Hz	Motor elétrico trifásico IP55, 60 Hz
Vazão de projeto: 50 Nm ³ h ⁻¹	Vazão de projeto: 50 Nm ³ h ⁻¹
Pressão de projeto: 2,7 m.c.a.	Pressão de projeto: 2,7 m.c.a.

Na Figura 15 pode-se observar os compressores axiais instalados no módulo estrutural do SPB3.

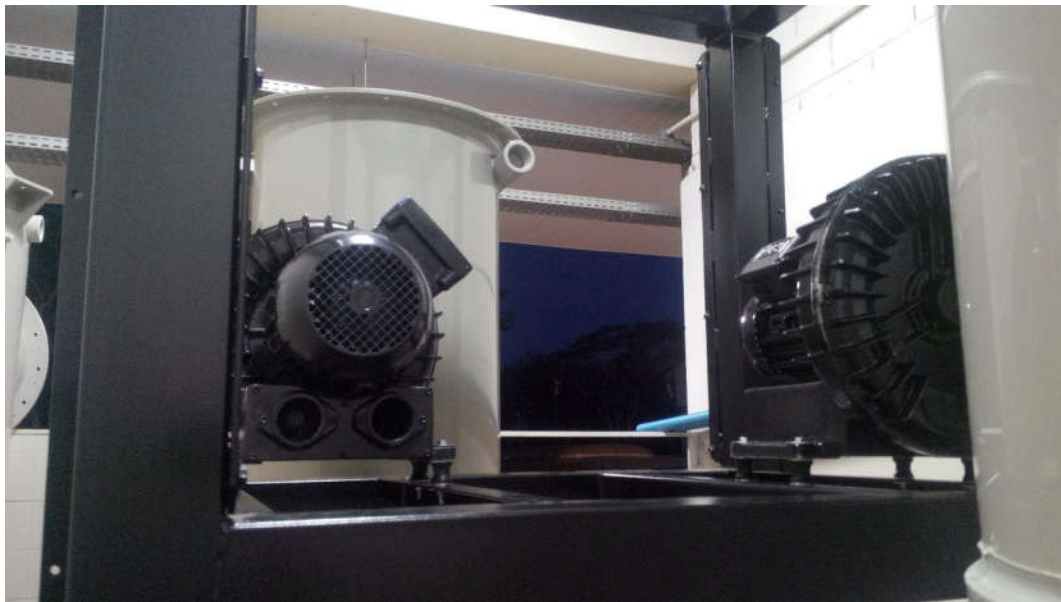


Figura 15 – Compressores axiais instalados no SPB3

Para interligar e promover o transporte de solução entre as colunas foram utilizadas tubulações de irrigação com diâmetro de 50 mm. O transporte de biogás utiliza tubulações específicas de gás, com diâmetro de 50 mm. Outros materiais para conexões e montagem da tubulação estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Materiais para conexões do SPB3

Descrição dos materiais	Quantidade
Tubo irrigação diâmetro 50 mm – Barra de 6 m (cor azul) LF PN60 – barras de 6 metros	4
Tubo gás PEAD 50 mm PE80 PN4 SDR11 NBR14.462 - metros	12
63/50 SDR 11-7,4, Redução concêntrica com eletrofusão, moldada por injeção, solda por eletrofusão	4
Válvula de esfera em PE 63 mm	2
União soldável 50 mm (cor azul)	24
Adaptador curto 50 mm x rosca macho BSP 2" (cor azul)	28
Registro esfera soldável 50 mm (cor azul)	10
Tê soldável 90° 50 mm (cor azul)	4
Luva soldável 50 mm (cor azul)	9
Luva 50 mm SDR 17 - Eletrofusão	4
Curva longa soldável 90° 50 mm (cor azul)	24
Curva longa Soldável 45° 50 mm (cor azul)	4
Plug roscado BSP 2"	4
Bucha de redução rosca 1/2" x 1/4"	2
Niple rosca BSP 2"	8
Niple rosca BSP 1/2" (meia polegada)	2
Joelho 90° interno fêmea BSP 1/2" espigão para mangueira 1/2"	2
Joelho 90° 50 mm SDR 17 - eletrofusão	12
Adesivo plástico para conexões soldáveis de irrigação	2
Fita veda rosca	3

Nas tubulações entre colunas ocorre o transporte da solução de Fe/EDTA. Para tanto foram utilizadas 02 motobombas autoaspirantes de rotor semi-aberto marca Schneider BCA 2. Uma das unidades de bombeamento remove a solução regenerada da coluna de regeneração e envia para coluna de purificação. A outra retira solução absorvida com impurezas da coluna de purificação e envia para a coluna de regeneração. A unidade de bombeamento de solução para regeneração, que ocorre após a corrente com biogás, conta com materiais especiais para rotor e selo mecânico visando evitar problemas de manutenção resultantes do bombeamento com partículas de enxofre precipitadas durante o processo. Na Tabela 7 estão listadas as especificações técnicas das unidades de bombeamento.

Tabela 7 - Informações técnicas das unidades de bombeamento do SPB3

Bomba purificação para regeneração	Bomba regeneração para purificação
Motobomba Schneider BCA 2 (Roscada 2")	Motobomba Schneider BCA 2 (Roscada 2")
Corpo e intermediário padrão	Corpo e intermediário padrão
Rotor em bronze	Rotor padrão
Selo Viton®	Selo mecânico padrão
Motor elétrico trifásico IP 55, 60 Hz, 2 Polos, 2 cv	Motor elétrico trifásico IP 55, 60 Hz, 2 Polos, 2 cv

Na Figura 16 podem ser visualizadas as unidades de bombeamento instaladas no módulo estrutural do SPB3.

**Figura 16 – Unidades de bombeamento do SPB3**

Na Figura 17 pode-se observar a vista posterior do SPB3 montado e interligado as conexões de biogás na área de estudo contemplando em A: coluna

reserva; em B a Coluna de regeneração de Fe/EDTA; em C o módulo de maquinário (bombas e compressores radiais) e em D a Coluna de purificação de biogás.



Figura 17– Visualização do SPB3 após a montagem

3.3 DELINEAMENTO CENTRAL COMPOSTO ROTACIONAL (DCCR)

Com o objetivo de obter um modelo matemático que descreva a máxima remoção de H_2S para este estudo, escolheu-se a metodologia de planejamento experimental denominada Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR). Os parâmetros utilizados na metodologia foram: a razão entre a vazão de solução Fe/EDTA (L) e a vazão de biogás (G), razão L/G, e diferentes concentrações da solução Fe/EDTA. As variáveis respostas são a eficiência de remoção de H_2S e de CO_2 . Os ensaios foram realizados com o objetivo de determinar qual a relação ótima entre a razão L/G, quando submetidos a diferentes concentrações de Fe/EDTA para obter-se a máxima remoção de H_2S e CO_2 . A Razão L/G consiste na estimativa do tempo de contato ótimo entre o biogás e a solução de Fe/EDTA. Na Tabela 8 são apresentados os valores estabelecidos para as variáveis concentração de solução de Fe/EDTA e razão L/G para a realização dos ensaios experimentais conforme o planejamento experimental DCCR.

Tabela 8 – Valores do delineamento experimental (valores codificados e reais)

Delineamento	-1,414	-1,00	0	+ 1,00	+ 1,414
Concentração de Fe/EDTA (mol.L ⁻¹)	0,1000	0,1145	0,1500	0,1855	0,2000
Razão L/G	0,7300	0,8085	1,000	1,1915	1,2700

Na Tabela 9 são apresentados os valores codificados e reais que compõem a matriz de delineamento experimental para a realização dos ensaios.

Tabela 9 – Matriz do delineamento experimental

Ensaio		Valor	Concentração	Valor	Razão L/G
		Codificado	da Solução	Codificado	
			Fe/EDTA		
		(mol.L ⁻¹)			
		x1	Valor real	x2	Valor real
Ensaio nos pontos fatoriais	E1	-1	0,1145	-1	0,8085
	E2	1	0,1855	-1	0,8085
	E3	-1	0,1145	1	1,1915
	E4	1	0,1855	1	1,1915
Ensaio nos pontos centrais	E5	0	0,1500	0	1,0000
	E6	0	0,1500	0	1,0000
	E7	0	0,1500	0	1,0000
Ensaio nos pontos axiais	E8	-1,414	0,1000	0	1,0000
	E9	1,414	0,2000	0	1,0000
	E10	0	0,1500	-1,414	0,7300
	E11	0	0,1500	1,414	1,2700

A análise dos resultados dos ensaios foi realizada utilizando o programa *Protimiza Experimental Design* disponível na internet (experimental-design.protimiza.com.br)

Os valores codificados, do delineamento experimental, podem ser obtidos para a concentração de Fe/EDTA (C) e razão L/G de acordo com as equações 6 e 7, respectivamente.

$$x1 = (C - 0,15)/0,0355 \quad (6)$$

$$x2 = (L/G - 1)/0,1915 \quad (7)$$

3.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE Fe/EDTA

Foram preparadas soluções em diferentes concentrações de Fe/EDTA de acordo com o planejamento apresentado nas Tabelas 8 e 9.

As soluções foram obtidas a partir da aquisição de compostos comerciais que possuem uma alta concentração de Fe/EDTA em sua formulação (maior do que 13%).

O preparo das soluções seguiu as seguintes etapas:

1 - A partir da pureza (título) do composto comercial, calcula-se a quantidade de Fe/EDTA presente.

2 - A partir da massa de Fe/EDTA e o peso molecular (PM) do composto (Fe = 55,847 g/mol), calcula-se a concentração molar da solução de acordo com o volume necessário para o funcionamento do SPB.

Com base na Equação 8 foi realizado o cálculo da concentração molar (M) da solução Fe/EDTA para um Volume (V) a partir de uma Massa (m) de composto comercial com uma pureza de P (%).

$$M = [m \cdot (P / 100)] / (PM \cdot V) \quad (8)$$

Para realização dos ensaios foi fixado o volume de solução no SPB em 840 litros. Este volume permite a operação das colunas de purificação e regeneração em altura de 1,0 m.

No decorrer dos ensaios, ajustes de massa foram necessário devido a perda de volume de solução nas colunas de purificação e regeneração do sistema, devido evaporação da solução por temperatura adquirida pela solução, na passagem do biogás e pelo emprego dos componentes de bombeamento e transporte de biogás e ar do sistema.

3.5 CALIBRAÇÃO DAS VAZÕES DE SOLUÇÃO (L) e BIOGÁS (G)

Para calibrar o sistema dentro dos valores reais estabelecidos pelo DCCR foram realizados dois procedimentos, um para vazão de solução e outro para vazão de biogás.

A vazão de solução Fe/EDTA alimentada na torre de purificação, do aparato experimental, foi determinada por meio de um ensaio de volume para uma condição de operação do componente de bombeamento. Foi determinado um intervalo de alturas conhecidas na coluna de purificação, para determinação do volume, e verificado o tempo para preenchimento deste volume com solução Fe/EDTA com base em diferentes configurações do componente inversor de frequência (controlador de vazão de bombeamento de solução por valores de frequência em Hertz).

Com base neste procedimento pôde-se obter uma equação e curva de determinação da vazão de solução Fe/EDTA (L) para uma frequência (Hz) estabelecida no controlador da bomba de solução Fe/EDTA.

O segundo procedimento estabelecido, análogo ao primeiro, para determinar a vazão de biogás, alimentada na coluna de purificação do aparato experimental, foi realizado a partir do levantamento da vazão de biogás de acordo com os registros de um medidor de vazão (Transmissor de Fluxo de Massa de Dispersão Térmica TA2 marca Magnetrol) durante o funcionamento do compressor radial que transporta o biogás na coluna de purificação. Foi monitorada a vazão de biogás para diferentes configurações do componente inversor de frequência (controlador de biogás por valores de frequência em Hertz).

Com base neste procedimento pôde-se obter uma equação e curva de determinação da vazão de biogás (L) para uma frequência (Hz) estabelecida no controlador do compressor radial que controla o transporte de biogás.

Os inversores de frequência disponíveis no aparato experimental podem ser observados na Figura 18.



Figura 18 – Inversores de frequência do SPB3

Na Figura 18, da esquerda para direita tem-se: A é o inversor de frequência do compressor radial com motor elétrico trifásico a prova de explosão (controle de vazão de biogás); B é o inversor de frequência da motobomba que remove solução Fe/EDTA da coluna de purificação de biogás e insere solução Fe/EDTA na coluna de regeneração de biogás; C é o inversor de frequência que remove solução Fe/EDTA da coluna de regeneração de biogás e insere solução Fe/EDTA na coluna de purificação de biogás e D é o inversor de frequência do compressor radial com motor elétrico trifásico (controle de vazão de ar para regeneração da solução Fe/EDTA).

3.6 ANÁLISES DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

A eficiência do SBP foi monitorada por meio de análises de remoção de H_2S e CO_2 , comparando-se o biogás sem purificação (proveniente dos biodigestores) e após o sistema de purificação. As amostras de biogás obtidas na saída do SPB eram realizadas, considerando a estabilização do processo de tratamento, 60 minutos após o início do funcionamento do aparato experimental.

As análises de eficiência de remoção foram conduzidas por 2 métodos: uso de um Cromatógrafo a Gás com Detector de Condutividade Térmica (GC-TCD), marca

Perkin Elmer, modelo Clarus 680, e o uso de um analisador portátil de biogás, marca Wuhan Cubic Optoelectronic Co e modelo Gasboard 3200L. Os procedimentos utilizados são descritos a seguir.

