

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ

LUIZA BEATRIZ HAAS

DESENVOLVIMENTO DE UM FILTRO PARA REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS

CASCATEL
PARANÁ - BRASIL
FEVEREIRO – 2013

LUIZA BEATRIZ HAAS

DESENVOLVIMENTO DE UM FILTRO PARA REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS

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

Professor Orientador: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

Professor Co-orientador: Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

CASCADEL
PARANÁ - BRASIL
FEVEREIRO – 2013

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO (CIP)

BIBLIOTECA CENTRAL DO CAMPUS DE CASCAVEL – UNIOESTE

Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362

H113d Haas, Luiza Beatriz
Desenvolvimento de um filtro para a remoção de H₂S de Biogás. / Luiza Beatriz Haas.— Cascavel, PR: UNIOESTE, 2013.
45 p.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Co-orientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Bibliografia.

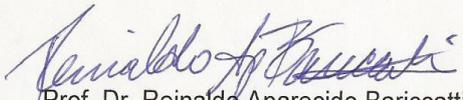
1. Biogás. 2. Reação de oxi-redução. 3. Azul de metileno. 4. Espectroscopia. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

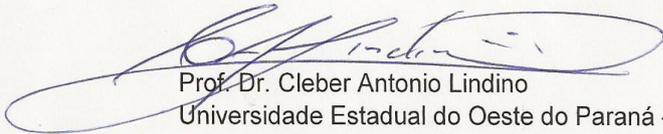
CDD 21.ed. 628.74

LUIZA BEATRIZ HAAS

“Desenvolvimento de um filtro para remoção de H₂S de biogás”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

Orientador: 
Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel


Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel


Prof. Dr. Dermânio Tadeu Lima Ferreira
Faculdade Assis Gurgacz – FAG/Cascavel

Cascavel, 25 de fevereiro de 2013.

*Dedico este trabalho
á minha família.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por ter me dado serenidade e sabedoria para atingir mais um objetivo em minha vida.

A minha família, que sempre me incentivou.

Ao Professor Orientador Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, pelo conhecimento a mim repassado nesta etapa.

Aos Professores e colaboradores do programa de pós-graduação em Energia na Agricultura que contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico.

A Unioeste, por oferecer o programa de Mestrado.

A CAPES pelo incentivo através da bolsa de pesquisa.

Ao meu namorado Cleiton Pedro Martelo pela ajuda na instalação do filtro em campo.

A família Ely, por ter me permitido testar o experimento em sua propriedade.

A BRF Brasil Foods S.A. e ao Engenheiro Adilson L. Borssoi por ter autorizado os testes experimentais em campo em um dos seus biodigestores.

Aos novos amigos que fiz durante o período de pós-graduação. Principalmente as minhas amigas: Marta, Andreia, Marta Juliana, Rosana e Karina.

As minhas queridas amigas de todas as horas: Daniela Martins, Marcia Engelsing, Ligia Cividini, Liane lenz e Ieda Risse.

A todos os meus amigos e familiares, que me apoiaram e incentivaram.

Enfim a todos os que contribuíram de maneira direta ou indireta para minha formação.

Muito Obrigada!

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO ENXOFRE	5
FIGURA 2 - QUEIMADOR DE BIOGÁS.	7
FIGURA 3 - ESQUEMA DE UM FILTRO DE MEMBRANA (FONTE: SILVA, 2009).	10
FIGURA 4 - ESQUEMA DE PURIFICAÇÃO WS (WATER SCRUBBIN), (FONTE: SILVA, 2009).	11
FIGURA 5 - ESQUEMA DE CAPTAÇÃO DE IMPUREZAS DO BIOGÁS PSA (PRESSURE SWING ADSORPTION). (FONTE: SILVA, 2009).	11
FIGURA 6 - ESQUEMA DE PURIFICAÇÃO PSA (PRESSURE SWING ADSORPTION). (FONTE: SILVA, 2009).	12
FIGURA 7 - ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO (FONTE: CARNEIRO, 2008).	14
FIGURA 8 - ESTRUTURA MOLECULAR DO AZUL DE METILENO (FONTE: MATIAS, 2010).	15
FIGURA 9 - REAÇÃO ENTRE A N,N DIMETIL AMINA E O SULFETO PRODUZINDO O AZUL DE METILENO (FONTE: MATIAS, 2010).	16
FIGURA 10 - AMOSTRAS DE SOLUÇÃO DE SULFETO DE SÓDIO EM PH 7 E PH 10 NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE FERRO III, APÓS TESTE ALFAKIT®.	19
FIGURA 11 - ESQUEMA DE BORBULHAMENTO DE OXIGÊNIO (AR) NAS AMOSTRAS DE SOLUÇÃO DE SULFETO DE SÓDIO NA PRESENÇA DE FERRO III EM PH 10 (A) E PH 7 (B).	19
FIGURA 12 - AMOSTRA DE SOLUÇÃO DE SULFETO DE SÓDIO EM PH 7 E PH 10 NA PRESENÇA DE FERRO III APÓS 12 HORAS DE BORBULHAMENTO DE OXIGÊNIO (AR) E REALIZAÇÃO DO TESTE ALFAKIT®.	20
FIGURA 13 - FILTRO ELABORADO COM CANOS DE PVC.	21
FIGURA 14 - FILTRO INSTALADO EM CAMPO.	21
FIGURA 15 - ESPECTROFOTÔMETRO UV-VISÍVEL SHIMADZU. MODELO 1601 PC.	23
FIGURA 16 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS SOLUÇÕES DE $Na_2S = 1,0 \times 10^{-3}$ MOL L ⁻¹ , NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE $Fe^{3+} = 5,0 \times 10^{-3}$ MOL L ⁻¹	24
FIGURA 17 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM PH 10 E PH 7, UTILIZANDO SOLUÇÃO DE $Na_2S = 1,5 \times 10^{-3}$ MOL L ⁻¹ E FERRO (III) = $1,0 \times 10^{-3}$ MOL L ⁻¹ E BORBULHANDO AR.	25

FIGURA 18 - DIAGRAMA DE EH/PH MOSTRANDO A ESTABILIDADE DE ÓXIDOS DE FERRO E MANGANÊS, PIRITA E CARBONO ORGÂNICO (ADAPTADA DE ROSE ET AL. 1979 APUD ROCHA ET AL. 2004).	26
FIGURA 19 - ABSORBÂNCIAS DO AZUL DE METILENO EM PH 10 E PH 7. UTILIZANDO SOLUÇÃO DE $\text{Na}_2\text{S} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ MOL L}^{-1}$ E FERRO(III) = $4,0 \times 10^{-3} \text{ MOL L}^{-1}$	26
FIGURA 20 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO AO LONGO DOS DIAS DE ANÁLISE.	28
FIGURA 21 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE FE(III) COM DIFERENTES TEMPOS DE BORBULHAMENTO.....	29
FIGURA 22 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE FE(III) RENOVADA COM DIFERENTES TEMPOS DE BORBULHAMENTO.	30
FIGURA 23 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE FE(III) COM DIFERENTES TEMPOS DE BORBULHAMENTO.....	31
FIGURA 24 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ DE FE(III) RENOVADA COM DIFERENTES TEMPOS DE BORBULHAMENTO.	31
FIGURA 25 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO $0,2 \text{ MOL L}^{-1}$ DE FE(III) COM DIFERENTES TEMPOS DE BORBULHAMENTO.....	33
FIGURA 26 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO $0,2 \text{ MOL L}^{-1}$ DE FE(III) RENOVADA COM DIFERENTES TEMPOS DE BORBULHAMENTO.	33
FIGURA 27 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO $0,2 \text{ MOL L}^{-1}$ DE FE(III) COM DIFERENTES TEMPOS DE BORBULHAMENTO.....	35
FIGURA 28 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO $0,2 \text{ MOL L}^{-1}$ DE FE(III) RENOVADA COM DIFERENTES TEMPOS DE BORBULHAMENTO.	35
FIGURA 29 - AMOSTRAS OBTIDAS DA SOLUÇÃO DE FE(III) ANTES E APÓS O USO NA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS.	36
FIGURA 30 - AMOSTRAS DA SOLUÇÃO SEM USO NA PURIFICAÇÃO (DOIS PRIMEIROS FRASCOS) E APÓS USO NA PURIFICAÇÃO (DOIS ÚLTIMOS FRASCOS) AMBAS TRATADAS COM CIANETO.	37
FIGURA 31 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS E NÃO UTILIZADAS NO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO.	37
FIGURA 32 - CROMATOGRAMAS DO BIOGÁS SEM E COM PURIFICAÇÃO E DOS PADRÕES METANO E CO_2	38

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MEDIA DO BIOGÁS PROVENIENTE DE DIFERENTES RESÍDUOS ORGÂNICOS.	2
TABELA 2 - PCI DE DIFERENTES GASES.	3
TABELA 3- REDUÇÃO DO SULFETO EM %.	25
TABELA 4 - REDUÇÃO DO SULFETO EM %.	27
TABELA 5 - REDUÇÃO DO SULFETO EM %.	30
TABELA 6 - REDUÇÃO DO SULFETO EM %.	31
TABELA 7 - REDUÇÃO DO SULFETO EM %.	32
TABELA 8 - REDUÇÃO DO SULFETO EM %.	32
TABELA 9 - REDUÇÃO DO SULFETO EM %.	34
TABELA 10- REDUÇÃO DO SULFETO EM %	35

HAAS, LUIZA. BEATRIZ. MSC., UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ, FEVEREIRO DE 2013. **DESENVOLVIMENTO DE UM FILTRO PARA REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS.** PROF. ORIENTADOR: DR. REINALDO APARECIDO BARICCATTI. CO-ORIENTADOR: PROF. DR.SAMUEL NELSON MELEGARI DE SOUZA.

RESUMO

O presente trabalho de pesquisa teve por objetivo verificar a eficiência da remoção do Sulfeto de Hidrogênio de correntes gasosas através da reação de oxi-redução utilizando-se sais de ferro III, e a introdução de oxigênio na amostra para regeneração do ferro em solução após reação de oxi-redução. Os testes foram realizados em escala laboratorial (bancada) e em campo utilizando-se um filtro de pvc elaborado de maneira artesanal. Os testes laboratoriais foram realizados na Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Campus Toledo, no laboratório de Físico-Química e análise instrumental. Os testes em campo foram realizados em uma propriedade particular no distrito de Concórdia do Oeste Toledo – PR. Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando-se tampões de pH 7 e pH 10 em concentração de 0,1 mol L⁻¹ de nitrato de ferro III, para os testes em laboratório e em camposolução de ferro III em pH 7, em concentração de 0,1 mol L⁻¹ e 0,2 mol L⁻¹ de nitrato de ferro III. Para a análise empregou-se a metodologia de análise do azul de metileno seguido por espectroscopia de uv/visível. Sendo que ambas as soluções tanto em pH = 7 como pH =10 mostraram-se eficientes na remoção do Sulfeto de Hidrogênio assim como nos testes em campo pode-se comprovar a eficiência das soluções antes e depois de renovadas com oxigênio a remoção do Sulfeto de Hidrogênio em alguns casos foram superiores a 90% e no filtro renovado sua melhor eficiência se encontra ao redor de 77%.

PALAVRAS-CHAVE: Reação de oxi-redução, azul de metileno, espectroscopia.

HAAS, Luiza. Beatriz. MSc., Western Paraná State University, February 2013. **Development of a filter for removing H₂S from Biogas**. Adviser: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Baricatti. Co-Adviser: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

ABSTRACT

The present research aimed to verify the efficiency of removal of hydrogen sulfide from gas streams by oxidation-reduction reaction using iron salts III, and the introduction of oxygen in the sample for regenerating the iron in solution after reaction of oxi-reduction. The tests were conducted on a laboratory scale (bench) and on field using a pvc filter prepared in a traditional manner. Laboratory tests were conducted at the State University of West Parana - Unioeste, Campus Toledo, in the laboratory of physical-chemistry and instrumental analysis. The field tests were conducted in a private property in the district of Concordia do Oeste, Toledo - PR. The reagents used were of analytical grade and solutions were prepared using buffers of pH 7 and pH 10 at a concentration of 0.1 mol L⁻¹ of iron nitrate III. For the tests under laboratory and field conditions solution of iron III at pH 7, at a concentration of 0.1 mol L⁻¹ and 0.2 mol L⁻¹ of iron nitrate III. The methodology of analysis, blue methylene, was used followed by spectroscopy of uv/visible. Since both solutions at both pH 7 and pH 10 were effective in the removal of hydrogen sulfide as well as in field tests proved the effectiveness of the solutions before and after renewed with oxygen that the removal of hydrogen Sulfide in some cases were superior to 90% and on the filter renewed its best efficiency is around 77%.

KEYWORDS: Oxidation-reduction reaction, methylene blue, spectroscopy.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VII
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 BIOGÁS	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 O ENXOFRE E O SULFETO DE HIDROGÊNIO	5
3.2 TOXICIDADE DO SULFETO DE HIDROGÊNIO.....	5
3.3 SINTOMAS DA INTOXICAÇÃO POR SULFETO DE HIDROGÊNIO	5
3.4 CARACTERÍSTICAS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO	6
3.5 COMPORTAMENTO DO SULFETO EM SOLUÇÃO DE DIFERENTES PHS.....	6
3.6 PROBLEMAS CAUSADOS PELO SULFETO DE HIDROGÊNIO.....	7
3.7 FILTROS PARA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO	8
3.8 PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS. RESUMO DAS SOLUÇÕES TÉCNICAS ATUAIS PARA REMOÇÃO DE CO ₂ E H ₂ S	8
3.9 REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO ÓXIDOS DE FERRO...8	
3.10 INTRODUÇÃO DE OXIGÊNIO /AR NO SISTEMA DE BIOGÁS	8
3.11 METODOS POR MEMBRANA	9
3.12 MÉTODO WATER SCRUBBING (WS)	10
3.13 MÉTODO DE PURIFICAÇÃO PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA).....	11

3.14 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL	12
3.15 AZUL DE METILENO	15
4 METODOLOGIA	17
4.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO.....	17
4.2 MÉTODOS.....	17
4.2.1 Preparo das soluções analisadas	17
4.2.1.1 Preparo da solução de Sulfeto de Sódio de concentração $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹	17
4.2.1.2 Preparo da Solução de Sulfeto de Sódio de concentração $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ e $1,5 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹	17
4.2.2 Procedimento do teste AlfaKit [®]	18
4.2.3 Procedimento de adição de oxigênio na amostra.....	19
4.3 ELABORAÇÃO DO FILTRO	20
4.4 INSTALAÇÃO DO FILTRO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM CAMPO.....	21
4.5 IDENTIFICAÇÃO DE FERRO (II).....	22
4.6 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR CROMATOGRAFIA GASOSA.....	22
4.7 MATERIAIS UTILIZADOS.....	22
4.7.1 Materiais e Vidrarias	22
4.7.2 Equipamentos	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 RESULTADOS DAS ANÁLISE EM CAMPO.....	28
6 CONCLUSÃO.....	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1 INTRODUÇÃO

Num momento de reservas limitadas de combustíveis fósseis, cresce a preocupação com as fontes alternativas de energia e a implantação de ações práticas que oportunizem um desenvolvimento sustentável. Neste sentido, as energias renováveis se destacam por estarem presentes na natureza, fazendo com que se tornem recursos mais viáveis economicamente e fornecendo uma alternativa de renda para pequenos produtores. Em termos de consumo energético as energias renováveis garantem a autossustentabilidade do produtor rural, além de consumir/produzir uma energia limpa o que reduz a emissão de poluentes no meio ambiente.

Combustíveis gasosos podem ser obtidos da biomassa a partir de processos biológicos pela digestão anaeróbia de resíduos orgânicos vegetais e animais. Após passarem por um processo adequado de tratamento estes gases podem ser queimados diretamente para produzir calor ou podem ser aproveitados de maneira secundária para a produção de eletricidade mediante um motor ou para produção de combustíveis locomotivos (LARSON, 1993).

Produzir combustíveis a partir de dejetos líquidos de animais é uma opção atrativa para reduzir gases do efeito estufa (GEE) e contribuir para a produção e fornecimento de energias renováveis para vários países (HAMELIN, et al. 2011).

1.1 BIOGÁS

O biogás é um combustível gasoso proveniente da degradação anaeróbia de resíduos orgânicos, produzido por micro-organismos, quando a matéria orgânica é fermentada dentro de determinados limites de temperatura, teor de umidade e acidez, em um ambiente impermeável ao ar. Possui relevante potencial energético semelhante ao gás natural e pode ser usado para qualquer fim que necessite de combustível. É comumente utilizado no meio rural, principalmente, para cocção, iluminação, refrigeração e aquecimento, proporcionando mais conforto ao homem do campo. Com o desenvolvimento da tecnologia de motores de combustão interna, o biogás esta sendo usado no acionamento de motores e geração de energia elétrica reduzindo gastos com o consumo de energia. Além da aplicação rural, há relatos de utilização industrial, na qual, ele pode ser empregado em substituição de parte da energia consumida no processo de produção (OLIVEIRA, 2004; FILHO, 1981). Porém, a sua utilização torna-se limitada pela presença do Sulfeto de Hidrogênio que, embora esteja

presente no biogás em menor quantidade, é o seu principal contaminante e tem um elevado potencial poluidor devido a suas propriedades tóxicas e corrosivas.

Segundo a portaria 104/02 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) alguns compostos de enxofre, na presença de água, ocasionam a corrosão de aços e ligas de alumínio e o Sulfeto de Hidrogênio é o componente mais crítico no que se refere à corrosão. Sua presença depende da origem e do próprio processo empregado no tratamento do gás e pode acarretar problemas nas tubulações e nas aplicações finais do gás (ANP, 2002).

Os principais constituintes do biogás são o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2). Outros gases, como o Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) estão também presentes na mistura, embora em quantidades bem mais reduzidas (PINHEIRO, 1999). A Tabela 1 apresenta a composição média do biogás.

Tabela 1 - Composição média do biogás proveniente de diferentes resíduos orgânicos.

Gás	Porcentagem (%)
Metano (CH_4)	40 a 75
Dióxido de carbono (CO_2)	25 a 40
Nitrogênio (N_2)	0,5 a 2,5
Oxigênio (O_2)	0,1 a 1
Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)	0,1 a 0,5
Amônia (NH_3)	0,1 a 0,5
Monóxido de carbono (CO)	0 a 0,1
Hidrogênio (H_2)	1 a 3

Fonte: (SALOMON, 2007).

O biogás é um gás inflamável de baixa densidade, mais leve que o ar. Devido à sua baixa densidade, apresenta dificuldades na sua liquefação, dificultando seu transporte e armazenamento. Proveniente dos efluentes dos setores agroindustriais e urbanos e ainda dos aterros de resíduos sólidos e urbanos, possui um poder calorífico que é determinado pela quantidade de metano em sua composição, e situa-se na faixa de 5.000 a 6.000 kcal/m³ em função da composição do metano, pois quanto maior a quantidade deste gás, maior o poder calorífico do biogás, que pode chegar a 12.000 kcal/m³ livre de CO_2 o que equivale a aproximadamente 60% do poder calorífico do gás natural. (CERVI et al. 2010),

(SALOMON, 2007). A Tabela 2 apresenta uma comparação entre o poder calorífico (PCI) de diferentes gases.

Tabela 2 - PCI de diferentes gases.

Gás	PCI (kcal/m³)
Metano	8.500
Propano	22.000
Butano	28.000
Gás Natural	7.600
Biometano	5.500

Fonte: (SALOMON, 2007).

O biogás, desde seu ponto de produção, pode ser canalizado para que se realize queima do metano ou biogás diretamente na atmosfera, desta forma produzindo dois mols de água (H₂O) e um mol de Dióxido de Carbono (CO₂), o que é menos poluente do que se fosse lançado diretamente na atmosfera. Porém, a queima de Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) gera outro gás, o Dióxido de Enxofre (SO₂) e este pode ser oxidado a Sulfito (SO₃), que é altamente solúvel em água, formando o ácido sulfúrico (H₂SO₄), originando assim, a chuva ácida, que causa danos consideráveis ao solo e a vegetação (SILVEIRA, 2006; GLORIA, 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um filtro para remoção de Sulfeto de Hidrogênio de correntes gasosas de biogás.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar soluções de Fe^{3+} de diferentes concentração e pHs para remoção de Sulfeto de Hidrogênio.

Estudar em campo o processo de remoção de Sulfeto de Hidrogênio utilizando Fe^{3+} e Fe^{2+}

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O ENXOFRE E O SULFETO DE HIDROGÊNIO

O enxofre (S) é um elemento essencial para a manutenção da vida humana, pois está presente em moléculas de proteínas junto com carbono, oxigênio e hidrogênio. Na natureza, o enxofre é encontrado em quatro estados de oxidação, na forma de sulfato (SO_4^{-2}), dióxido de enxofre (SO_2), Sulfito (SO_3^{-2}) e sulfeto (S^{-2}), podendo alterar seu estado de oxidação (Figura 01).

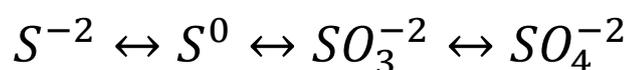


Figura 1 - Estados de oxidação do enxofre

O enxofre (S^0), quando combinado na natureza com outros elementos químicos ou um radical, transforma-se em sulfeto e a maioria do enxofre é combinado com compostos metálicos como Na_2S (MATIAS, 2010). Porém, quando o enxofre se encontra combinado com hidrogênio forma o Sulfeto de Hidrogênio.

3.2 TOXICIDADE DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

O Sulfeto de Hidrogênio é um gás incolor potencialmente perigoso à saúde humana. Exposições em concentrações deste gás superiores 50 ppm já oferecem risco considerável e exposições a 700-1500 ppm levam a morte em alguns minutos devido a seu alto potencial tóxico. Em baixas concentrações tem cheiro desagradável, e em concentrações mais altas, é mais perigoso, pois não tem cheiro. É mais denso do que o ar e, devido a sua toxicidade, o sulfeto de hidrogênio tem uma OES (occupational exposure standard) de 10 ppm (COSTIGAN, 2003; AD-NETT, 2000).