3.6.1. Análises utilizando o analisador de gases

As amostras e análises com o analisador de biogás foram realizadas durante a realização dos ensaios experimentais nos mesmos pontos de coleta de biogás para a cromatografia a gás. Na Figura 19 pode-se observar os pontos de coleta de amostras de biogás conectadas ao analisador portátil.

As análises obtidas durante as amostragens eram armazenadas na memória do equipamento para posterior arquivamento. Convencionou-se que as coletas em campo deveriam possuir entre 60 e 120 pontos amostrais, para representatividade dos dados coletados, devido a variações durante o funcionamento do equipamento.



(a) Coleta e amostra de biogás purificado

(b) Coleta e amostra de biogás não purificado

Figura 19 – Amostragem e análise do biogás com analisador portátil

O armazenamento dos dados do analisador portátil para o microcomputador foi realizado via cabo serial por meio do aplicativo GasAnalyser V9.07_1.1. Este aplicativo permite a conexão entre o microcomputador e o analisador de biogás. Também permite salvar um conjunto de dados selecionados e realizar a exportação destes dados em formato “.txt”. Este arquivo pode ser aberto e configurado para utilização no *software* Microsoft Excel por meio do assistente de importação de arquivos de texto.

Finalizada a importação os arquivos foram organizados por ordem e tempo de cada ensaio (devidamente registrados pelo analisador).

Todos os ensaios foram organizados em planilhas no *software* Microsoft Excel para obtenção de valores médios, desvio padrão e erro entre a série de dados coletadas.

3.6.2. Análises utilizando GC-TCD

As amostras de biogás coletadas em campo foram analisadas por cromatografia a gás.

Para as análises por cromatografia gasosa, as amostragens do biogás em campo foram realizadas com o auxílio de coletores a vácuo, a montante e a jusante do SPB.

As análises cromatográficas objetivaram a determinação da composição do biogás comparando valores obtidos por cromatografia de outra mistura gasosa de composição semelhante conhecida. A calibração do cromatógrafo, para a análise do biogás amostrado no SPB, foi realizada por meio de uma curva utilizando padrões de referência. Foram construídas curvas de concentração molar do composto CH₄, H₂S e CO₂ em função da área dos picos resultantes da análise cromatográfica. A curva com os padrões de referência foi obtida utilizando-se diferentes padrões de biogás sintético, com as composições de acordo com o apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores da composição conhecida do biogás sintético

Biogás Sintético	Concentração					
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	O ₂ (%)	H ₂ (%)	N ₂ (%)
Biogás Sintético Padrão A	90	9,7	0,3	-	-	-
Biogás Sintético Padrão B	55	44,3	0,7	-	-	-
Biogás Sintético Padrão C	55	41	0,5	3	0,25	0,25

Estes padrões correspondem aos intervalos de valores conhecidos para as máximas e mínimas concentrações dos gases que compõem o biogás da área em estudo. Eles foram transportados dos cilindros de armazenamento por meio de montagem contendo registros, manômetros, conexões flangeadas e válvulas de pressão. Após esta montagem coletou-se os padrões de biogás com uma seringa Hamilton, 1000 series GASTIGHT, para injeção no cromatógrafo. Na Figura 20 observa-se a montagem realizada para coleta dos padrões de biogás sintético dos cilindros e posterior análise cromatográfica.

**Figura 20– Montagem para transporte biogás sintético**

Para operação do cromatógrafo utilizou-se o software TotalChrom Versão 6.3.2 Perkin Elmer®. Este software se conecta ao equipamento por cabo de rede e permite a edição do método, análise dos cromatogramas e a exportação dos resultados.

Os resultados foram exportados a partir da impressão do *Peak Report*, um relatório rápido que contém as áreas dos picos analisados e um cromatograma da amostra analisada.

Os dados destes relatórios foram analisados no *software* Microsoft Excel, em um arquivo contendo as curvas de calibração dos gases, para reconhecimento da composição do biogás.

3.6.2.1 Método cromatográfico

O método carregado no cromatógrafo é sua configuração, diante as condições da coluna cromatográfica em uso, para separação dos gases nos ensaios.

A coluna de detecção utilizada foi a Plot Q (empacotada). Esta coluna é utilizada para análise da composição química de Gás Natural e outras misturas de gases, similares ao biogás.

O método utilizado no equipamento possui as configurações listadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Configurações do método cromatográfico

Coluna	Plot Q
Gás de Arraste e fluxo	Hélio, 60 cm.s ⁻¹ , fluxo constante
Temperatura do forno e rampa de aquecimento	60°C (2 min), 30°C/min até 240°C (1 min)
Detector e temperatura	TCD - 250 °C
Temperatura do Injetor	250 °C
Volume da amostra	0,5 mL

Para reconhecimento dos picos gerados por este método foram realizadas análises com diferentes gases e observados os tempos de detecção e as simetrias dos picos. Inicialmente, foi injetado apenas uma amostra de ar que possuía, principalmente, N₂, O₂, CO₂ e vapor de água. Para comprovar o tempo de detecção destes gases foi necessário preparar uma amostra com maior concentração de CO₂ e vapor de água. Foi preparada uma amostra contendo elevado percentual de CO₂ e injetada no cromatógrafo. Outra comprovação foi ao tempo referente à detecção de vapor de água. Neste caso aqueceu-se, em bico de Bunsen, uma ampola contendo

água e ar atmosférico. O vapor de água foi amostrado e injetado no cromatógrafo. Conhecidos os tempos de detecção de CO₂ e vapor de água pôde-se diferenciar estes gases dos demais nos cromatogramas.

Definidos os tempos de detecção, injetou-se uma amostra de biogás sintético de composição conhecida (Tabela 11) e analisou-se as áreas de detecção. Comparando-se as áreas de detecção com as composições conhecidas pôde-se estabelecer um cálculo para relação da composição do gás com a área de detecção obtida. Este cálculo foi utilizado para definir a composição do biogás antes e após purificação realizada no SPB quanto aos componentes CH₄, CO₂ e H₂S.

3.7 ETAPAS PARA REALIZAR OS ENSAIOS EXPERIMENTAIS

As etapas para realizar os ensaios experimentais definidos na Tabela 9 seguiram os procedimentos listados neste item:

- Prepara-se a solução de Fe/EDTA na concentração determinada, conforme delineamento experimental;
- A solução deve ser transferida para o SPB;
- Ligam-se todos os equipamentos do SBP, por no mínimo, 30 minutos sem circulação de biogás e com regeneração da solução Fe/EDTA;
- Regula-se a razão L/G no SPB para o ensaio e verifica-se os parâmetros configurados;
- Início do ensaio - contagem do tempo;
- Realiza-se coleta de amostras de biogás e a análise com o medidor portátil do biogás na entrada do SPB no tempo inicial;
- Realiza-se coleta e análise do biogás com purificação nos tempos 15, 30, 45 e 60 minutos;
- Acompanha-se, durante todo ensaio, os parâmetros configurados no SPB;
- Ao finalizar os ensaios, envia-se toda solução para coluna de regeneração e promove circulação de ar por 30 minutos;
- Finaliza o ensaio e desliga o sistema ou reinicia a marcha experimental.

De acordo com esta marcha experimental foram realizados todos os ensaios desta pesquisa no SPB.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios experimentais realizados neste trabalho. Estes serão agrupados da seguinte forma:

- i. Resultados obtidos para o Sistema de Purificação de Biogás 1 (SPB1)
- ii. Resultados obtidos para o Sistema de Purificação de Biogás 2 (SPB2)
- iii. Resultados obtidos para o Sistema de Purificação de Biogás 3 (SPB3)
 - a. Resultados da eficiência de remoção de H_2S e CO_2 a partir do delineamento experimental DCCR
 - b. Resultados da análise de partículas de enxofre na solução.

4.2 Resultados para o Sistema de Purificação de Biogás 1 (SPB1)

A primeira instalação do SPB1 foi realizada observando os resultados obtidos por Frare et al. (2009). Neste estudo foi determinada a razão ótima entre a vazão de líquido (solução de Fe/EDTA) e a vazão de biogás (sintético) para atingir altas remoções de H_2S , em regime contínuo. A razão ótima da vazão entre o líquido e o gás (L/G) definida, para uma remoção eficiente de H_2S , deveria ser maior ou igual a 0,46. A partir deste valor de razão L/G ótima foram realizados os dimensionamentos para montagem do SPB1. O sistema foi implementado no 2º semestre de 2013.

Para avaliar a funcionalidade do SPB1 e testar as condições descritas por Frare et al. (2009), foram realizados alguns ensaios experimentais com uma concentração da solução de Fe/EDTA mantida no valor de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As concentrações do H_2S no biogás na entrada do SPB1, nestes ensaios, eram de 4014 ppm. Na Tabela 12 são apresentados os resultados destes testes preliminares para diversas razões L/G.

Tabela 12 – Resultados preliminares do SPB1 operando com [Fe/EDTA] de 0,1 mol.L⁻¹

Razão L/G	H ₂ S (ppm)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	Eficiência de Remoção de H ₂ S (%)
0,46	278,0	70,0	37,0	93
0,56	128,0	72,0	36,0	97
0,62	250,0	70,0	26,0	94
0,70	139,0	68,0	37,0	97
0,80	212,0	72,0	36,0	95

No cálculo de L/G, as vazões de biogás foram normalizadas para a condição de 0 °C e 1 atm.

Os resultados indicam eficiências de remoção de H₂S entre 93% e 97% que estão de acordo com os resultados publicados por Frare et al. (2009). Estes resultados foram indicativos de que o sistema implementado alcançaria a eficiência de remoção de H₂S pretendida e que necessitava de melhorias operacionais e de estruturas e materiais, para comportar a realização dos ensaios da pesquisa.

Durante os testes preliminares ocorreram problemas de ordem operacional e estrutural (dos materiais empregados). Estes problemas impossibilitaram a continuidade dos ensaios experimentais para os estudos de remoção de H₂S e CO₂ a partir do DCCR estabelecido.

Os principais problemas operacionais foram:

- Dificuldade em operar o SPB1 em conjunto com o motogerador da Granja São Pedro, devido à baixa vazão de biogás após o sistema de purificação;
 - Dificuldade de controle dos dispositivos de bombeamento (bombas de recalque) nas vazões especificadas e, conseqüentemente, manter estabilizada a altura de solução na coluna de purificação;
 - Restrições de tubulações com alta umidade do gás após o contato com a solução;
- Vazamento de solução para as tubulações de biogás, causando obstruções;
- Operação de vazões fora das condições definidas no planejamento e projeto;
 - Recorrente manutenção de equipamentos e componentes.

Os problemas estruturais e de materiais foram:

- Corrosão da coluna de purificação, das tubulações, das conexões e registros;
- Pontos de rompimento da estrutura com o vazamento de solução;

- Problemas de entupimento com o borbulhadores de biogás;
- Problemas de fixação do borbulhador do ar atmosférico.

Nas Figuras 21, 22, 23 e 24 podem ser observados alguns dos problemas citados nas estruturas e materiais do SPB1.



Figura 21 – Imagem ilustrando a corrosão interna coluna de purificação



Figura 22 – Detalhe da corrosão no borbulhador



Figura 23 – Imagem detalhando a falha na fixação do borbulhador de ar atmosférico da coluna de regeneração



Figura 24 – Imagem ilustrando alguns pontos de corrosão e vazamento da coluna de purificação

Portanto, o SPB1 funcionou adequadamente por pouco tempo devido à corrosão, pontos de vazamento e dificuldades do controle das condições de vazão de líquido e biogás. Todas estas dificuldades motivaram o desmonte do SPB1 para o

dimensionamento e construção de um novo sistema com materiais e controles diferentes dos utilizados no primeiro protótipo.

4.3 Resultados para o Sistema de Purificação de Biogás 2 (SPB2)

A segunda montagem experimental foi realizada como continuidade do experimento após ocorrer a inviabilização do SPB1. A esse novo protótipo convencionou-se denominar de Sistema de Purificação de Biogás 2 (SPB2).

Nesta montagem se avançou sobre condições de resistência dos materiais utilizados, principalmente para as colunas de purificação, tubulações e conexões, bem como na tratativa de dificuldades operacionais do sistema e correções de instrumentos necessários para a realização dos ensaios experimentais. Em síntese, as principais melhorias realizadas no SPB 2 foram:

- Instalação e adequação de nova coluna de purificação, em aço inox, com novo sistema de borbulhamento do biogás na solução;
- Modificação na ligação do biogás dos biodigestores para o SPB2;
- Manutenção em componentes de automação do purificador.

As adequações realizadas foram planejadas com os seguintes objetivos: 1) capacitar a operação do SPB2 diante das condições experimentais planejadas; 2) Reparar componentes com defeito; e 3) Desconectar o SPB2 da linha de biogás do Motogerador e religar o sistema na linha de biogás do queimador.

Nas Figuras 25 e 26 pode-se verificar parte das adequações realizadas para melhorar o processo operacional. Na Figura 25 pode-se observar a coluna de purificação construída em aço inox e uma adequação (mangueira transparente) para controle da altura da coluna de líquido para o contato entre Fe/EDTA e biogás. Este dispositivo foi instalado com intuito de manter uma altura constante para que ocorresse a transferência de massa e reação química do H_2S com a solução de Fe/EDTA. Na Figura 26 pode-se ver outra adequação na coluna de purificação, realizada para possibilitar a drenagem de solução, que de acordo com algumas alturas de teste na coluna, superava a perda de carga da corrente contendo biogás e

inundava (afogava) o borbulhador. Estas 2 adequações tiveram efeitos diretos na capacidade de operação do SPB2 diante as condições experimentais planejadas.