3.3 SINTOMAS DA INTOXICAÇÃO POR SULFETO DE HIDROGÊNIO

Para o ser humano, tem grande potencial irritante, agindo primeiramente nos olhos e nariz. A exposição severa a este gás pode causar coma imediato com ou sem convulsão e até a morte. A exposição menos intensa geralmente causa tontura, fadiga, náusea, tosse, diarreia,

perda de apetite, irritação na pele, sensação de secura e dor no nariz e no peito, gastrite, dor de cabeça e danos neurológicos. Quando inalado entra pelos pulmões e vai para a corrente sanguínea. Neste processo, o sistema de proteção oxida o Sulfeto de Hidrogênio, fazendo com que ele se transforme em um produto inócuo na corrente sanguínea. Porém, pode reagir com o íon metálico presente nas enzimas como, por exemplo, o cobre, zinco e ferro, formando sulfetos metálicos acarretando na perda de sensibilidade ou inativação da enzima. No entanto, com o aumento da concentração de Sulfeto de Hidrogênio o organismo não consegue oxidá-lo totalmente e, conseqüentemente, o excesso deste afeta o centro nervoso do cérebro e paralisa o sistema respiratório e a pessoa morre por asfixia (PRICE e CHEREMISINOFF, 1981).

3.4 CARACTERÍSTICAS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Inflamável, com temperatura de auto-ignição de 260 °C, o limite inferior de explosividade é da ordem de 4,3% v/v, condensa-se na forma líquida a uma temperatura de -62 °C, além disso, é parcialmente solúvel em água. Em compostos orgânicos é parcialmente solúvel, a solubilidade em éter etílico é de 2,1%, enquanto nos hidrocarbonetos é da ordem de 1,2%, e comumente a solubilidade decresce em cerca de 2,5% para cada grau de aumento da temperatura.

Pode ter origem natural e nos segmentos agroindustriais, na natureza é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão vulcânica, ou seja, originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou micro-biológicos. Nos segmentos industriais, o do Sulfeto de Hidrogênio é oriundo de processos de remoção química ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamentos de efluentes, de fermentações e de decapagens ácidas, entre outros (MAINER e VIOLA, 2005). Este gás pode ser usado na produção de diversos compostos inorgânicos, tais como compostos orgânicos sulfurosos, ácido sulfúrico e enxofre elementar (SILVEIRA, 2006).

3.5 COMPORTAMENTO DO SULFETO EM SOLUÇÃO DE DIFERENTES PHS

O comportamento do sulfeto em solução varia conforme o pH, o que pode interferir em várias análises. Em solução o sulfeto é um ácido fraco com $K_{a1} = 1,0 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-13}$, segundo o equilíbrio químico.



Em pH neutro o equilíbrio predominante está entre Sulfeto de Hidrogênio e HS^- , sendo que pequenas mudanças de pH, afetam significativamente o equilíbrio.

A forma de sulfeto encontrado depende do pH. Com pH abaixo de 8 o equilíbrio muda rapidamente, elevando o teor de Sulfeto de Hidrogênio. Com pH ácido predomina a forma volátil de sulfeto como Sulfeto de Hidrogênio. Com pH neutro o HS^- é a forma predominante, e em pH alcalino predomina o S^{2-} (SAWYER e MCCARTY, 1978).

3.6 PROBLEMAS CAUSADOS PELO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Os principais efeitos do sulfeto de hidrogênio são, sem dúvida, o odor, a toxicidade e a corrosão.

Porém a corrosão constitui-se no principal problema na viabilização de seu armazenamento e na produção de energia.

Equipamentos como motores à combustão, geradores, bombas e compressores têm vida útil reduzida. A remoção do sulfeto de hidrogênio através de filtros e dispositivos de resfriamento, condensação e lavagem são imprescindíveis para a viabilidade de uso a longo prazo de equipamentos tendo como combustível o biogás (OLIVEIRA, 2004). Também é importante a escolha adequada do material utilizado na construção do biodigestor, pois a degradação pelos gases corrosivos implica, a longo prazo, um mais elevado custo de manutenção. A Figura 02 mostra a corrosão causada pelo sulfeto de hidrogênio em um queimador de biogás de dejetos suínos.



Figura 2 - Queimador de biogás.

3.7 FILTROS PARA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

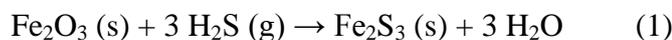
A maioria dos biodigestores anaeróbios produz um biogás que contém entre 0,3 a 2% de Sulfeto de Hidrogênio (SALOMON, 2007). Segundo Gadre (1989), existem vários métodos físico-químicos disponíveis para a remoção de Sulfeto de Hidrogênio a partir de correntes gasosas, que, no entanto, demandam altos custos de capital e energia e resultam na geração de resíduos secundários perigosos.

Neste sentido, varias pesquisas estão sendo desenvolvidas para remoção destes contaminantes do biogás sem prejuízos ao meio ambiente.

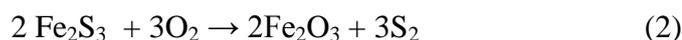
3.8 PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS. RESUMO DAS SOLUÇÕES TÉCNICAS ATUAIS PARA REMOÇÃO DE CO₂ E H₂S

3.9 REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO ÓXIDOS DE FERRO

Neste processo, o biogás atravessa uma torre com preenchimento de *pellets* de óxidos de ferro (Fe₂O₃) para a remoção do Sulfeto de Hidrogênio. O gás é injetado na base da coluna e à medida que o gás circula pela torre o Sulfeto de Hidrogênio vai ficando retido pela reação com o óxido de ferro, conforme reação química apresentada na Equação 1:



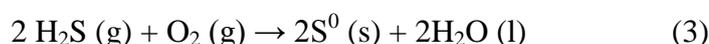
Quando estes *pellets* estão completamente saturados por enxofre, basta expor ao oxigênio para completa regeneração do oxido de ferro, conforme apresentado na Equação 2:



Este processo, é muito utilizado devido ao baixo custo e a simplicidade do mesmo. Óxido de zinco também pode ser utilizado, porém com o custo é mais elevado (PRATI, 2010).

3.10 INTRODUÇÃO DE OXIGÊNIO /AR NO SISTEMA DE BIOGÁS

Neste processo, um compressor é utilizado para introduzir uma pequena quantidade de oxigênio (2-6%) e, em consequência, o sulfeto do biogás é oxidado a enxofre reduzindo a concentração do H₂S, conforme reação descrita na Equação 3.



Este processo é simples e tem um baixo custo de investimento e operação. Não são necessários produtos químicos nem equipamentos especiais. Dependendo da temperatura, do tempo de reação e posição na qual o ar é adicionado, a concentração do Sulfeto de Hidrogênio é reduzida em até 95%, com concentração final menor que 50 ppm. Contudo, deve-se tomar cuidado com a quantidade de ar no biogás, que pode ser explosivo em uma escala de 6 - 12%, dependendo da quantidade de metano no biogás (WELLINGER et al., 1999; SALOMON, 2007).

3.11 METODOS POR MEMBRANA

Um metodo utilizado atualmente para purificação de biogás, principalmente para biocombustíveis, é o processo por membranas (Figura 03). Este processo já é conhecido há algum tempo mas, devido a seu custo elevado somente recentemente, com novos desenvolvimentos, tornou-se viável economicamente.

Este processo parte do princípio que o biogás possui componentes que podem ser transportados através de uma membrana fina que possui menos de 1 mm, enquanto que, outros componentes ficam retidos na membrana e isso acontece por diferença de pressão parcial e pela dependencia do componente à permeabilidade do material da membrana. Deve-se levar em conta, neste processo, a pureza do metano, a pressão e a temperatura de trabalho. Quanto maior a pureza do metano, mais permeável deve ser a membrana. Existem diversos tipos de membranas no mercado, mas as membranas de acetato-celulose são mais permeáveis ao CO₂, O₂ e Sulfeto de Hidrogênio. Segundo Rautenbach et al. (1987), que projetou uma planta piloto para remover o CO₂ do biogás usando a técnica de separação por membranas, os melhores resultados obtidos foram com pressão de 5,50 bar e temperatura de 25,0 °C (SILVA, 2009).

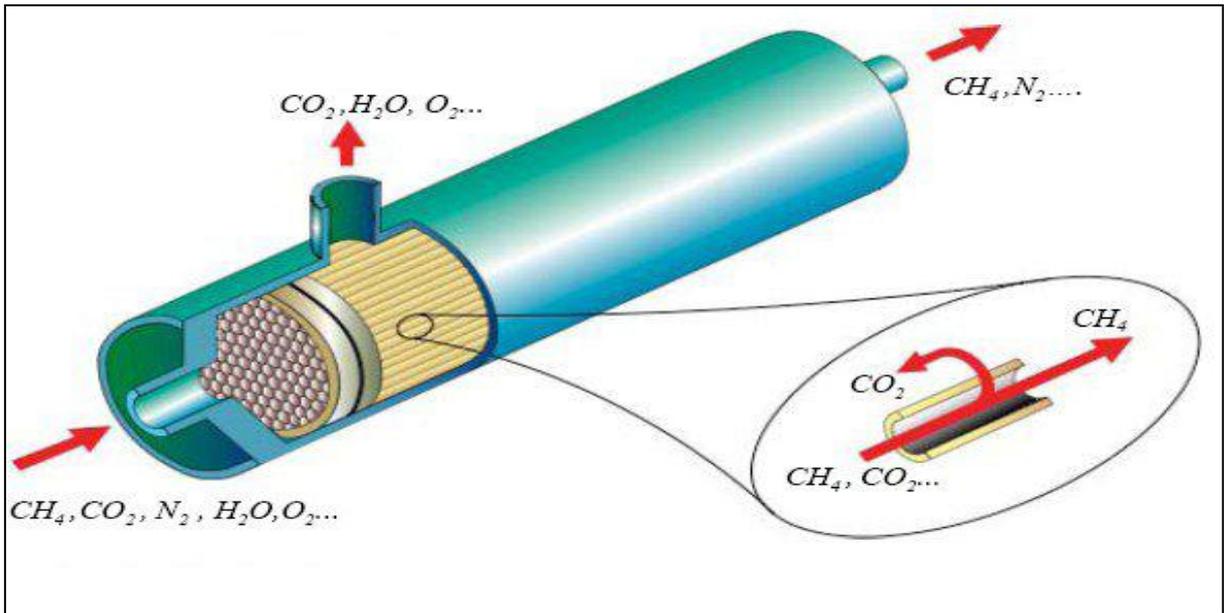


Figura 3 - Esquema de um filtro de membrana (Fonte: SILVA, 2009).

3.12 MÉTODO WATER SCRUBBING (WS)

O processo é baseado na lavagem do biogás por contra corrente, sendo este um dos métodos mais simples, eficiente e barato de lavagem do biogás, pois envolve apenas água pressurizada e pouca infra-estrutura. Este método de remoção de CO_2 e Sulfeto de Hidrogênio, a partir deste tipo de processo, é bastante conhecido na Suécia, França e EUA em instalações de produção e purificação de biogás. Os resultados mostram que de 5-10% de CO_2 permanece após a lavagem (WELLINGER et al, 1999; SALOMON, 2007).