Figura 25 – Coluna de aço inox (coluna purificadora) e mangueira transparente para controle de altura para superfície de contato

Outra modificação importante em relação aos reparos realizados na implementação do SPB2, houve a substituição da fonte chaveada para controle dos inversores de frequência, imprescindível para operação do sistema na realização dos ensaios, conforme pode-se observar na Figura 27. Esses inversores de frequência controlavam as duas bombas de recirculação e o compressor que alimentava a coluna de regeneração com ar atmosférico.



Figura 26 – Detalhe da parte inferior da coluna com adequação para drenagem de solução no borbulhador

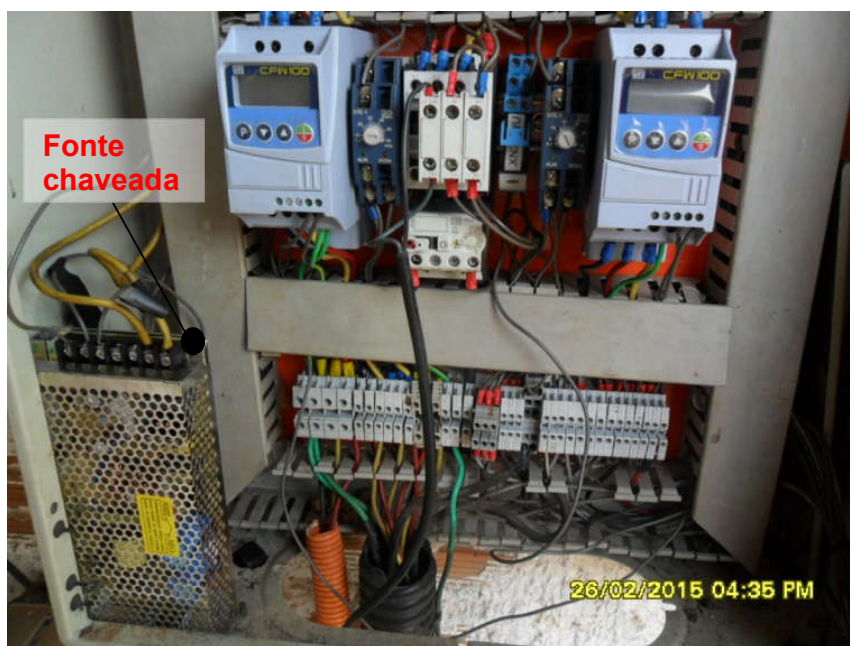


Figura 27 – Modificações e reparos na fonte chaveada para controle dos inversores

Nas Figuras 28 e 29 pode observar a nova conexão do SPB2 na linha de biogás. Foi substituída a ligação na linha do motogerador e religado o SPB2 na linha do *Flare*, para possibilitar a realização dos ensaios em conjunto com as rotinas de operação do gerador de energia da Granja São Pedro. A linha de biogás do *Flare*

também foi ligada ao sistema por possuir um medidor de vazão a montante, a uma distância de 1m do SPB2. Na figura 28 pode-se observar a ligação do SPB, por meio do compressor radial, ao *Flare* e na Figura 29 pode-se observar o medidor de vazão instalado na proximidade do SPB2.



Figura 28 – Detalhe da ligação SPB2 ao *Flare*



Figura 29 – Imagem do medidor de vazão disponível na linha de biogás conectada ao SPB2

O principal resultado obtido nesta etapa da pesquisa foi a evolução da configuração do SPB2 em relação ao SPB1 no que diz respeito ao controle das vazões de líquido e biogás. Foram feitos testes de funcionamento com água sem a adição de reagentes para verificar o isolamento do sistema, a perda de carga em função da altura do líquido na coluna de purificação, entre outros. Entretanto, este sistema não pode ser utilizado devido a avaria de um dos inversores de frequência do quadro de comando e também as dificuldades de controle da vazão de biogás. Decidiu-se então desmontar o SPB2 para implementar um novo sistema, que foi definido como SPB3.

4.4 Resultados para o Sistema de Purificação de Biogás 3 (SPB3)

O SPB3 foi a terceira, e última, montagem do aparato experimental deste estudo. Nesta montagem teve-se um equipamento, projetado e desenvolvido para purificação de biogás considerando as experiências anteriores e melhorias significativas no processo operacional. Neste equipamento, devido aos seus componentes de comando, conferiu possibilidade de realizar os ensaios experimentais nas condições planejadas no DCCR.

Para que o SPB3 operasse nas condições desejadas, novamente realizou-se as curvas de calibração da vazão de solução (L) e vazão de biogás (G) conforme procedimento metodológico descrito no Capítulo 3.

Com o SPB3 implantado, foram realizados os ensaios experimentais de acordo com o planejamento definido no DCCR.

4.4.1 Resultados da Eficiência de Remoção de H₂S e CO₂ a Partir do Delineamento Experimental DCCR

Para cada ensaio experimental previsto no planejamento de experimentos foram coletadas amostras da solução de Fe/EDTA e realizadas as análises de biogás, nas condições definidas nos procedimentos descritos no Item 3.7 do Capítulo 3, antes e após o SPB3. Os resultados obtidos em relação à composição do biogás, a partir de cada um dos ensaios experimentais, dos componentes CH₄, CO₂ e H₂S ocorreram nos tempos de coleta de dados de 0, 15, 45 e 60 minutos. De acordo com os gráficos produzidos, foi possível selecionar um conjunto de dados representativos para o ensaio. Nos Gráficos 1, 2 e 3 pode-se observar os comportamentos que, em geral, foram obtidos durante os ensaios.

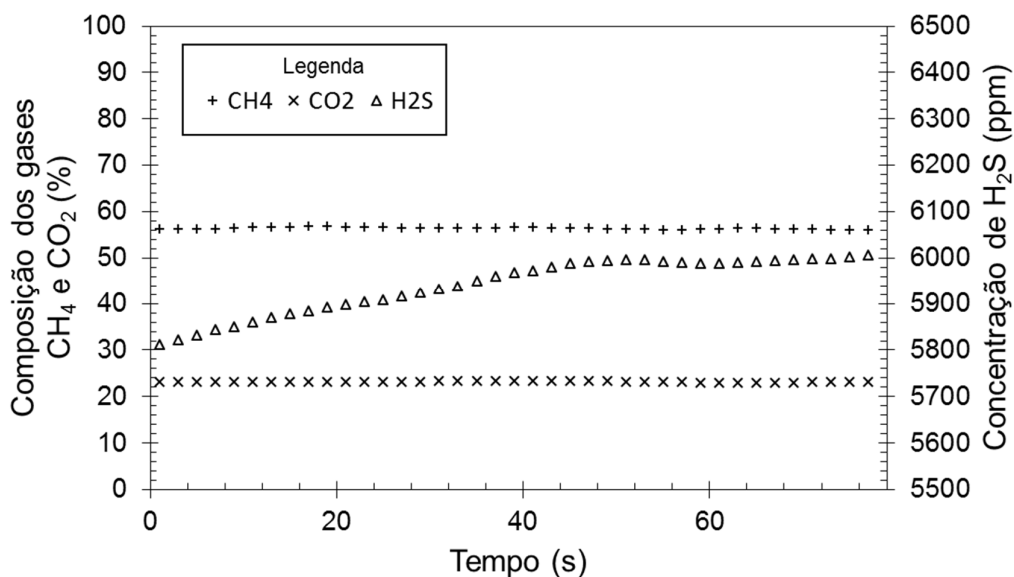


Gráfico 1 – Resultados da análise da composição do biogás proveniente dos biodigestores antes do SPB3

Pode-se observar no Gráfico 1 os resultados da composição do biogás proveniente dos biodigestores antes de ser enviado para o SPB3. O biogás neste caso possuía um teor de CH₄ entre 56 e 57%, um teor de CO₂ entre 21 e 22% e a concentração do H₂S situou-se entre 5800 e 6000 ppm, o que equivale a 0,58 e 0,6%, respectivamente. Durante o intervalo de amostragem, que neste caso foi de 70 segundos, as composições de CH₄ e CO₂ mantiveram-se, relativamente, constantes. Entretanto, a leitura de H₂S estabilizou apenas no final do processo de análise.

Outra condição encontrada durante os ensaios experimentais pode ser verificada no Gráfico 2. Neste gráfico estão representados os dados do Ensaio E5 no tempo de 60 minutos. Os valores médios das composições do biogás, em ensaios que possuíam este comportamento, eram obtidos nas regiões de estabilização da leitura do analisador de gases.

No Gráfico 2 pode-se observar que, após 10 segundos de amostragem, as leituras de CH₄ e CO₂ estabilizaram. A leitura da concentração de H₂S ainda apresentou uma variação no intervalo de 15 a 40 segundos. Nestes casos, o cálculo da concentração média e o desvio-padrão, para cada componente, era realizado no intervalo de estabilidade da leitura.

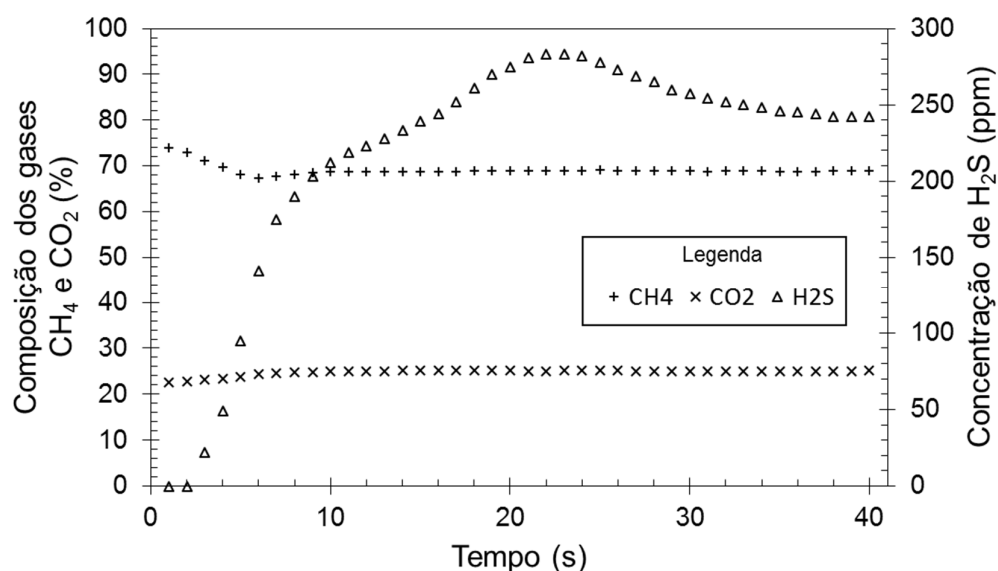


Gráfico 2 – Resultados da análise da composição do biogás purificado no ensaio E5 no tempo de 60 minutos

Outra condição típica encontrada pode ser verificada no Gráfico 3, em que podem ser observados os resultados do ensaio E3 no tempo de 15 minutos de operação do SPB3.

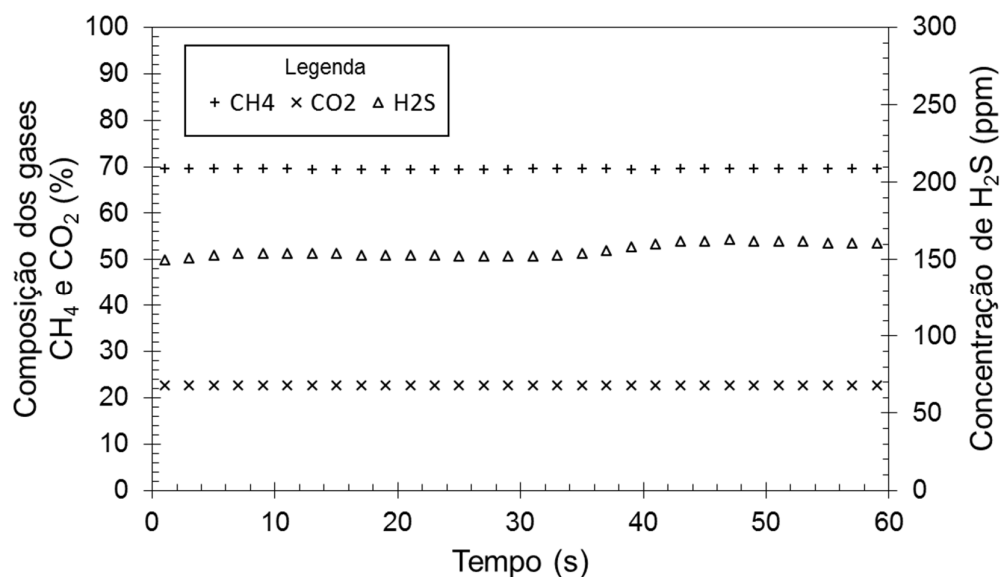


Gráfico 3 – Resultados da análise da composição do biogás purificado no ensaio E3 no tempo de 15 minutos.

Como pode-se observar no Gráfico 3, obteve-se uma condição de estabilidade nos dados de todos os componentes do biogás no ensaio, não havendo necessidade de seleção de dados representativos.

Após verificados os comportamentos dos resultados de cada ensaio experimental, pôde-se estabelecer os valores médios e o desvio-padrão. Como exemplo, na Tabela 13 podem ser observados os resultados finais (valores médios) da composição do biogás para os tempos 0, 15, 30, 45 e 60 minutos do ensaio E1.

Tabela 13 – Resultados experimentais da análise do biogás para o ensaio E1

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	62,18	0,15	32,67	0,07	6007,37	67,85
15	67,06	0,11	26,82	0,05	536,23	14,98
30	67,65	0,10	26,83	0,04	566,21	6,56
45	67,31	0,18	27,08	0,03	563,00	21,02
60	67,53	0,12	26,98	0,04	567,27	2,05

Como pode ser observado a partir dos valores para o H₂S, os intervalos utilizados para o cálculo da média apresentaram reduzidos valores de desvio-padrão. O efeito na purificação do biogás por intervalo de tempo com base nos resultados do ensaio E1 pode ser verificado no Gráfico 4.

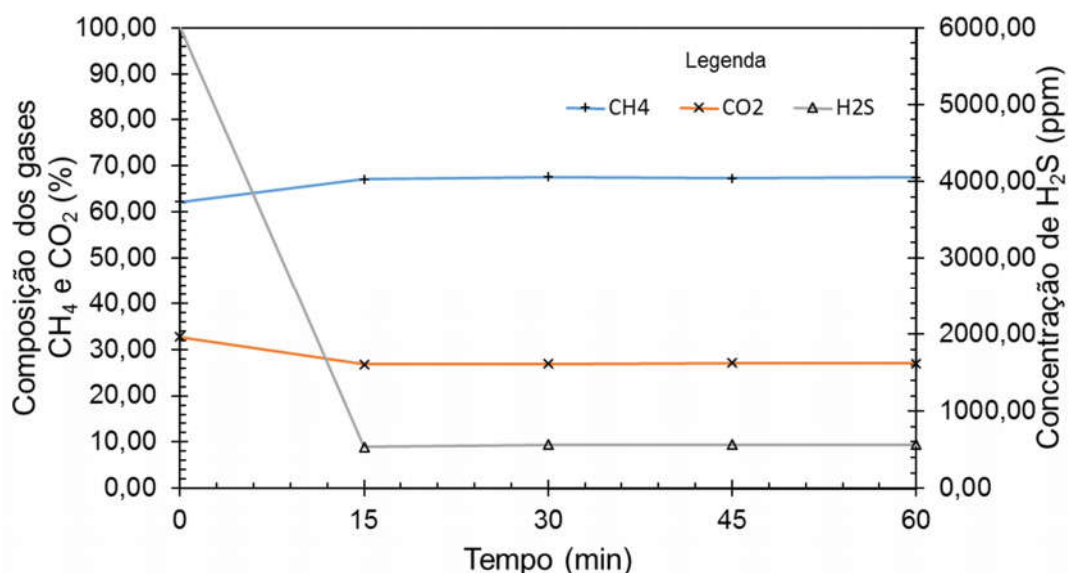


Gráfico 4 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E1.

No gráfico 4 pode-se observar a significativa redução da concentração de H_2S após um tempo de 15 minutos, mantendo-se relativamente estável até o fim do experimento. Houve um aumento para a concentração de CH_4 e uma redução para o CO_2 . Esse mesmo comportamento dos resultados já foi comprovado em trabalhos realizados anteriormente por Horikawa (2000), Frare et al. (2009) e Schiavon-Maia (2015).

Para evitar uma repetitividade de informações, todas as tabelas contendo os resultados para os ensaios de E1 a E11, em relação aos tempos de amostragem de 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, encontram-se no Apêndice A. A partir deste ponto serão apresentados apenas os gráficos contendo os resultados de cada ensaio experimental.

O efeito na purificação do biogás por intervalo de tempo com base nos resultados dos ensaios de E2 a E11 podem ser verificados nos Gráficos de 5 a 14, respectivamente.

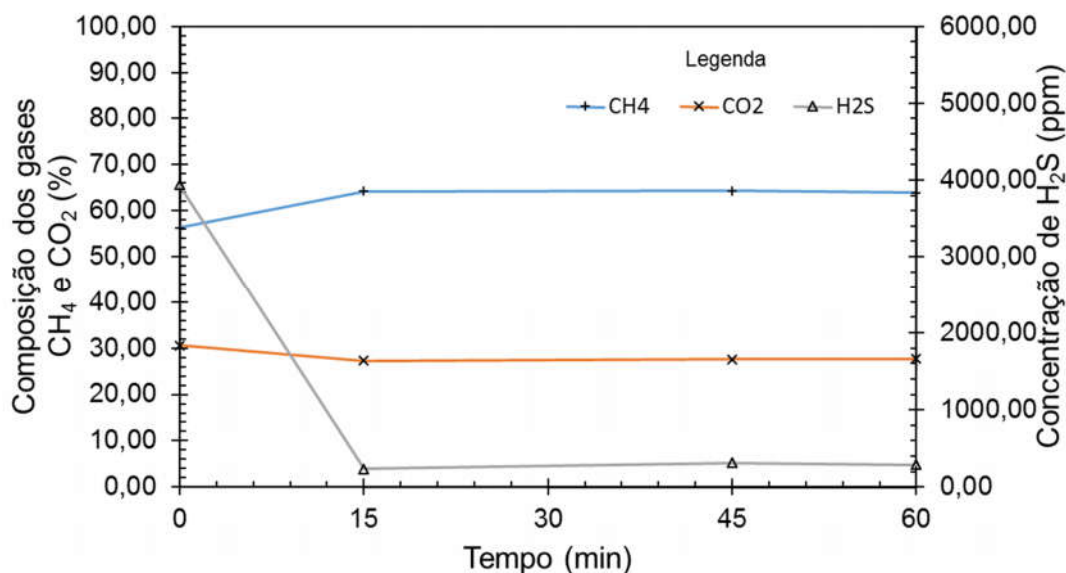


Gráfico 5 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E2.

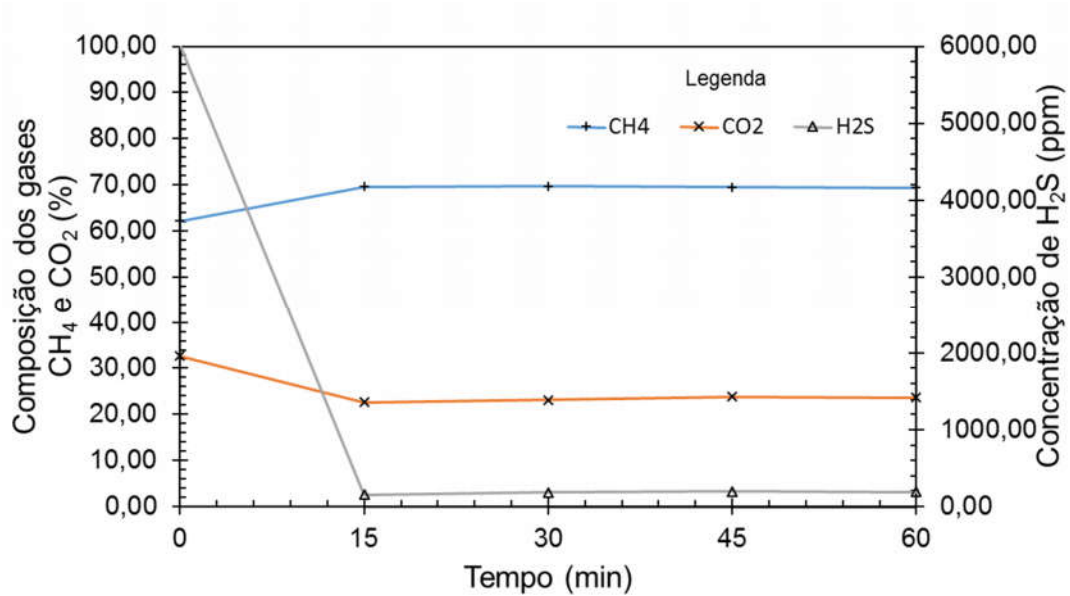


Gráfico 6 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E3.

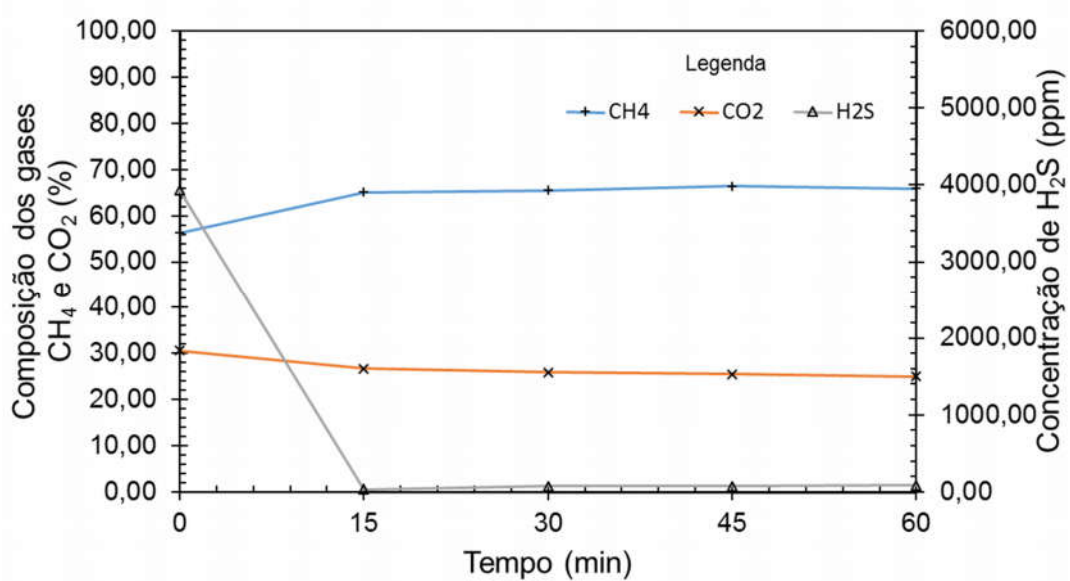


Gráfico 7 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E4.

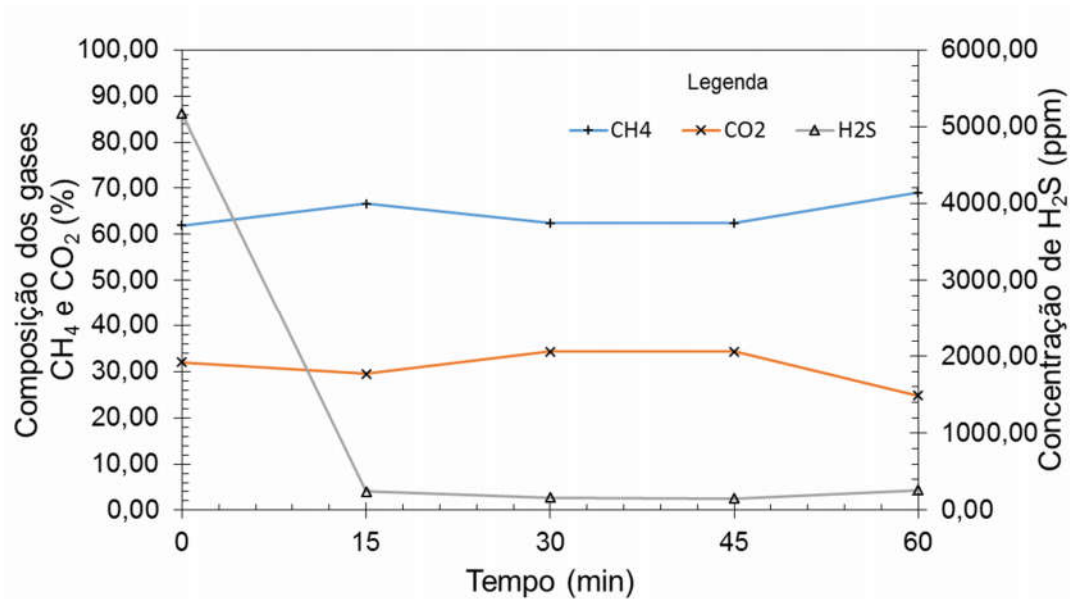


Gráfico 08 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E5.

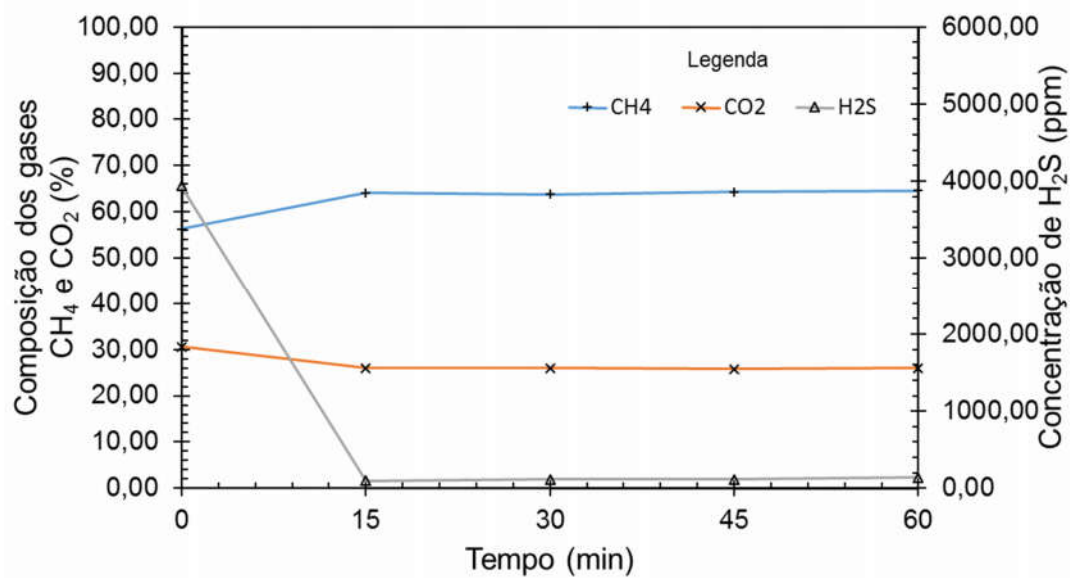


Gráfico 09 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E6.