Neste processo, o biogás é comprimido e alimentado no sentido ascendente da base de uma coluna de absorção e água pressurizada é pulverizada em sentido descendente. Assim, o CO_2 e o Sulfeto de Hidrogênio são dissolvidos na água sendo recolhidos no fundo da torre de absorção. A água pode ser reciclada e usada para a primeira lavagem do biogás na torre, conforme Figura 04.

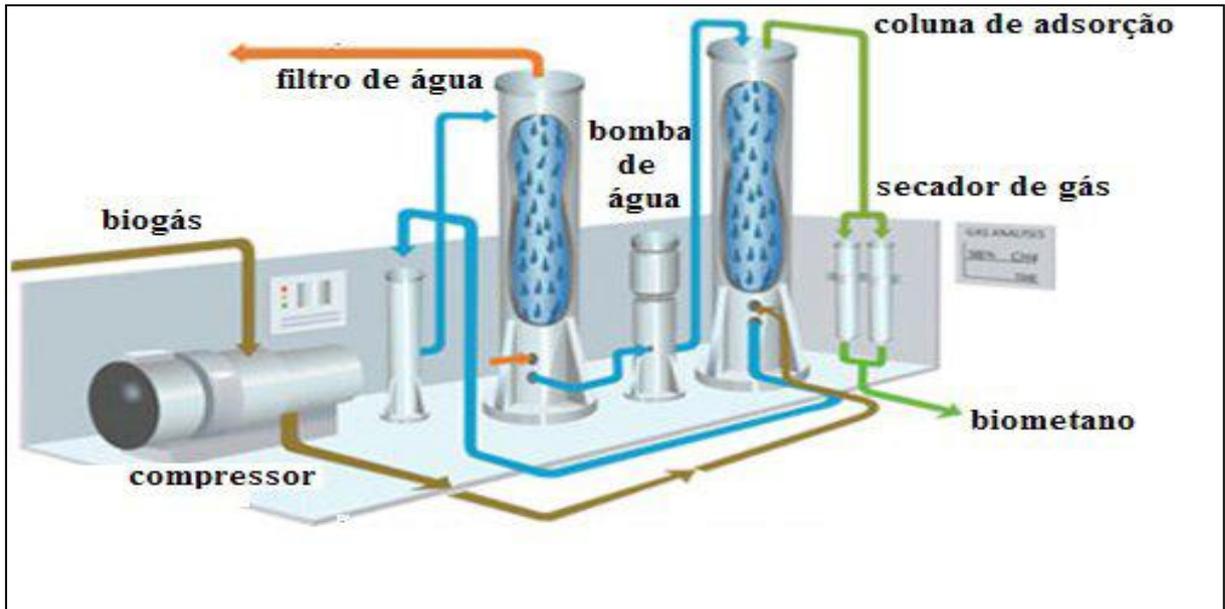


Figura 4 - Esquema de purificação WS (Water scrubbin), (Fonte: SILVA, 2009).

3.13 MÉTODO DE PURIFICAÇÃO PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)

Este método é utilizado para a separação de certos componentes de uma mistura gasosa sob pressão, levando em conta as características moleculares e a interação com os materiais absorventes. Os materiais absorventes são usados como filtros moleculares a altas pressões e podem ser sílica gel, carvão ativo, alumina entre outros, e estes filtros absorventes interagem com apenas algumas moléculas do gás (Figura 05).

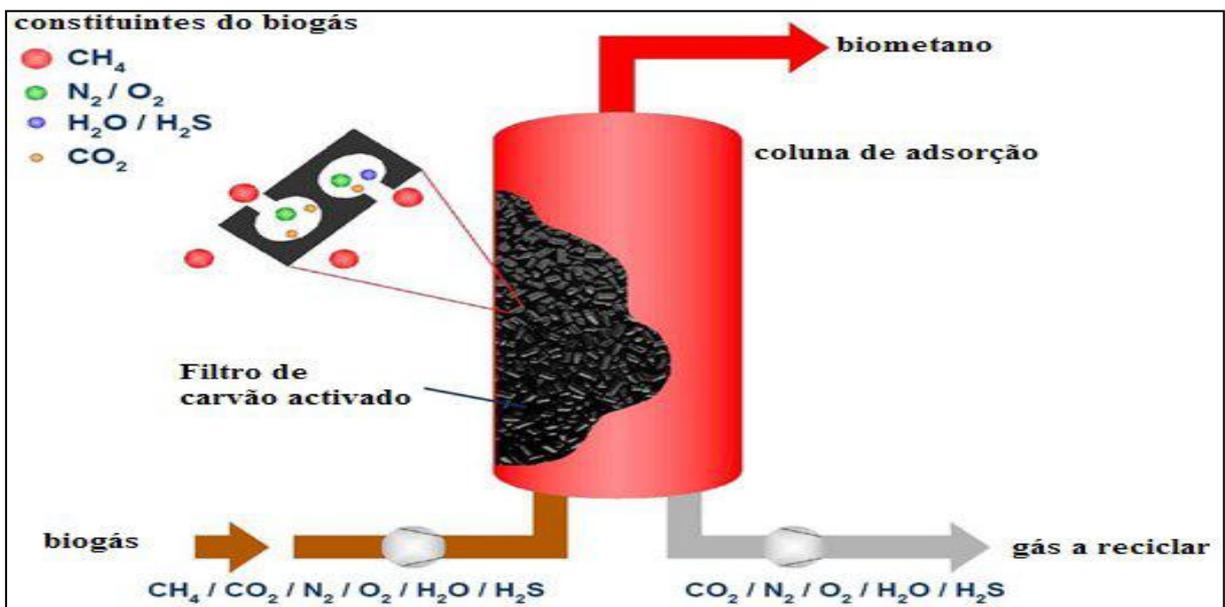


Figura 5 - Esquema de captura de impurezas do Biogás PSA (Pressure Swing Adsorption). (Fonte: SILVA, 2009).

O sistema é composto de quatro colunas (Figura 06) e, durante o processo, o biogás é injetado pela base das colunas de adsorção. Na coluna de adsorção, o CO_2 , O_2 e N_2 são retidos, fazendo com que à saída das colunas, o gás contenha mais de 97% de CH_4 .

Antes da coluna de adsorção estar completamente saturada com impurezas, a fase de adsorção é parada e é passada para outra coluna de adsorção que já tenha sido regenerada, para se assegurar um funcionamento contínuo. A regeneração das colunas de adsorção é feita mediante sua despressurização até à pressão atmosférica e em seguida até muito próximo do vácuo. O gás libertado pelas colunas de adsorção nesta fase contém grandes quantidades de CH_4 , o qual deve ser reciclado, passando-se novamente para o biogás a purificar. Antes de se passar novamente à fase de adsorção, cada coluna é novamente pressurizada até à pressão de adsorção.

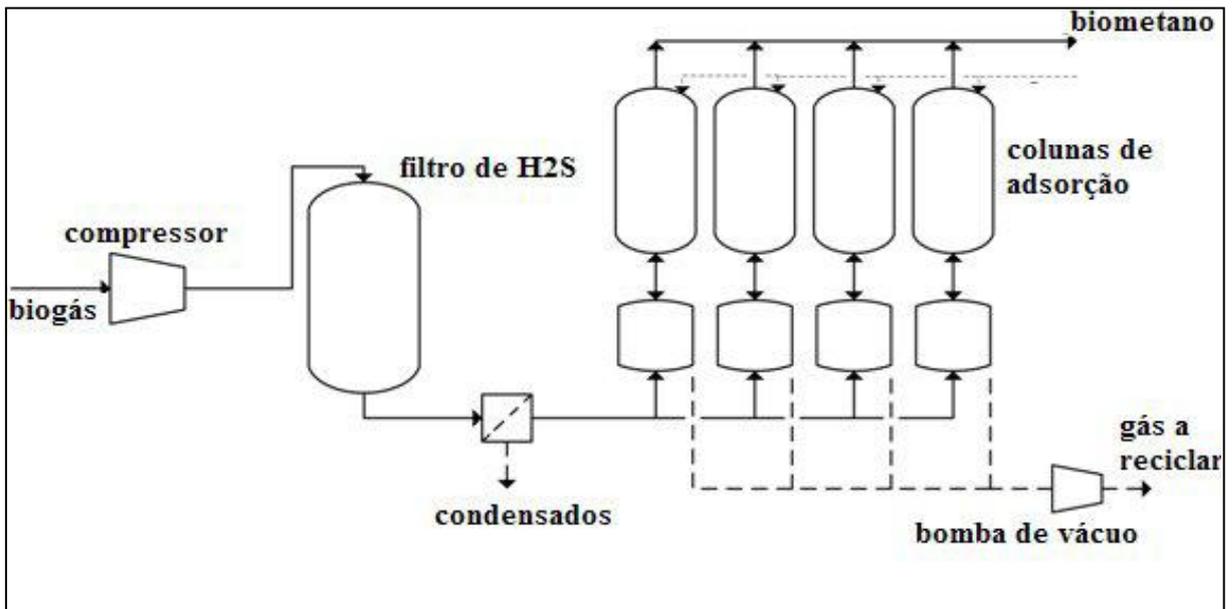


Figura 6 - Esquema de purificação PSA (Pressure Swing Adsorption). (Fonte: Silva, 2009).

3.14 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

A espectroscopia pode ser definida como a técnica de levantamento de dados físico-químicos por meio da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra. As moléculas absorvem luz em diferentes comprimentos de onda, e a eficiência da absorção depende da estrutura da molécula, assim como do meio em que a molécula se encontra.

A absorção de radiação ultravioleta ou visível por uma espécie atômica ou molecular ocorre a partir da transição eletrônica seguida de uma relaxação, ou seja, a absorção desta energia se deve ao fato das moléculas possuírem elétrons que podem ser promovidos a níveis mais elevados de energia (HARRIS, 2001).

Durante o processo de transição eletrônica diz-se que a molécula encontra-se em um estado excitado, porém o tempo de vida desta espécie excitada é muito breve, pois a molécula encontra-se em um estado energeticamente instável e tende a retomar ao seu estado menos energético. Por isso, passa pelos estados de relaxação que podem ser pela conversão em energia cinética pelas colisões moleculares entre moléculas excitadas, pela reemissão de luz como fluorescência ou fosforescência ou ainda a relaxação que pode ocorrer por decomposição da molécula para formar novas espécies no chamado processo fotoquímico (ATKINS, 2008).

A absorção geralmente se dá pela excitação de elétrons de ligação, possibilitando assim correlacionar os comprimentos de ondas dos picos de absorção com os tipos de ligação das moléculas em estudo, permitindo identificar grupos funcionais presentes na molécula.

As espécies ativas nas regiões ultravioleta e visível podem ser de natureza orgânica ou inorgânica; ânions inorgânicos ou cátions metálicos, que são responsáveis pelas transições eletrônicas de elétrons pi (π), sigma (σ) e elétrons não-ligantes (n), bem como elétrons presente nos orbitais d e f e por transferência de carga (SKOOG et al., 2002).

Entre os principais equipamentos espectroscópicos disponíveis em laboratórios, encontram-se os espectrofotômetros de raio-X, de UV-visível, de infravermelho e de microondas, que são equipamentos utilizados para estudar uma dada região do espectro eletromagnético. A Figura 08 apresenta o espectro eletromagnético que é um resumo das principais radiações presentes na natureza. Tais radiações se diferenciam em termos de energia. O espectro eletromagnético da radiação abrange uma larga faixa que vai desde os raios γ , com comprimentos de onda da ordem de 10^{-12} m, e passa pelos raios X, ultravioleta, visível, infravermelho e, finalmente, as ondas de rádio, com comprimentos de onda tão longos quanto 10^5 m.