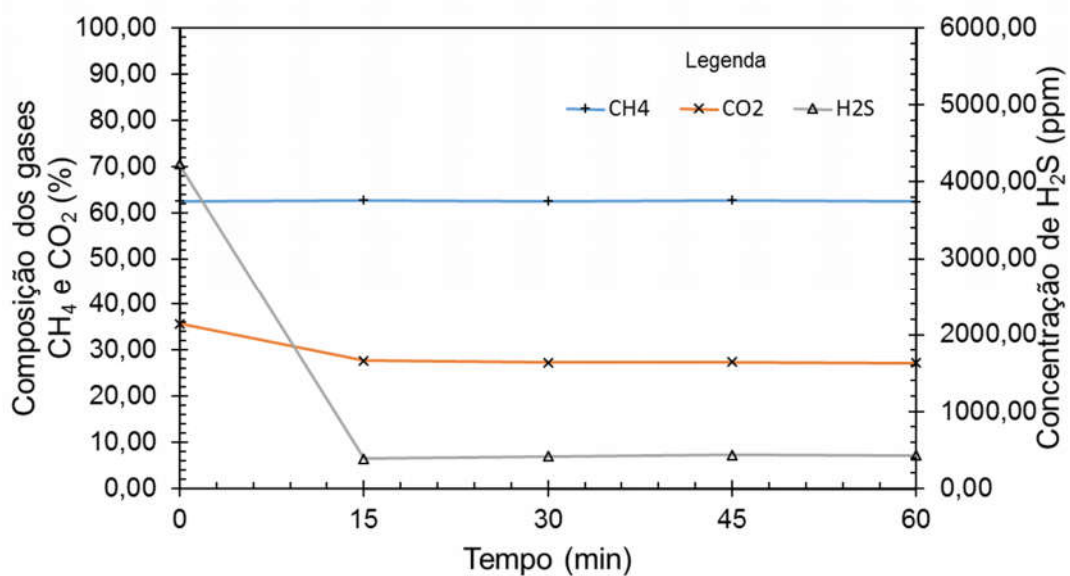


Gráfico 10 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E7.

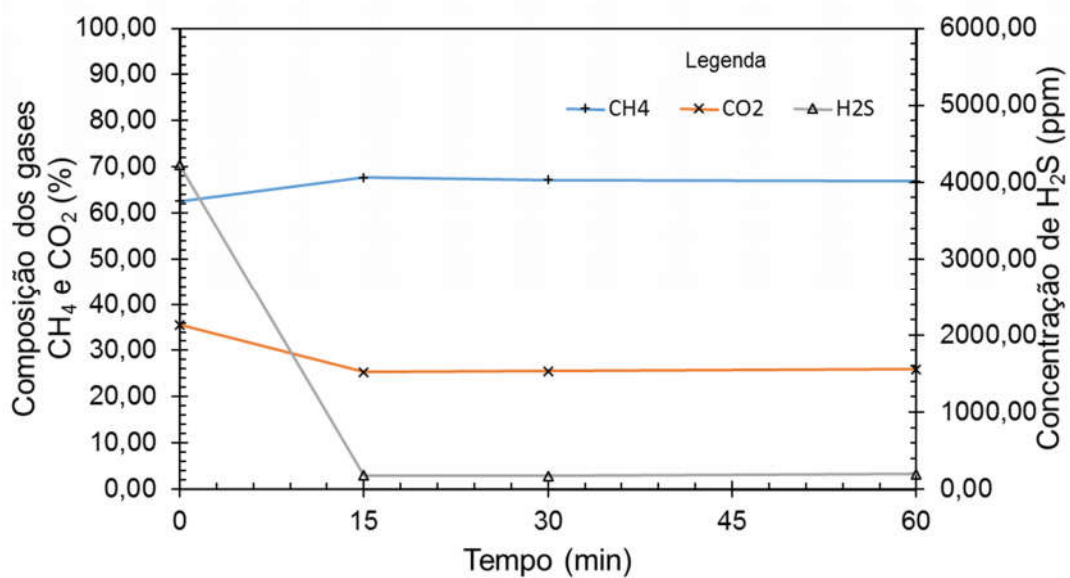


Gráfico 11 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E8.

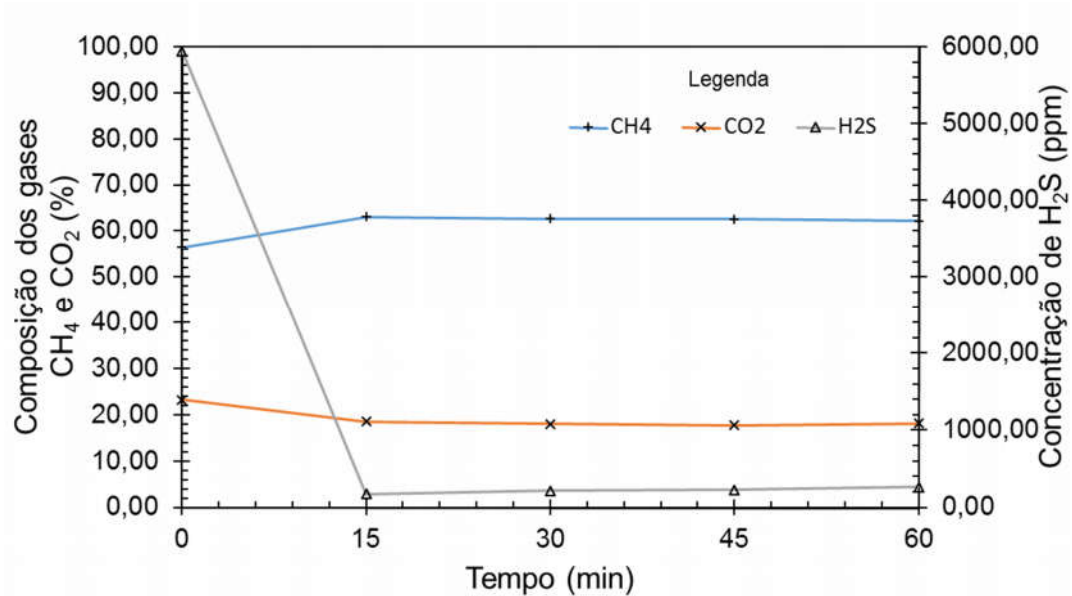


Gráfico 12 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E9.

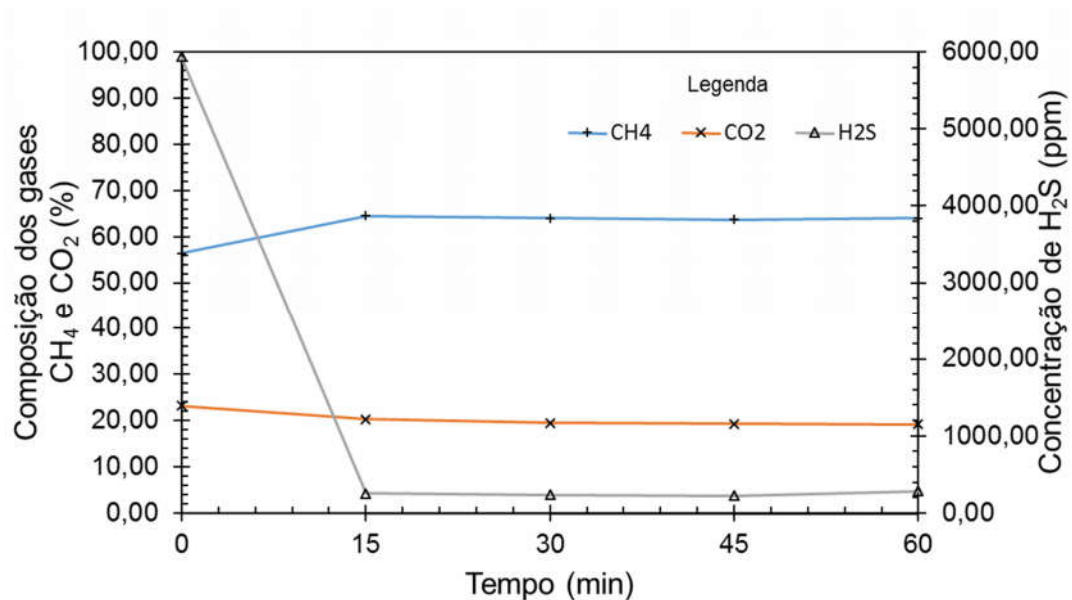


Gráfico 13 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E10.

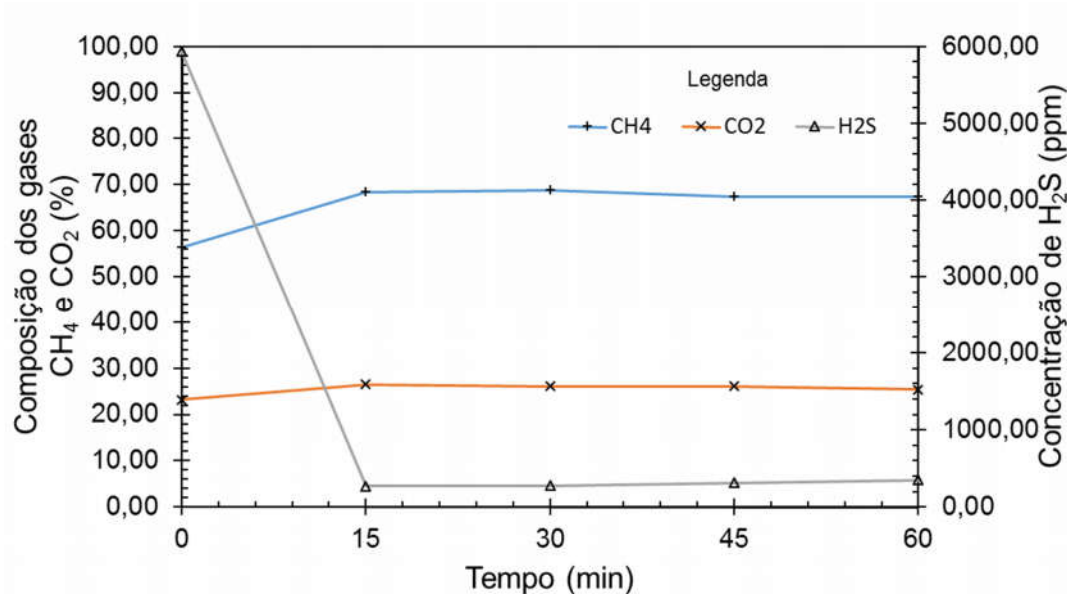


Gráfico 14 – Resultados da variação da composição do biogás para as condições estabelecidas no ensaio E11.

Em relação aos gráficos apresentados é importante destacar que:

- Nos Gráficos de 5 e 11 foram excluídos alguns dados de amostragem por problemas ocorridos com o analisador de gases.
- Em todos os gráficos pode-se observar que é alcançada uma elevada eficiência de remoção de H₂S após os primeiros 15 minutos de operação.
- Ocorrem alterações no comportamento dos gases CH₄ CO₂ com a operação do sistema após 15 minutos.

Com base nestes resultados pode-se construir a matriz de delineamento e respostas da pesquisa. Os valores utilizados para calcular a eficiência de remoção de H₂S e CO₂ do biogás foram os obtidos pela análise no tempo após 60 minutos de operação do SPB3, por representarem maior estabilidade das condições operacionais na realização de todos os ensaios.

Os resultados das eficiências de remoção de H₂S e CO₂ para todos os 11 ensaios podem ser observados na Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados de eficiência de remoção de H₂S e CO₂ em função das condições estabelecidas a partir do Delineamento Composto Central Rotacional

Ensaio	Concentração de Fe/EDTA (mol.L ⁻¹)		L/G		Remoção de H ₂ S (%)	Remoção de CO ₂ (%)
	real	cod	real	cod	-	-
E1	0,1145	-1	0,8085	-1	90,56	17,43
E2	1,1855	1	1,1915	-1	92,64	9,58
E3	0,1145	-1	0,8085	1	96,82	27,56
E4	0,1855	1	1,1915	1	97,84	18,19
E5	0,1000	-1,41	1,000	0	94,96	22,65
E6	1,2700	1,41	1,000	0	96,56	14,93
E7	0,1500	0	0,7300	-1,41	89,83	23,87
E8	0,1500	0	1,2700	1,41	95,36	27,21
E9	0,1500	0	1,000	0	95,61	21,94
E10	0,1500	0	1,000	0	95,23	17,14
E11	0,1500	0	1,000	0	94,13	5,05

Legenda: cod representa a conversão do valor real para um codificado de acordo com as equações 6 ou 7 para L/G ou para concentração de Fe/EDTA.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 14 é possível analisar, estatisticamente, quais os efeitos das variáveis L/G e concentração de Fe/EDTA sobre a eficiência de remoção do H₂S ou do CO₂. A análise dos dados foi realizada utilizando o software *Protimiza Experimental Design*.