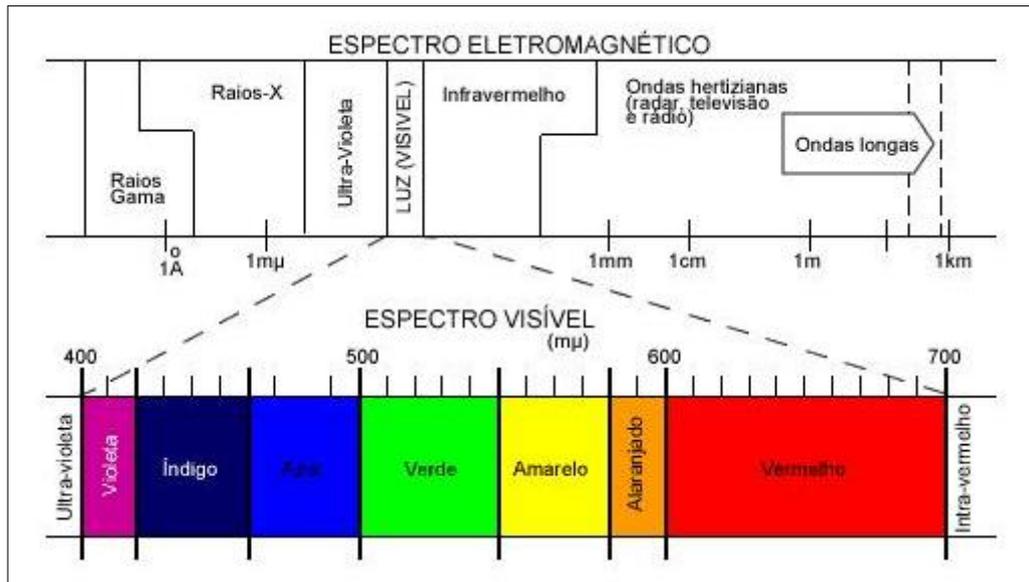


Figura 7 - Espectro Eletromagnético (Fonte: Carneiro, 2008).

A luz visível está localizada dentro de uma região muito estreita do espectro, em comprimentos de onda que variam entre aproximadamente 400 e 700 nm. A cor percebida é determinada pelo comprimento de onda (λ).

Segundo a mecânica quântica, a radiação eletromagnética “carrega” pacotes de energia definidos, que são chamados fótons. Diz-se que a energia E de um fóton é quantizada, ou pode ter apenas valores específicos definidos pela correlação $E = h\nu = hc/\lambda$, na qual h é a constante de Planck; ν é a frequência; λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética e c a velocidade da luz no vácuo (HARRIS, 2001).

Desta forma, a energia do fóton é proporcional à frequência da radiação ou inversamente proporcional ao comprimento de onda. Para descrever fenômenos ópticos envolvendo as interações entre radiação e matéria, a luz é tratada geralmente em termos de fótons (HARRIS, 2001).

A espectroscopia de absorção UV-visível utiliza radiação eletromagnética em comprimentos de onda entre 160 a 780 nm. Quando estimulada com esse tipo de radiação, a molécula do composto sofre transições eletrônicas por ocasião da absorção de energia quantizada. O espectro eletrônico de absorção é o registro gráfico da resposta do sistema a este estímulo e consiste em uma ordenada constituída pela absorbância ou transmitância e uma abscissa com comprimento de onda ou número de onda (SKOOG, 2002).

As medidas de absorbâncias geralmente são realizadas no comprimento de onda relativo ao pico máximo de absorção, pois é neste ponto que ocorre a maior absorção por unidade de concentração. Segundo a lei de Beer-Lambert, a concentração da espécie

absorvente é linearmente relacionada à absorbância, assim, uma redução nesta grandeza indica uma redução na concentração da espécie em solução.

Algumas variáveis podem influenciar no espectro de absorção tais como, temperatura, pH da solução, natureza do solvente, concentração de eletrólitos e a presença de substâncias interferentes. A escolha do solvente é de fundamental importância para o sucesso da análise, por isso devem-se utilizar sempre solventes que não interfiram nas medidas de absorção. Pois a absorção da luz será proporcional a concentração molar da substância absorvente (SKOOG, 2002).

3.15 AZUL DE METILENO

Os corantes fenotiazínicos N-substituídos são uma classe de compostos de grande importância, conhecidos na medicina pelo seu uso em infecções bacterianas, malária, tuberculose, tratamentos sanguíneos, câncer e até mesmo em terapia fotodinâmica (WAINWRIGHT; GIBBENS, 2003).

O azul de metileno é um corante pertencente às fenotiazinas, um composto aromático heterocíclico de nome químico cloridato de 3,7-bis dimetilamino fenotiazina e fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (Figura 09). Este corante tem despertado interesse devido a suas propriedades eletrocatalíticas frente ao NADH e como indicador redox em soluções aquosas. Na presença de um agente redutor as soluções de azul de metileno tornam-se incolores e frente à ação de um agente oxidante permanecem azuis. (MATIAS, 2010).

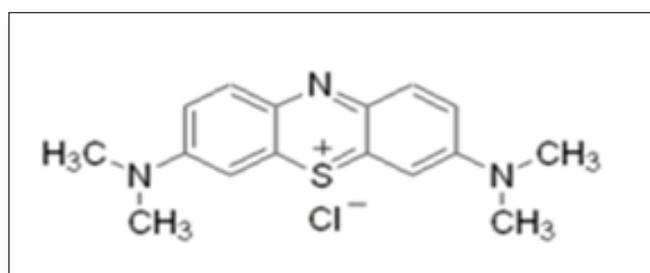


Figura 8 - Estrutura molecular do Azul de metileno (Fonte: Matias, 2010).

O azul de metileno tem sido bastante empregado em técnicas colorimétricas por se tratar de um corante de baixa toxicidade que absorve intensamente na região do UV-visível e tem um comprimento de onda máximo de 664 nm em solução aquosa. É amplamente utilizado para determinação de sulfeto, pela reação com a solução de ácido amino-sulfúrico, na presença de cloreto férrico, fornecendo uma coloração azul devido à formação do azul de

metileno. A intensidade da cor, proporcional à concentração de sulfeto, é medida por espectrofotometria (N-1802, 1993).

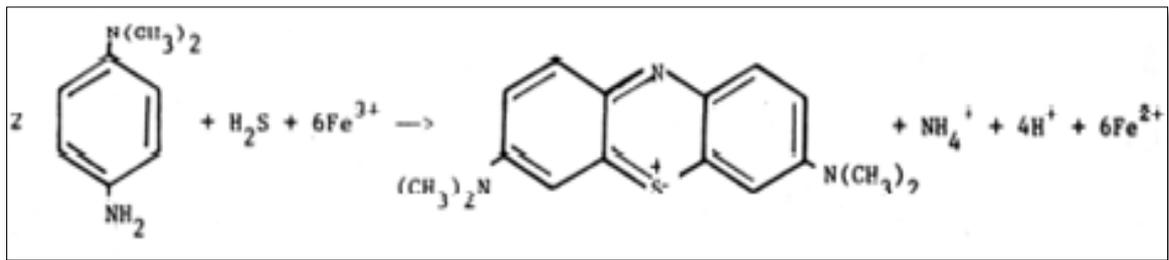


Figura 9 - Reação entre a N,N Dimetil amina e o Sulfeto produzindo o azul de metileno (Fonte: Matias, 2010).

As soluções de azul de metileno apresentam absorvância máxima em 670 nm, a qual é atribuída à espécie monomérica do corante. A forma do espectro muda com o aumento da concentração do corante, intensificando a absorvância em 610 nm, constituindo um fenômeno conhecido como metacromasia, devido ao aparecimento de dímeros e agregados do corante. Em meio aquoso, a agregação é induzida pelo aumento da concentração do corante (GRAHAM, 1955).

4 METODOLOGIA

4.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

Os testes laboratoriais foram realizados na Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Campus Toledo, no laboratório de Físico-Química e análise instrumental.

4.2 MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água destilada.

Reagentes utilizados foram Sulfeto de Sódio nona hidratado (Vetec), nitrato de ferro (III) nona hidratado (Reidel-deHaen), hidróxido de Sódio (Vetec), carbonato de sódio (LABSYNTH), ácido clorídrico (Vetec), fosfato de potássio monobásico (CINÉTICA), cianeto de potássio (Synth). Utilizou-se o *Kit* para identificação de sulfeto de hidrogênio pelo método do Azul de Metileno (ALFAKIT[®]). Preparou-se soluções tampão de Kolthoff pH 10, solução tampão pH 7.

4.2.1 Preparo das soluções analisadas

4.2.1.1 Preparo da solução de Sulfeto de Sódio de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Preparou-se uma solução de sulfeto de sódio de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 10, em um balão volumétrico de 500 mL, transferiu-se esta solução para 2 balões volumétricos de 250 mL e a um dos balões adicionaram-se nitrato de ferro III sólido na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Retirou-se uma alíquota de 5,00 mL de cada solução dos balões de 250 mL e analisaram-se as amostras com o Alfa Kit pela reação do azul de metileno e no espectrofotômetro na região do UV-visível na faixa de 800 a 400 nm.

4.2.1.2 Preparo da Solução de Sulfeto de Sódio de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Preparam-se soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio tamponadas em pH 10 e pH 7 ambas as soluções foram divididas em duas partes iguais em

balões volumétricos e a uma das metades de cada solução adicionou-se nitrato de ferro III sólido na concentração $5,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Retirou-se uma alíquota de 5,00 mL de cada solução e analisaram-se as amostras com alfa kit pela reação do azul de metileno em espectrofotômetro na região do UV-visível de 800 a 400 nm.

Este procedimento foi repetido para solução $1,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ adicionando-se nitrato de ferro III sólido na concentração de $4,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

4.2.2 Procedimento do teste AlfaKit®

A reação do azul de metileno com AlfaKit® é realizada retirando-se uma alíquota de 5,00 mL da solução a analisar e transfere-se para um recipiente adequado (tubo plástico transparente, ou béquer) e a esta amostra é adicionado 5 gotas do reagente sulfeto 1 e 2 gotas do reagente sulfeto 2, agita-se cuidadosamente a amostra e deixa-se em repouso por 15 minutos até o desenvolvimento da cor azul mais ou menos intensa dependendo da concentração de sulfeto presente na amostra (Figura 10), se a amostra não apresentar cor é um indicativo da ausência de sulfeto, mas para uma análise mais rigorosa submete-se as amostras a análise espectroscópica na região do UV-visível na faixa de 400 a 800 nm e através desta análise podemos visualizar a diferença de concentração nas amostras através das análises gráficas das absorvâncias.

Sendo que o método espectrofotométrico do azul de metileno é considerado um dos mais sensíveis e seletivos para a quantificação de sulfeto em matrizes diversas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

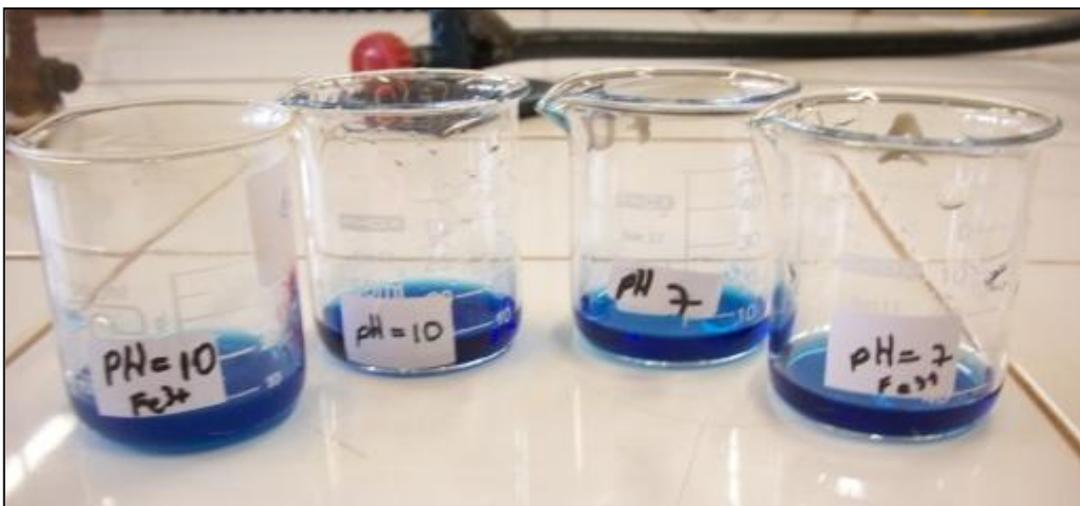


Figura 10 - Amostras de solução de Sulfeto de Sódio em pH 7 e pH 10 na ausência e presença de Ferro III, após teste AlfaKit®.

4.2.3 Procedimento de adição de oxigênio na amostra

As soluções pH 10 e pH 7 remanescentes de Sulfeto de Sódio de concentração $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de nitrato de ferro III de concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram transferidas separadamente para balões de fundo chato e a estas foi borbulhado oxigênio (ar) durante um tempo de 12 horas, conforme esquema Figura 11. Após este tempo retirou-se uma alíquota de 5,00 mL de cada uma das soluções e fez-se o teste AlfaKit® e analisou-se no espectrofotômetro conforme descrito anteriormente, e analisaram-se os resultados.

Na Figura 12 visualiza-se duas soluções de pH 7 e pH 10 de Sulfeto de Sódio com Ferro III após 12 horas de borbulhamento de oxigênio (ar) e realização do teste Alfakit®.



Figura 11 - Esquema de borbulhamento de oxigênio (ar) nas amostras de solução de sulfeto de sódio na presença de Ferro III em pH 10 (A) e pH 7 (B).



Figura 12 - Amostra de solução de sulfato de sódio em pH 7 e pH 10 na presença de Ferro III após 12 horas de borbulhamento de oxigênio (ar) e realização do teste AlfaKit®.

4.3 ELABORAÇÃO DO FILTRO

O filtro foi elaborado com canos de PVC reproduzindo um frasco lavador de gás, que possui uma entrada e uma saída de gás e um borbulhador interno por onde o gás entra em contato com a solução. Estes foram montados em canos e tampas de PVC de 75 mm ligados através de anéis O-ring. A entrada, saída e borbulhador foram feitas de canos d'água de 35 mm. O reservatório de solução de purificação possuía um volume de 0,5 a 1,0 L, como apresentado na figura 13.



Figura 13 - Filtro elaborado com canos de PVC.

4.4 INSTALAÇÃO DO FILTRO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM CAMPO

O filtro foi instalado em uma propriedade particular no Distrito de Concórdia do Oeste Toledo-PR em um biodigestor de resíduos suínos da empresa BRF Brasil Foods S.A., As amostras foram coletadas e analisadas com o Alfakit® em diferentes intervalos de tempo. A pressão do gás para o acionamento do filtro não podia ser menor que $11 \text{ mm}^3/\text{h}$., o filtro foi instalado na saída do biodigestor utilizando-se das entradas e saída de um tambor de plástico que servia anteriormente como filtro de limalha de ferro, mas que já se encontrava desativado. De acordo com a Figura 14.



Figura 14 - Filtro instalado em campo.

Em campo analisaram-se soluções tamponadas em pH 7 de nitrato de ferro III na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras de gás foram coletadas na entrada e saída do filtro e analisadas com o Alfakit® pela reação do azul de metileno no espectrofotômetro na região do UV-visível de 800 a 400 nm. Após o esgotamento das soluções estas foram levadas ao laboratório onde foi borbulhado oxigênio nas amostras por um período de 12 horas para sua regeneração, conforme o procedimento de adição de oxigênio na amostra já descrito anteriormente.

4.5 IDENTIFICAÇÃO DE FERRO (II)

O método empregado baseou-se no estudo que consiste na reação do Ferro (II) com os íons cianeto, formando $[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]^-$, que são então determinados espectrofotometricamente. Utilizou-se 1 mL de uma solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de cianeto de potássio e 1 mL da amostra da solução após filtro $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 mL da solução após filtro $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, ambas foram diluídas para 50 mL em balão volumétrico. Analisaram-se qualitativamente as amostras e quantitativamente através do espectrofotômetro.

4.6 ANALISE DAS AMOSTRAS POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Foram colhidas amostras de gás antes e depois de passar pelo filtro e analisadas em cromatografo a gás, para quantificar o metano e o CO_2 . Foram injetados 50 microlitros de amostra para analise. O equipamento utilizado foi um cromatografo a gás marca Construmaq modelo U-13 com detector de condutividade térmica. As condições de uso foram velocidade do gás de arraste de 40 mL/min . e gás do detector de referência 60 mL/min . Temperatura da coluna 30°C , temperatura do detector 70°C e temperatura do injetor 50°C . A coluna utilizada HayeSep D com $1,5\text{m}$ de comprimento. Pureza dos gases de referência CO_2 e CH_4 foi de 99,995.

4.7 MATERIAIS UTILIZADOS

4.7.1 Materiais e Vidrarias

Balões volumétricos de 1000 mL, 500 mL, 250 mL, e 100 mL; Béqueres de 500 mL e 200 mL. Balão de fundo plano; Pipeta volumétrica 1 mL, 2 mL e 5 mL; Proveta 100 mL e 250 mL; Espátula de alumínio; Pipetador de borracha; Suporte universal; Tubos de ensaio com tampa; Esguicho; Garra; Argola metálica; Cubeta 0,1 cm.

4.7.2 Equipamentos

Espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu. Modelo 1601 PC (Figura 15). Balança analítica Analytical Standard OHAUS®, pHmetro QUIMIS, Borbulhador de Oxigênio. Cromatografo a gás Construmaq, Modelo U-13.



Figura 15 - Espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu. Modelo 1601 PC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 16 apresenta os espectros de absorção obtidos com uma solução de sulfeto de sódio em pH 10 na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na presença e na ausência de ferro (III) = $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se que a solução com ferro (III) apresenta uma redução na banda de absorção entre 600 e 700 nm (cerca de 93% em 660 nm). Esta banda é atribuída ao azul de metileno, e a redução desta banda indica que o sulfeto presente na amostra foi removido pela ação do Fe^{3+} , inviabilizando a formação do azul de metileno.

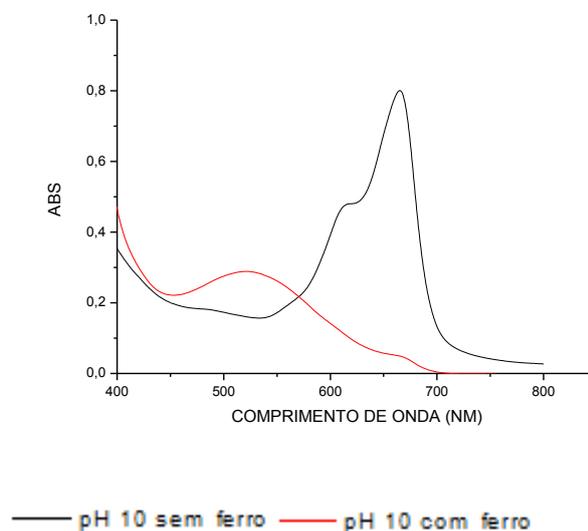


Figura 16 - Espectros de absorção das soluções de $\text{Na}_2\text{S} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença e ausência de $\text{Fe}^{3+} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 17 apresenta o estudo realizado comparando as soluções de Na_2S de concentração $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de Ferro (III) = $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7 e pH 10. Observa-se que tanto a solução de pH 10 como a de pH 7, inicialmente, possuem uma pequena redução na absorbância do azul de metileno, mas devido a concentração de Fe (III) menor que o Na_2S não ocorre a redução total de sua absorbância, indicando a presença de S^{2-} . Observa-se pela Figura 19 que o borbulhamento de ar (feito em duplicata) nas soluções pH 7 e 10 acentuou a oxidação do S^{2-} , conseqüentemente, os espectros de absorção do azul de metileno foram quase extintos, indicando a ausência de S^{2-} .

Comparando as soluções em pH 10 e 7, a solução de pH 7 apresentou-se maior diminuição nas bandas de absorção, o que indica que o Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} e posteriormente e convertido a Fe^{3+} , enquanto que o S^{2-} é oxidado a S^0 com uma maior

eficiência neste pH. Na Tabela 03 estão demonstrados os valores das absorbâncias e a redução em porcentagem tomando como referência o primeiro espectro de cada pH.

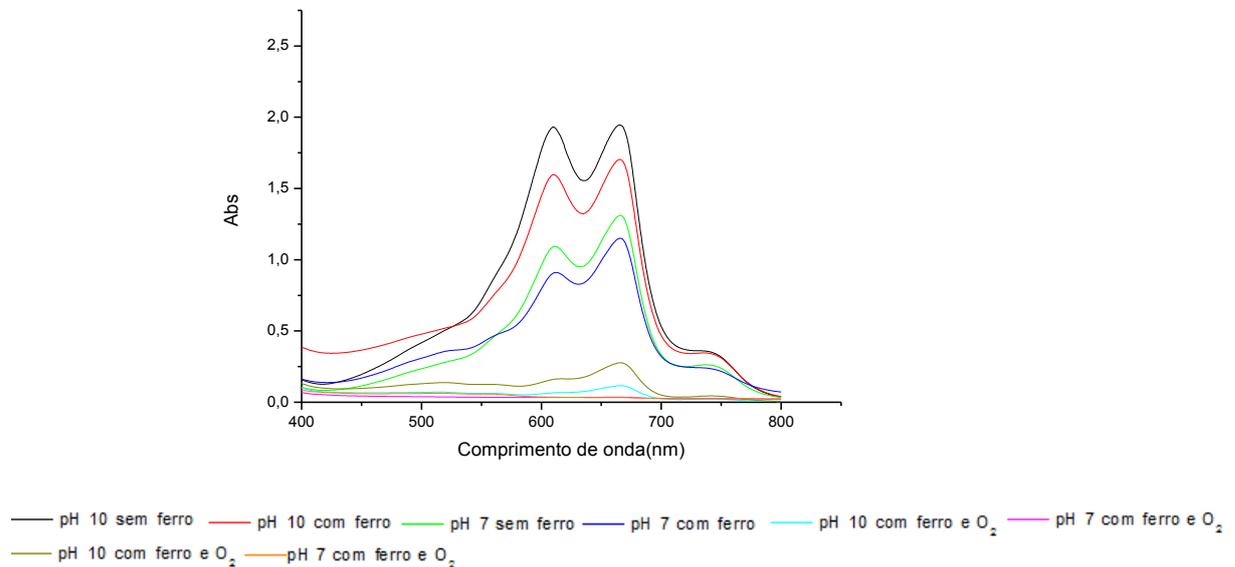


Figura 17 - Espectros de absorção do azul de metileno em pH 10 e pH 7, utilizando solução de Na₂S = 1,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ e Ferro (III) = 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ e borbulhando ar.