Conforme as condições utilizadas, a eficiência de remoção de H₂S variou entre 89,83 e 97,84% e a do CO₂ entre 5,05 e 27,56%. Os pontos centrais para a remoção do H₂S apresentaram uma variação pequena, indicando uma boa estabilidade do processo. O mesmo não foi observado para o CO₂.

A partir destes resultados obtidos foram calculados os coeficientes de regressão, o erro-padrão e o p-valor para os fatores estudados sobre a eficiência de remoção do H₂S e, em seguida, do CO₂.

4.4.2 Análises do Biogás por Cromatografia Gasosa

Para cada ensaio ou um grupo de ensaios possíveis uma corrida experimental, foram coletadas amostras de biogás nas condições definidas nos procedimentos descritos no Capítulo 3, item 3.7.

As amostras coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa para determinação da composição do biogás, com e sem tratamento.

Estes resultados não puderam ser utilizados devido a problemas inerentes as áreas resultantes do análise cromatográfica, que variaram em função da pressão do biogás padrão e do biogás coletado em campo, que por estarem em condições diferentes, não foi possível a comparação entre os constituintes padronizados e coletados em campo, de maneira direta (regra de três simples) ou por meio de curva de calibração.

O único resultado do estudo para as análises por cromatografia gasosa foi a definição dos tempos de detecção dos componentes do biogás. Na Figura 30 pode-se observar os picos dos componentes do biogás, devidamente localizados conforme procedimentos metodológicos deste trabalho.

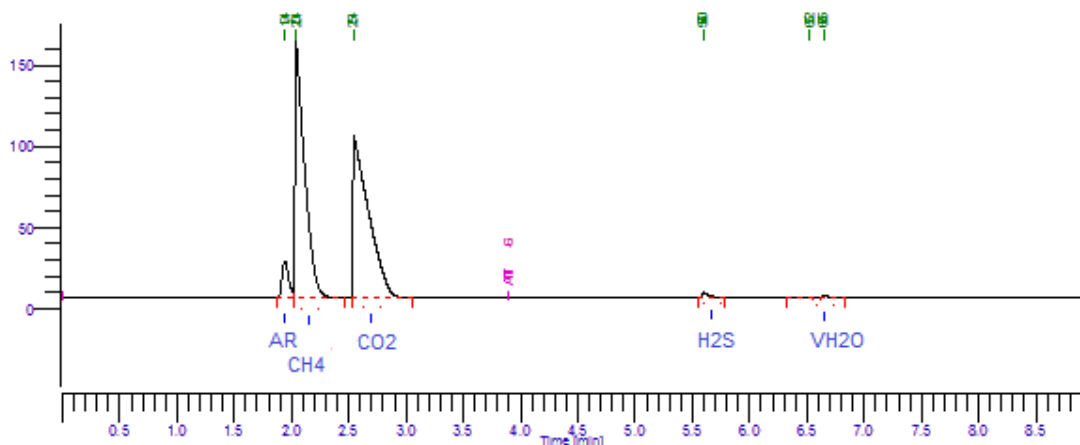


Figura 30 - Cromatograma dos componentes do biogás

De acordo com o método estabelecido para este trabalho e as condições apresentadas na Tabela 11, os tempos de detecção para todos os componentes foram: 1,95 minutos para N₂ e H₂ (ar atmosférico), 2,03 minutos para CH₄, 2,54 minutos para CO₂, 5,60 minutos para H₂S e 6,65 minutos para vapor de água.

A detecção do H₂S após o processo de purificação pelo método cromatográfico utilizado correspondeu uma condição análoga dos estudos de Wawrzyniak e Wasiak (2011), ao não apresentar e desconsiderar os valores obtidos com as áreas dos picos resultantes da cromatografia gasosa, devido a não detecção do H₂S em concentrações inferiores a 300 ppm.

4.4.1.1 Análise da eficiência de remoção do H₂S

Os resultados da análise da eficiência de remoção do H₂S em função da variação da concentração de Fe/EDTA e da razão L/G podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15 - Coeficientes de regressão para a resposta da purificação do H₂S presente no biogás

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro Padrão	t calculado	p - valor
Média	94,99	0,43	219,50	0,0000
x ₁ (L)	0,67	0,27	2,53	0,0447
x ₁ (Q)	0,46	0,32	1,45	0,1977
x ₂ (L)	2,41	0,27	9,09	0,0001
x ₂ (Q)	-1,13	0,32	-3,57	0,0118
x ₁ . x ₂	-0,26	0,39	-0,67	0,5301

Legenda: x₁ representa a variável concentração de Fe/EDTA codificada, x₂ representa a variável L/G codificada, L significa termo linear e Q significa termo quadrático.

Na Tabela 15 pode-se observar os efeitos das variáveis independentes sobre a eficiência de remoção do H₂S. As 2 variáveis independentes estudadas, foram estatisticamente significativas, ou seja, apresentaram um p-valor inferior a 0,05. Um p-valor inferior a 0,05 indica que a variável é significativa em um intervalo de confiança de 95%. De acordo com os resultados, um aumento da concentração de Fe/EDTA ou o aumento da razão L/G possuem um efeito positivo sobre a eficiência de remoção do H₂S. O significado disso é que ao passar de um valor inferior de concentração, ou de L/G, ocorre um aumento da remoção de H₂S. Deve-se ressaltar ainda que não há interação significativa entre as variáveis C e L/G (p-valor > 0,05) que foi incorporado aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA). A ANOVA é a mais utilizada para avaliar a validade do modelo em relação à eficiência de remoção de H₂S. A partir da ANOVA pode-se confirmar a significância dos resultados para avaliar a predição ou não do modelo matemático. Na Tabela 16 é apresentada a ANOVA do experimento.

Tabela 16 – Análise da Variância (ANOVA) para a resposta de eficiência de remoção de H₂S (intervalo de confiança de 95%)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	61,06	4	15,26	27,17	0,00055
Resíduos	3,37	6	0,56		
Falta de Ajuste	2,19	4	0,55	0,93	0,57816
Erro Puro	1,18	2	0,59		
Total	64,43	10			

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 16, o p-valor de 0,00055 confirma a validade do modelo a 95% de confiança, o que corrobora com a afirmação de que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

O coeficiente de determinação (R²) foi 94,77%, mostrando um bom ajuste do modelo, significando que 94,77% dos dados experimentais de remoção de H₂S são explicados pelo modelo.

De posse destes resultados pôde-se gerar o modelo matemático e a superfície de resposta. O modelo reparametrizado, que representa a eficiência de remoção do H₂S (RH₂S) presente no biogás, em função da concentração de Fe/EDTA na solução utilizada (mol.L⁻¹) e razão L/G na faixa estudada, pode ser escrito utilizando-se as variáveis codificadas (Equação 9).

$$RH_{2S} = 94,99 + 0,67 x_1 + 0,46 x_1^2 + 2,41 x_2 - 1,13 x_2^2 \quad (9)$$

No Gráfico 15 pode-se observar os valores experimentais alcançados, que definem a modelagem expressa para a purificação do H₂S do biogás, comparados com os valores preditos, para as variáveis em estudo.

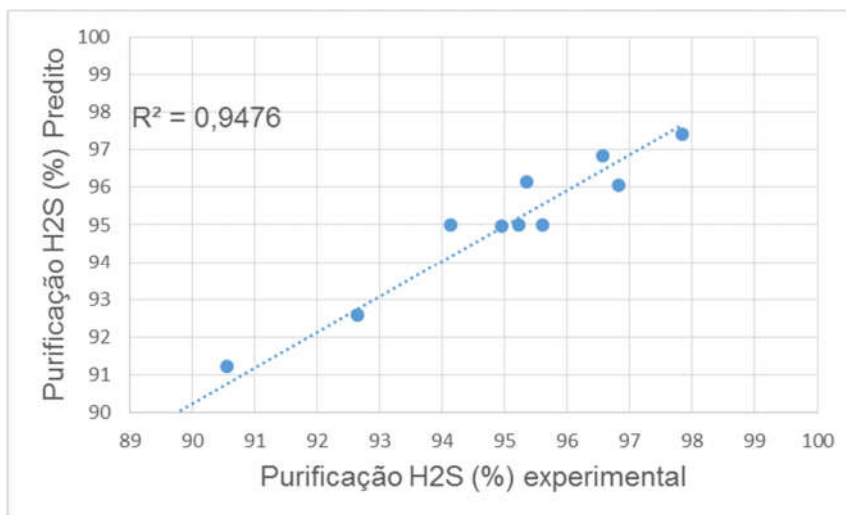


Gráfico 15 – Comparação entre as remoções experimentais e previstas de acordo com o modelo matemático para H₂S.

A partir do modelo, foi possível gerar o gráfico de superfície de resposta e curva de contorno para a variável remoção de H₂S. Por meio da análise das superfícies de resposta geradas pelo modelo, pode obter as condições das variáveis estudadas que resultam em maior purificação do H₂S presente no biogás. Nas Figuras 31 e 32 observa-se a superfície de resposta e a curva de contorno em função das variáveis concentração de Fe/EDTA e razão L/G, que foram consideradas significativas, respectivamente.

É possível verificar, por meio da análise das superfícies e curvas de contorno, que para a purificação de biogás pode-se visualizar uma região, na parte superior a direita da superfície de resposta e curvas de contorno, em que podem ser encontrados os melhores resultados para a remoção de H₂S, mais significativos, em função da Razão L/G. Nesta região, pode-se observar que para alcançar uma eficiência mínima de 97% de remoção de H₂S, a faixa de valores para a concentração de Fe/EDTA e razão L/G devem ser maiores do que 0,85 (0,1801 mol.L⁻¹) e 0,57 (1,109), respectivamente.

Este valor de L/G difere daqueles publicados por Frare et al. (2009) em relação ao L/G ótimo. Pode-se concluir que, no aumento de escala, fatores interferentes em laboratório, como o tamanho de partícula presentes na solução, não possuem efeito significativo. Pode-se interpretar também, a partir das verificações sobre as superfícies de resposta, que maiores concentrações de Fe/EDTA e razão L/G existe uma boa resposta para purificação de biogás.

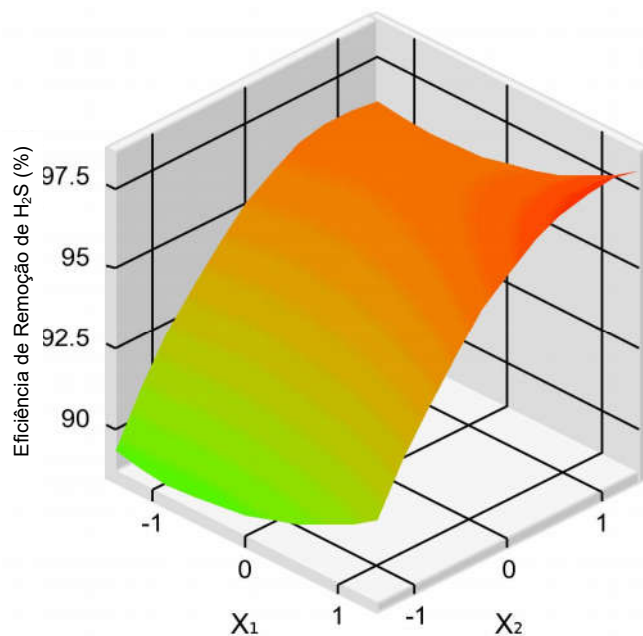


Figura 31 – Superfície de resposta do delineamento experimental para as variáveis concentração de Fe/EDTA e razão L/G codificadas

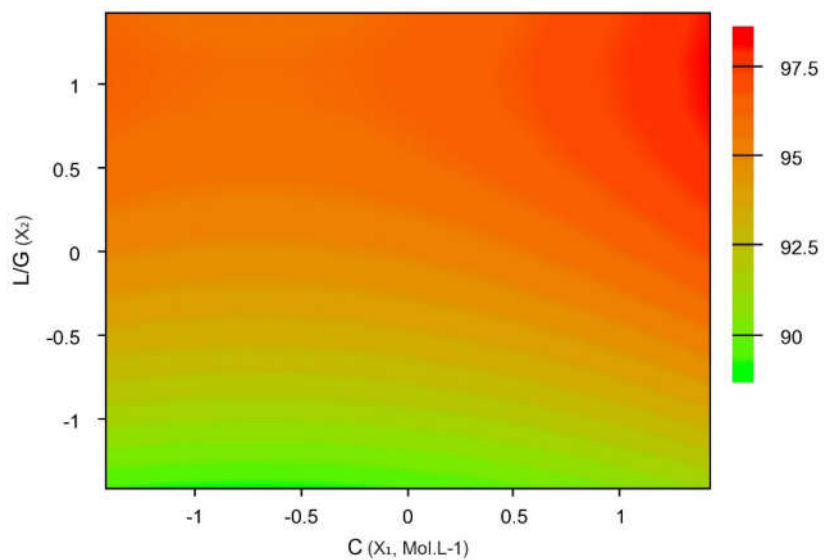


Figura 32 – Curvas de contorno do delineamento experimental

4.4.1.2 Análise da eficiência de remoção do CO₂

Da mesma forma que no item anterior, a análise da eficiência de remoção do CO₂ em função da variação da concentração de Fe/EDTA e da razão L/G pode ser realizada. Os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Coeficientes de regressão para a resposta da purificação do CO₂ presente no biogás

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro Padrão	t calculado	p - valor
Média	14,71	3,76	3,91	0,0113
x_1 (L)	-3,52	2,31	-1,53	0,1876
x_1^2 (Q)	1,05	2,74	0,38	0,7187
x_2 (L)	2,93	2,31	1,27	0,2593
x_2^2 (Q)	4,42	2,74	1,61	0,1681
$x_1 \cdot x_2$	-0,38	3,26	-0,12	0,9118

Legenda: x_1 representa a variável concentração de Fe/EDTA codificada, x_2 representa a variável L/G codificada, L significa termo linear e Q significa termo quadrático.