Tabela 3- Redução do sulfeto em %.

	Abs/pH=7	Abs/pH=10	% de redução pH=7	% de redução pH=10
Solução sem Fe(III)	1,316	1,952		
Solução com Fe(III)	1,164	1,827	11	6
Solução com Fe(III) e O₂	0,000	0,125	100	93
Solução com Fe(III) e O₂	0,000	0,240	100	87

Segundo o diagrama de Eh/pH (Figura 18) as espécies mais estáveis são aquelas que possuem Eh positivo e verifica-se na região de pH 7 a pH 10 a espécie mais estável é a Fe₂O₃ que possui o ferro no estado de oxidação 3⁺ e em pH inferiores a 6 a espécie mais estável é o estado 2⁺, assim, este diagrama indica que em pH superiores a 7 o ferro se oxida espontaneamente ao seu estado 3⁺, viabilizando a redução do sulfeto a enxofre (ROCHA et al. 2004).

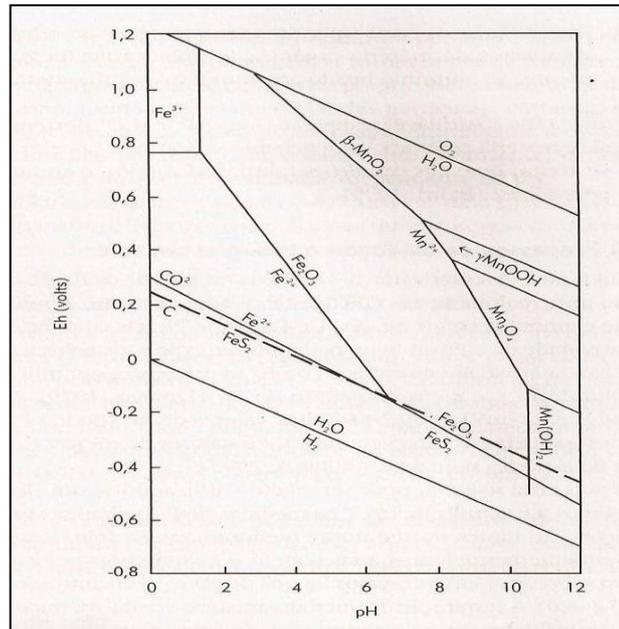


Figura 18 - Diagrama de Eh/pH mostrando a estabilidade de óxidos de ferro e manganês, pirita e carbono orgânico (adaptada de Rose et al. 1979 apud Rocha et al. 2004).

No estudo realizado com a solução de Na_2S de concentração $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e Ferro(III) de concentração $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7 e pH 10, verifica-se que nestas concentrações o Fe(III) também atua de maneira significativa na redução do Sulfeto, reduzindo significativamente a absorvância do azul de metileno (Figura 19). Na Tabela 04 estão dispostos os resultados da redução das absorvâncias em porcentagem.

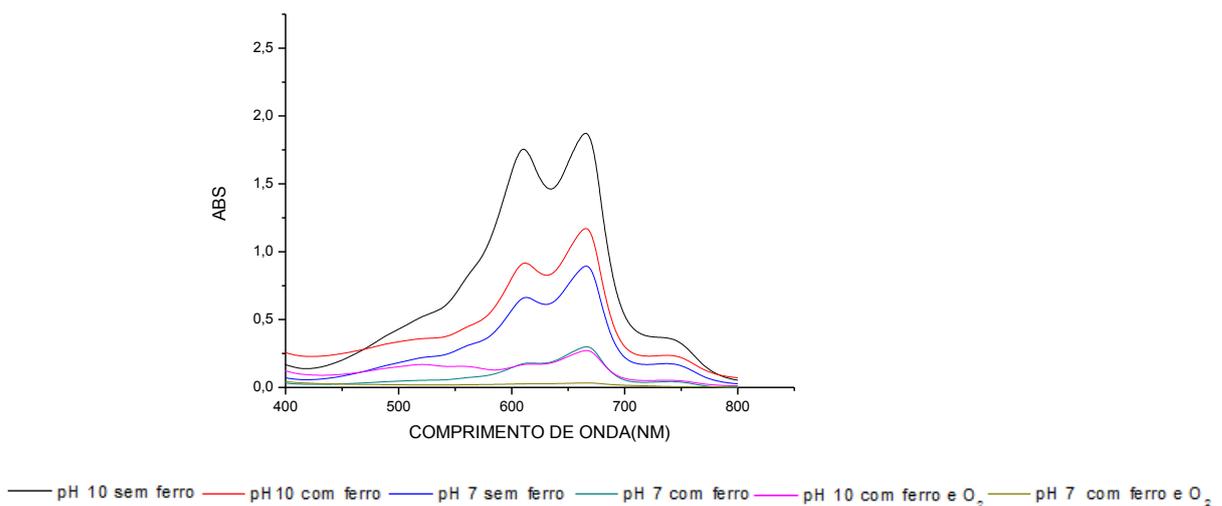


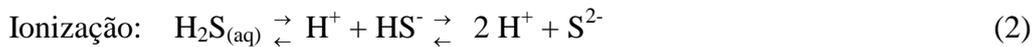
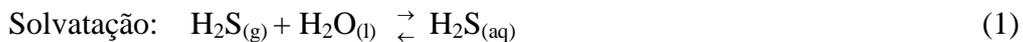
Figura 19 - Absorvâncias do azul de metileno em pH 10 e pH 7. Utilizando solução de $\text{Na}_2\text{S} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e Ferro(III) = $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 4 - Redução do sulfeto em %.

	Abs/pH=7	Abs/pH=10	% de redução pH=7	% de redução pH=10
Solução sem Fe(III)	0,875	1,719		
Solução com Fe(III)	0,269	1,048	69	39
Solução com Fe(III) e O ₂	0,001	0,267	99	84

Baixos custos de capital e energia assim como a ausência de resíduos tóxicos e a conversão direta de H₂S em enxofre (S⁰), são as vantagens do processo utilizando Fe³⁺. Segundo os resultados iniciais, a reação de Sulfeto de Hidrogênio com Nitrato de Ferro (III), remove o Sulfeto de Hidrogênio mediante reação de oxi-redução e, conseqüentemente, a absorção de poluentes de correntes gasosas envolve a remoção do contaminante gasoso por sua oxidação e dissolução em um líquido.

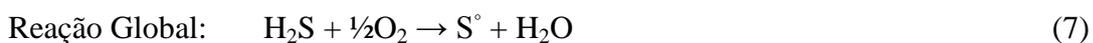
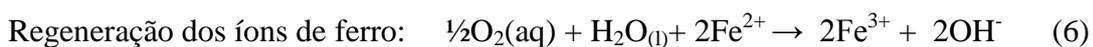
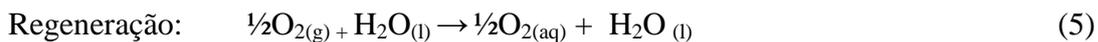
Neste processo, a solução aquosa de Fe³⁺ é usada como absorvente no qual o sulfeto de hidrogênio é absorvido e oxidado a enxofre elementar. Ao mesmo tempo, o Fe³⁺ é reduzido a Fe²⁺ de acordo com as seguintes reações.



Oxidação por íons férricos:



A formação do S⁰ ocorre pela reação de oxi-redução do H₂S oxidado pelo ferro de acordo com a equação (3). Posteriormente, o ferro é oxidado a Fe³⁺ pela reação com o oxigênio do ar, segundo as equações 5, 6 e 7.



No processo de purificação utilizando íons ferro o enxofre gerado é facilmente recuperado por processos de filtração ou decantação (HORIKAWA, et al. 2004).

5.1 RESULTADOS DAS ANALISE EM CAMPO

As análises em campo demonstraram o que já havia sido comprovado em laboratório, ou seja, que a reação de oxi-redução do Fe(III) / Fe(II) é eficiente para remoção do Sulfeto de Hidrogênio de correntes gasosas. A Figura 20 mostra a variação da concentração de sulfeto ao longo dos dias de análise, e estas diferenças são devidas as variações de pressão provocadas pela diferentes temperaturas, pois o biodigestor se encontra a céu aberto e é sensivelmente afetado por qualquer mudança climática. Convertendo a concentração de azul de metileno para H₂S, verifica-se que a concentração do gás H₂S variou entre 314,2 e 774,1 ppm.

A concentração do azul de metileno foi obtida por meio da equação de Beer-Lambert, $Abs = \epsilon \cdot b \cdot c$ na qual Abs= absorbância, ϵ = coeficiente de absorção molar, b= caminho ótico e c= concentração. Utilizou-se volumes iguais de gás e solução geradora de azul de metileno, conseqüentemente a concentração do azul de metileno no líquido é igual a concentração do H₂S no gás em unidades de mol L⁻¹ em seguida transforma-se para g.L⁻¹ e com a densidade do ar transforma-se de litros de ar para gramas de ar e converte para ppm. O coeficiente de absorção molar em 664 nm do azul de metileno é $\epsilon = 95000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (J.CENENS AND R.A. e SCHOONHEYDT, 1988).

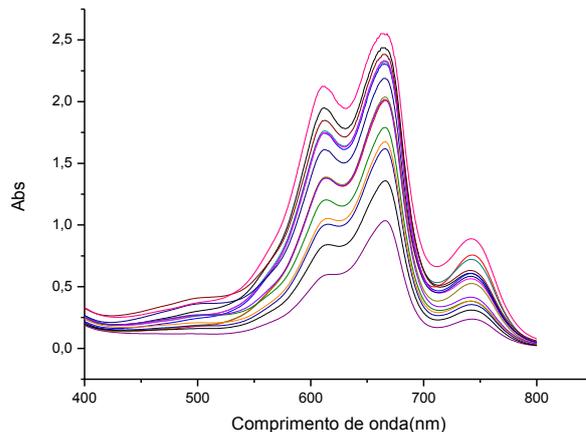
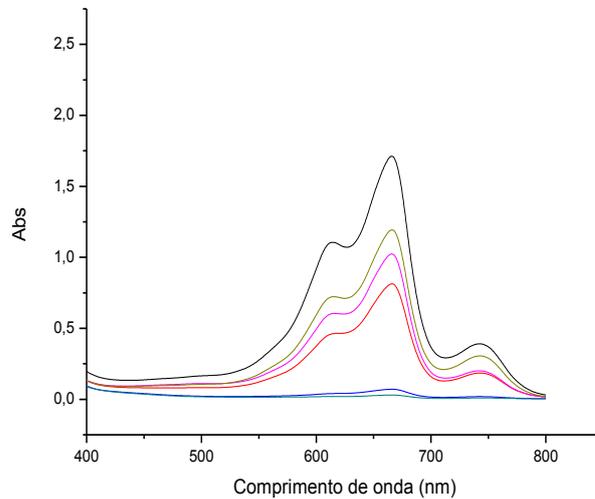


Figura 20 - Variação da concentração de Sulfeto de Hidrogênio ao longo dos dias de análise.