Na Tabela 17 pode-se observar os efeitos das variáveis independentes sobre a eficiência de remoção do CO₂. As 2 variáveis independentes estudadas, não foram estatisticamente significativas, ou seja, apresentaram um p-valor superior a 0,05. Esse valor indica que as variáveis não são significativas em um intervalo de confiança de 95%. A partir da ANOVA pode-se confirmar a significância dos resultados para avaliar a predição ou não do modelo matemático. Na Tabela 18 é apresentada a ANOVA do experimento para os resultados de CO₂.

Tabela 18 – Análise da Variância (ANOVA) para a resposta de eficiência de remoção de CO₂ (intervalo de confiança de 95%)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcalc	p-valor
Regressão	279,15	5	55,83	1,31	0,38621
Resíduos	212,62	5	42,52		
Falta de Ajuste	61,12	3	20,37	0,27	0,84586
Erro Puro	151,49	2	75,75		
Total	491,76	10			

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 18, o p-valor de 0,38621 não valida o modelo e pode-se concluir que o modelo não se ajusta bem aos dados experimentais.

O coeficiente de determinação (R^2) foi 48,94%, mostrando que os dados preditos no modelo não correspondem aos resultados obtidos, como pode ser observado na comparação dos dados preditos com os dados experimentais disponível no Gráfico 16.

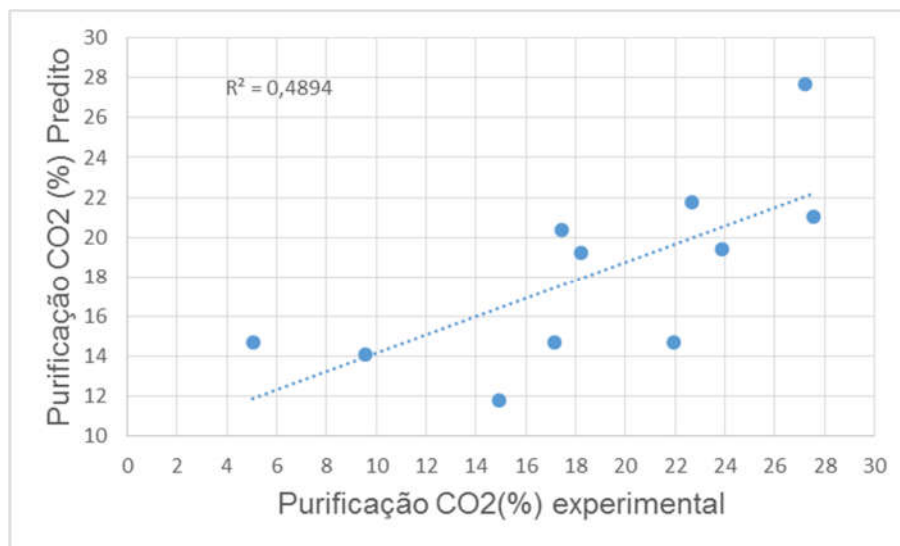


Gráfico 16 – Comparação entre as remoções experimentais e preditas para o CO₂.

Devido à falta de ajuste do modelo não foram construídas as superfícies de resposta para remoção de CO₂.

Desta forma, não foi possível determinar uma região para máxima eficiência para o CO₂.

4.5 Resultados do estudo do crescimento das partículas de enxofre

As distribuições de tamanhos das partículas de enxofre e o seu acúmulo durante as corridas experimentais, apresentaram comportamento que pode ser descrito observando-se as Figuras 33, 34 e 35.

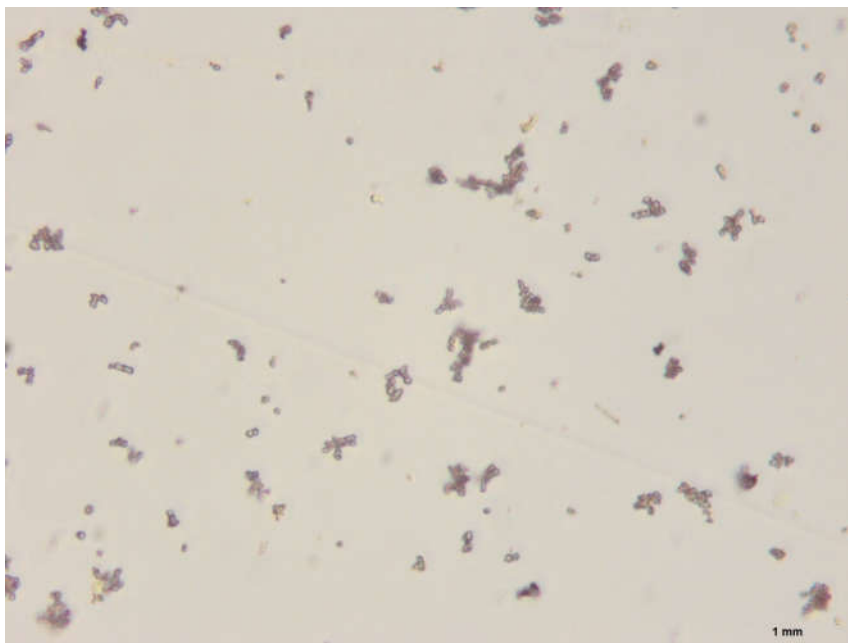


Figura 33 – Partículas de enxofre formadas no ensaio E5 – 45 minutos



Figura 34 – Partículas de enxofre formadas no ensaio E9 – 15 minutos

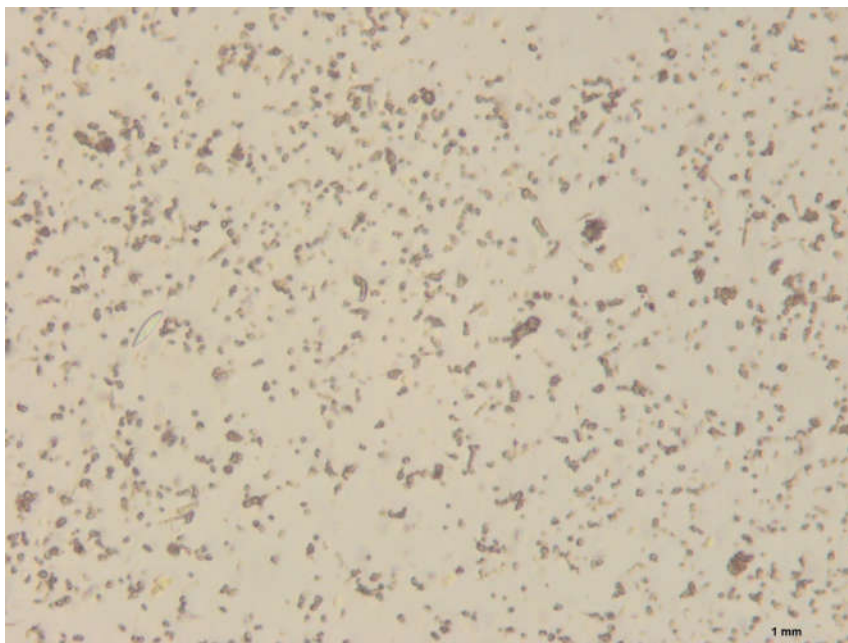


Figura 35 – Partículas de enxofre formadas no ensaio E10 – 60 minutos.

Pode-se observar, que não houve crescimento médio das partículas durante a realização dos ensaios, porém ocorreu acúmulo destas no meio reacional.

A não aglomeração das partículas é condição divergente dos estudos de Frare (2006), onde os diâmetros médios aumentaram o curso das corridas experimentais, o que pode ser justificado por uma condição de força de ruptura maior, impostas pelo sistema de bombeamento do SPB3, as forças de aglomeração das partículas de enxofre.

Durante os ensaios as partículas acumuladas não foram removidas e não pode-se constatar, por esta condição, alterações significativas na remoção de H_2S para as condições delineadas e modeladas neste estudo, fato que torna inconclusivo o efeito do acúmulo de partículas de enxofre para a purificação de biogás na montagem experimental deste estudo.

5 CONCLUSÕES

A implementação de um sistema piloto de purificação de biogás com operação em conjunto aplicação energética do biogás em uma granja de suínos, foi possível e apresentou satisfatórios rendimentos em relação a purificação do H_2S presente no Biogás.

Destaca-se a necessidade de se considerar sempre, na concepção e operação de um SPB piloto, as condições de fornecimento de gás para a aplicação energética onde será montado o equipamento e os materiais empregados na sua construção, a fim de evitar corrosão e recorrentes manutenções. As adequações operacionais e materiais utilizados no SPB3 atenderam estas prerrogativas. Dois sistemas de purificação iniciais montados para realização desta pesquisa apresentaram falhas em relação a operação e aos materiais empregados, e não puderam ser utilizados nos ensaios experimentais.

O processo, de remoção de H_2S utilizando uma solução de Fe/EDTA em concentração $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ mostrou-se eficiente, alcançando altas taxas de remoção para do H_2S , até 97,4%. Além disso, o modelo ajustado com base na análise estatística dos resultados se apresentou válido a 95% de confiança. Tal modelo pode ser utilizado para a realização da otimização das condições operacionais estudadas: concentração de solução contendo Fe/EDTA e razão L/G. A expressividade dos resultados e a modelagem proposta não foi possível para os valores de CO_2 .

Os levantamentos em campo com analisadores portáteis são diretos, práticos e geram resultados com a precisão do equipamento utilizado. Para o equipamento analisador utilizado neste estudo, percebeu-se variação significativa para os dados do componente H_2S do biogás purificado e não purificado.

Não foi possível realizar as análises do biogás por cromatografia em via gasosa devido as diferentes condições de pressão nas amostras dos padrões de biogás e nas coletas de campo. Não foi possível estabelecer uma relação confiável e fixa entre os componentes sintéticos coletados em laboratórios, e os coletados em campo, o que inviabilizou o uso destes resultados.

Nos ensaios realizados, em nenhum momento, foram observados impactos negativos da acumulação das partículas de enxofre elementar no SPB3. Pode-se perceber uma constante dimensional das partículas, diferente das condições

observadas em estudos similares realizados em laboratório. É possível afirmar que o enxofre, neste estudo, não causou incrustações nas tubulações e redução da eficiência de remoção de ácido sulfídrico do biogás no SPB3.

O processo de purificação apresentado neste trabalho permite que o biogás tenha características técnicas recomendadas pelo fabricante para seu uso no motogerador (teores abaixo de 500 ppm de H_2S), promove a redução da corrosão causada pelo ácido sulfídrico as estruturas locais (superfícies metálicas em geral, compressores ligados ao biogás após purificação, motogerador, etc), como a mitigação dos impactos ambientais devido as emissões atmosféricas na área do experimento.

REFERÊNCIAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S.. **Review of biogas purification processes**. Wiley InterScience, Biofuels, 3, 42-71, 2009.

ABREU, Yolanda. V. de (Org.); OLIVEIRA, Marco Aurélio. G. de (Org.); GUERRA, Sinclair. M.-G. (Org.). **Energia sociedade e meio ambiente**, 2010.

AGÊNCIA MUNICIPAL DE ENERGIA DE ALMADA - AGENEAL. **Energia**. Disponível em <<http://www.ageneal.pt> > Acesso em: 03 ago.2015.

Agencia Internacional de Energia – IEA. **World energy outlook 2011 (WEO 2011)** . Oslo. 2011.

AMARAL, Rafael A. **Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural por Contactores com Membranas**. 2009. 104 f. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

BLEY JR. Cicero. et al. **Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais**. Maurício Galinkin, editor. Foz do Iguaçu / Brasília: Itaipu Binacional, Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, 2009.

BLEY JR. Cicero. **Biogás: a energia invisível**. 2º Edição Revisada e Ampliada. Planeta Sustentável, 2014.

BORSCHIVER, S.; SILVA, A. L. R. DA; **"Mapeamento tecnológico para purificação de biogás e seu aproveitamento: panorama mundial e iniciativas nacionais**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014. p. 8757-8765, São Paulo: Blucher, 2015.

CASTILHOS JR. Armando B. (Coord.) **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro. ABES, RiMa, Projeto PROSAB, 2003.

DIAS, Marcos Vinícius Xavier; BOROTNI, Edson da Costa; HADDAD, Jamil. **Geração Distribuída no Brasil: Oportunidades e Barreiras**. Revista Brasileira de Energia, n. 2, v. 11, 2005.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco Energético Nacional 2013: Ano base 2012**. Rio de Janeiro: EPE, 2013.

FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. – FNR. **Guide to biogás from production to use**. FNR. 5ª ed., Gülzow, 2010.

FRARE, Laercio M. **Estudos para a Implementação de uma Planta para Remoção de Ácido Sulfídrico de Processos de Produção de Biogás**. 2006. 162 p. Tese

(Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Brasil, 2006.

FRARE, L. M. ; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. **Correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás.** Acta Scientiarum (UEM), v. 28, p. 29-37, 2006.

FRARE, Laercio M. et al. **Hydrogen sulfide removal from biogas using Fe/EDTA solutin: gas/liquid contacting and sulfur formation.** Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 29, No.1, April, 2009.

GOLDEMBERG, José.; LUCON, Oswaldo. **Energia e meio ambiente no Brasil.** Estudos Avançados - Dossiê Energia. Universidade de São Paulo, Instituto de Estudos Avançados, 21 (59) 2007.

Hefner III, R. A.; **The age of energy gases.** China's opportunity for global energy leadership. The GHK Company, 2007.

HORIKAWA, M. S. **Purificação de biogás – remoção de H₂S.** 2001. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química - UEM, Maringá, 2001.

HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENES, M. L.; COSTA, C. M. M.; SILVA, M. G. C. **Chemical Absorption of H₂S for Biogas Purification.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 21, v. 03, pp. 415 - 422, July - September 2004.

KOHL, A. L.; RIESENFELD, F. C. **Gas purification.** 4. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1985.

KOHL, A. L.; NEILSEN, R. **Gas purification.** 4. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997.

LANÇAS, Fernando M.; MACNAIR, Harold M. **Cromatografia em fase gasosa 1. teoria elementar.** Química Nova, 1983.

LIN, W.-C.; CHEN, Y.-P.; TSENG, C.-P. **Pilot-scale chemical–biological system for efficient H₂S removal from biogas.** Bioresource Technology, 135, 283–291, 2013.

MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; RICIERI, R. P. Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO₂ contido no biogás. **Acta Scientiarum Technology**, v. 26, n. 1, p. 11- 19, 2004.

Lovani, P.; Nana F.; Ding Y.; Bikson, B.; Molino, A, **Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO₂ and H₂S.** Fuel 135, 2014, 352-358.

MAAT, H. ter; HOGENDOORNB, J. A.;VERSTEEG, G. F. **The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent** Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions, **Separation and Purification Technology**, 2005.

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

MAGGI, Rolando C.; VIVANCO, Elba. **Identificación y clasificación de los distintos tipos de biomasa disponible en Chile para la generación de biogás**. Escuela de Ingeniería Bioquímica, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Santiago de Chile, 2007.

MARQUES, Sílvia. **Energias fósseis versus energias renováveis: proposta de intervenção de educação ambiental no 1º ciclo do ensino básico**. 2007. 227 f. Dissertação (Mestrado em Estudos da Criança, Promoção da Saúde e Meio Ambiente) - Instituto de Estudos da Criança, Universidade do Minho, Braga, 2007.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Matriz energética Nacional 2030**. Colaboração Empresa de Pesquisa Energética. Brasília, MME : EPE, 2007.

MIRANDA, Raul Figueiredo Carvalho; **Análise da inserção de geração distribuída de energia solar fotovoltaica no setor residencial brasileiro**. 2013. 290 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MORENO, M. T. V. **Manual de Biogás**. Editado por Proyecto CHI/00/G32 “Chile: Remoción de Barreras para la Electrificación Rural con Energías Renovables”. Santiago de Chile, 2011. Disponível em: <[http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/2BE13235AE64D19A05257CFC0076B54E/\\$FILE/as400s.pdf](http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/2BE13235AE64D19A05257CFC0076B54E/$FILE/as400s.pdf)>. Acesso em 9 set. 2014.

NAJA, Ghinwa M. et al. **Assessment of biogas potential hazards**. Renewable Energy, 36, 3445-3451, 2011.

Niesner, J.; Jecha, D.; Stehlik, P. **Biogas upgrading technologies: state of art review in european region**. *Chem. Eng. Trans.* 35, 517–522, 2013.

PERSSON, M.; **Evaluation of Swedish plants for upgrading of biogas**. Swedish Gas Center. SGC report 142, 2003.

Petersson, A.; WELLINGER, A.; **Biogas upgrading technologies – developments and innovations**. Task 37. Biogás Upgrading. IEA Bioenergy. 2009

PÍTSICA, Monique. **Possibilidades e limites da regulação supranacional das energias renováveis: o papel da irena**. 2007. 227 f. Dissertação (Graduação Stricto Sensu em Ciência Jurídica) Universidade do Vale do Itajaí – UNIVALI, Itajaí, 2012.

POMILHO, Jose Antenor. **Eletrônica de potência para geração, transmissão e distribuição de energia elétrica**. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. UNICAMP. Disponível em: < <http://www.dsce.fee.unicamp.br/~antenor> > Acesso: 03 ago. 15

RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J. **Trace compounds of biogas from different biogas production plants**. Energy 32, 1375–1380, 2007.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A F.; **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternal Fé e Amor, 2009.

Sead, T. A.; et al. **Biogás handbook**. University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs, 2008

SERVIÇO NACIONAL DA INDÚSTRIA - SENAI. **Rotas estratégicas para o futuro da indústria paranaense: roadmapping do setor de energia – 2015**. SENAI. Departamento Regional do Paraná. Curitiba: SENAI/PR, 2007.

SCHIAVON MAIA, Djeine; et al., **Estudo da purificação de biogás para uso energético pela absorção de H₂S E CO₂**. XXXVIII ENEMP. Universidade Federal de São Carlos, 2015.

SILVA, Neilton F. **Fontes de energia renováveis complementares na expansão do setor elétrico brasileiro: o caso da energia eólica**. 2006. 104 f. Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Pós Graduação em Engenharia, 2006.

SOUZA, S. N. M.; PEREIRA, W. C.; NOGUEIRA, C. E. C.; PAVAN, A. A.; SORDI, A. **Custo da Eletricidade Gerada em Conjunto de Motor Gerador Utilizando Biogás da Suinocultura**. Acta Scientiarum Technology. Maringá, v. 26. no. 2. p. 127-133, 2004.

SOUZA, José de; et al. **Planta para compressão e tratamento de biometano**. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Biocombustíveis. Bento Gonçalves. 2012.

VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY - TUV. **Biogas to biomethane technology review**. Disponível em bio.methan.at/sites/default/files/BiogasUpgradingTechnologyReview_ENGLISH.pdf > Acesso: 04 ago. 2015.

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. **Normas para elaboração de trabalhos acadêmicos**. Curitiba: Editora UTFPR, 2009.

UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME – WWAP. **The United Nations World Water Development Report 2014**. Water and Energy. Paris, UNESCO, 2014.

XIAO, Y. et al. **CO₂ Removal from Biogas by Water Washing System**. Chinese Journal of Chemical Engineering. V. 22, Issue 8, p. 950-953, 2014.

Wawrzyniak R.; Wasiak W.; **Chromatographic, spectrophotometric and electrochemical methods in determination of biogas component**. Ecological chemistry and engineering. V 8, N°4, 2011.

Zhao, Q. et al. **Purification technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion**", CSANR Research Report, Washington State University, USA, 2010.

APÊNDICE A

Neste apêndice, encontram-se todos os resultados obtidos para os 11 ensaios realizados de acordo com o Delineamento Composto Central Rotacional.

A.1. Resultados para o Ensaio E1

O ensaio 1 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

$$[\text{Fe/EDTA}] = 0,1115 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$L / G = 0,8085$$

Tabela A.1 – Resultados experimentais da análise do biogás para o ensaio E1

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	62,18	0,15	32,67	0,07	6007,37	67,85
15	67,06	0,11	26,82	0,05	536,23	14,98
30	67,65	0,10	26,83	0,04	566,21	6,56
45	67,31	0,18	27,08	0,03	563,00	21,02
60	67,53	0,12	26,98	0,04	567,27	2,05

A.2. Resultados para o Ensaio E2

O ensaio 2 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

$$[\text{Fe/EDTA}] = 0,1855 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$L / G = 0,8085$$

Tabela 13 – Resultados finais – ensaio E2

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	56,27	0,08	30,59	0,05	3936,00	6,57
15	64,17	0,12	27,31	0,06	233,74	3,62
45	64,28	0,48	27,54	0,14	313,76	8,17
60	63,89	0,33	27,66	0,11	289,57	3,14

A.3. Resultados para o Ensaio E3

O ensaio 3 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

[Fe/EDTA] = 0,1145 mol.L⁻¹

L / G = 1,1915

Tabela 14 – Resultados finais – ensaio E3

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	62,18	0,15	32,67	0,07	6007,37	67,85
15	69,53	0,10	22,65	0,04	156,03	4,26
30	69,68	0,15	23,14	0,06	186,03	2,77
45	69,47	0,25	23,83	0,05	198,61	12,30
60	69,31	0,19	23,67	0,04	191,21	13,45

A.4. Resultados para o Ensaio E4

O ensaio 4 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

[Fe/EDTA] = 0,1855 mol.L⁻¹

L / G = 1,1915

Tabela 15 – Resultados finais – ensaio E4

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	56,27	0,08	30,59	0,05	3936,00	6,57
15	65,11	0,09	26,65	0,09	30,00	3,66
30	65,46	0,13	25,84	0,08	69,33	1,93
45	66,44	0,23	25,43	0,12	74,86	6,38
60	65,93	0,17	25,02	0,08	85,21	6,87

A.5. Resultados para o Ensaio E5

O ensaio 5 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

$$[\text{Fe/EDTA}] = 0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{L / G} = 1,0000$$

Tabela 16 – Resultados finais – ensaio E5

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	61,92	0,56	32,03	0,33	5171,69	146,02
15	66,61	0,38	29,51	0,14	241,00	26,78
30	62,38	0,18	34,30	0,12	162,48	10,33
45	62,47	0,72	34,33	0,43	152,04	28,37
60	69,04	1,14	24,78	0,64	260,58	14,69

A.6. Resultados para o Ensaio E6

O ensaio 6 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

$$[\text{Fe/EDTA}] = 0,2000 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{L / G} = 1,0000$$

Tabela 17 – Resultados finais – ensaio E6

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	56,27	0,08	30,59	0,05	3936,00	6,57
15	64,12	0,12	25,96	0,05	93,94	2,91
30	63,79	0,07	25,97	0,03	114,22	1,16
45	64,31	0,11	25,76	0,08	116,28	2,86
60	64,62	0,25	26,02	0,04	135,58	8,54

A.7. Resultados para o Ensaio E7

O ensaio 7 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

$$[\text{Fe/EDTA}] = 0,1500 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{L / G} = 0,7300$$

Tabela 18 – Resultados finais – ensaio E7

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	62,52	0,18	35,70	0,08	4229,90	44,49
15	62,67	0,22	27,68	0,06	387,77	7,73
30	62,46	0,14	27,29	0,06	416,29	2,89
45	62,70	0,12	27,40	0,06	430,44	14,33
60	62,38	0,16	27,18	0,08	430,29	4,54

A.8. Resultados para o Ensaio E8

O ensaio 8 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

$$[\text{Fe/EDTA}] = 0,1500 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{L / G} = 1,2700$$

Tabela 19 – Resultados finais – ensaio E8

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	62,52	0,18	35,60	0,08	4229,90	44,49
15	67,62	0,26	25,35	0,07	175,44	12,54
30	67,20	0,30	25,49	0,15	174,11	8,94
45	0,98	0,02	0,72	0,02	155,26	4,31
60	66,85	0,14	25,91	0,06	196,09	2,51

A.9. Resultados para o Ensaio E9

O ensaio 9 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

$$[\text{Fe/EDTA}] = 0,1500 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{L / G} = 1,0000$$

Tabela 20 – Resultados finais – ensaio E9

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	56,42	0,20	23,18	0,09	5941,38	60,37
15	63,03	0,25	18,50	0,37	169,25	3,44
30	62,66	0,17	17,97	0,07	215,59	7,14
45	62,50	0,22	17,73	0,06	224,55	1,67
60	62,19	0,16	18,09	0,05	260,97	13,03

A.10. Resultados para o Ensaio E10

O ensaio 10 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

$$[\text{Fe/EDTA}] = 0,1500 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{L / G} = 1,0000$$

Tabela 21 – Resultados finais – ensaio E10

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	56,42	0,20	23,18	0,09	5941,38	60,37
15	64,53	0,18	20,30	0,05	252,23	4,81
30	64,04	0,10	19,49	0,07	237,19	11,52
45	63,65	0,14	19,31	0,07	220,43	10,02
60	63,97	0,13	19,21	0,01	283,30	8,00

A.11. Resultados para o Ensaio E11

O ensaio E11 foi realizado de acordo com as seguintes condições:

[Fe/EDTA] = 0,1500 mol.L⁻¹

L / G = 1,0000

Tabela 22 – Resultados finais – ensaio E11

Tempo (min)	CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		H ₂ S (ppm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
0	56,42	0,20	23,18	0,09	5941,38	60,37
15	68,41	0,19	26,53	0,08	272,25	6,80
30	68,80	0,14	26,06	0,06	277,43	5,26
45	67,40	0,24	26,04	0,04	314,03	15,84
60	67,39	0,19	25,38	0,10	348,52	26,08