A figura 20 mostra os resultados obtidos utilizando-se solução de Fe(III) em concentração de 0,1 mol L⁻¹ com amostras antes e após o filtro, sendo que após o filtro foi adquirido 5 amostras com intervalos de tempo de 10 minutos. Observa-se que após o filtro a

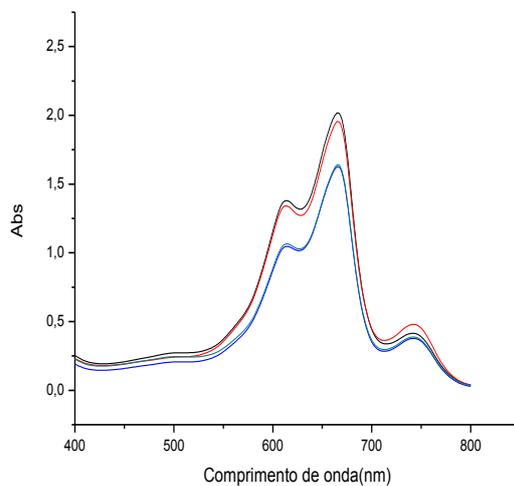
amostra 2 e 3 tem sua absorvâncias reduzidas acentuadamente e em seguida, ocorre um aumento de absorvância indicando (amostras 4 e 5) perda de eficiência do filtro.



— 1 antes do filtro — 1 depois do filtro — 2 depois do filtro — 3 depois do filtro — 4 depois do filtro — 5 depois do filtro

Figura 21 - Espectro de absorção da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe(III) com diferentes tempos de borbulhamento.

A Figura 21 apresenta o espectro de absorção da solução de Fe(III) utilizado no gráfico 23 após ser reativada por borbulhamento de oxigênio (ar). Observa-se que esta solução teve uma redução de 20% quinze minutos após o início da purificação, permanecendo constante durante 30 minutos.



— 1 antes do filtro — 1 depois do filtro — 2 depois do filtro — 3 depois do filtro

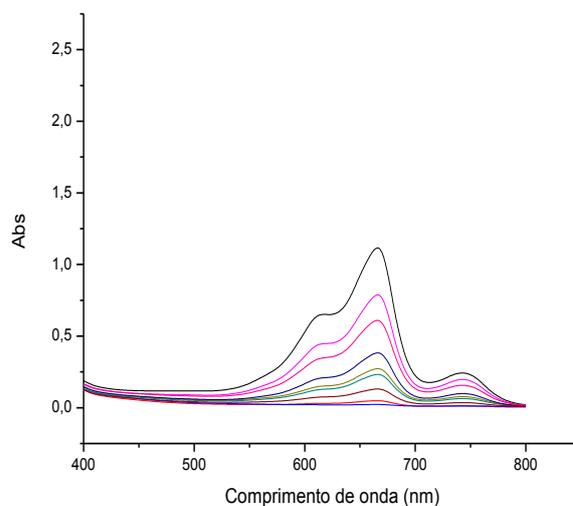
Figura 22 - Espectro de absorção da solução 0,1 mol L⁻¹ de Fe(III) renovada com diferentes tempos de borbulhamento.

Os resultados observados nas Figuras 21 e 22 são resumidos na Tabela 5, na qual se observa a redução de 98% após 90 minutos de borbulamento do biogás no filtro utilizado.

Tabela 5 - Redução do sulfeto em %.

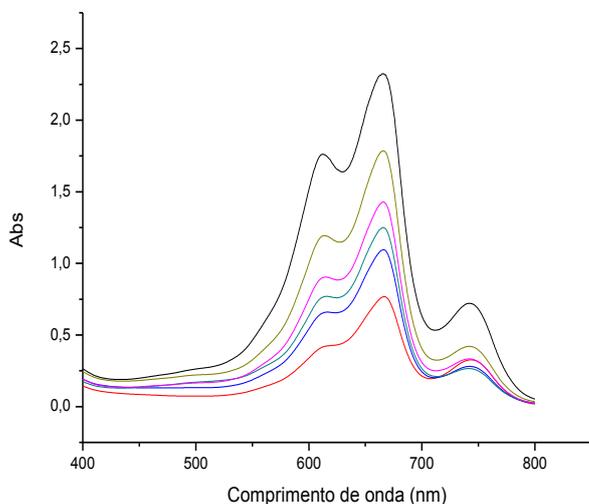
Resultados Solução 0,1 mol/L			Resultados Solução renovada 0,1 mol/L		
Tempo/min	Abs	% de redução	Tempo/min	Abs	% de redução
Antes do filtro	1,710		Antes do filtro	2,033	
30	0,815	52	0	1,961	4
60	0,081	95	15	1,621	20
90	0,027	98	30	1,657	18
120	1,030	40			
150	1,191	30			

No estudo seguinte foram analisados intervalos de 15 minutos entre as coletas do gás (Figura 23), para a solução 0,1 mol L⁻¹ e intervalos de 10 minutos para a solução 0,1 mol L⁻¹ renovada (Figura 24).



— 1 antes do filtro — 1 depois do filtro — 2 depois do filtro — 3 depois do filtro — 4 depois do filtro — 5 depois do filtro
— 6 depois do filtro — 7 depois do filtro — 8 depois do filtro

Figura 23 - Espectro de absorção da solução 0,1 mol L⁻¹ de Fe(III) com diferentes tempos de borbulhamento.



— 1 antes do filtro — 1 depois do filtro — 2 depois do filtro — 3 depois do filtro — 4 depois do filtro — 5 depois do filtro

Figura 24 - Espectro de absorção da solução 0,1 mol L⁻¹ de Fe(III) renovada com diferentes tempos de borbulhamento.

Conforme o observado novamente se pode comprovar a eficiência do filtro para ambas as soluções. Antes do filtro a absorbância foi de 1,128 nm para a solução 0,1 mol L⁻¹ sofrendo uma redução de 98% após passagem pelo filtro. A solução renovada também foi eficiente na redução do sulfeto conforme demonstrado na Tabela 06.

Tabela 6 - Redução do sulfeto em %.

Resultados Solução 0,1 mol L ⁻¹			Resultados Solução renovada 0,1 mol L ⁻¹		
Tempo/min	Abs	% de redução	Tempo/min	Abs	% de redução
Antes do filtro	1,128		Antes do filtro	2,328	
15 min	0,054	95	0	0,770	66
30 min	0,018	98	10	1,101	52
45 min	0,242	78	20	1,263	45
60 min	0,788	30	30	1,433	38
75 min	0,278	75	40	1,800	22
90 min	0,394	65			
105 min	0,134	88			
115 min	0,609	46			

Por meio das análises, pode-se verificar que a eficiência máxima foi por volta de 30 minutos para a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para a solução renovada os tempos 0, 10 e 20 minutos foram mais eficientes na redução.

O estudo com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram realizados mais duas vezes e os resultados são resumidos nas Tabelas 7 e 8. Em ambas as Tabelas verifica-se que houve redução na concentração de H_2S após a purificação e de uma forma geral o filtro atua com uma eficiência máxima entre 20 e 30 minutos de uso contínuo.

Tabela 7 - Redução do sulfeto em %.

Resultados solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$			Resultados solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ renovada		
Tempo/min	Abs	% de redução	Tempo/min	Abs	% de redução
Antes do filtro	2,194		Antes do filtro	2,561	
15	1,334	39	0	1,281	50
30	1,442	34	10	1,872	26
45	1,612	26	20	2,069	19
60	1,710	22	30	1,710	33
75	1,961	10			

Tabela 8 - Redução do sulfeto em %.

Resultados Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$			Resultados Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ renovada		
Tempo/min	Abs	% de redução	Tempo/min	Abs	% de redução
Antes do filtro	2,194		Antes do filtro	2,194	
15	1,460	33	10	1,594	27
30	1,621	26	20	1,916	12
			30	1,760	19
			40	1,567	28

Os estudos foram repetidos utilizando-se solução com concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em intervalos de 15 minutos (figura 25) e solução renovada $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (figura 26). Em intervalos de tempos de 10 minutos observa-se a redução do sulfeto conforme resultados expostos na Tabela 09. Segundo estes resultados, o aumento da concentração favoreceu o aumento do

tempo em que a solução atua como agente purificador, reduzindo a concentração de H_2S ao redor de 45% por cerca de 75 minutos.

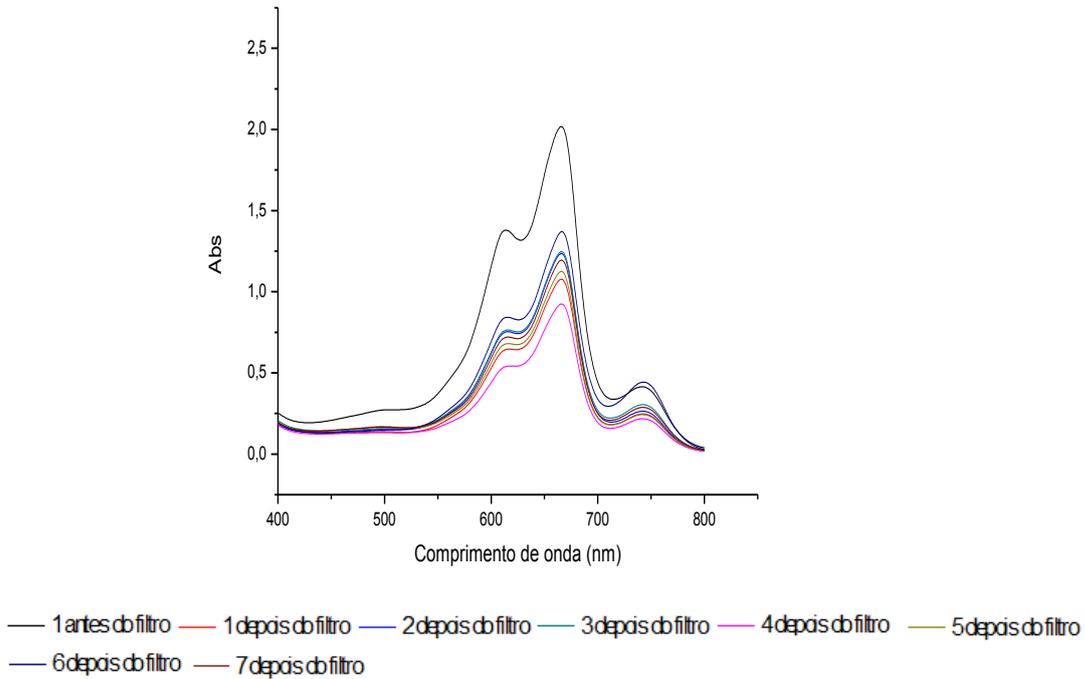


Figura 25 - Espectro de absorção da solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe(III) com diferentes tempos de borbulhamento.

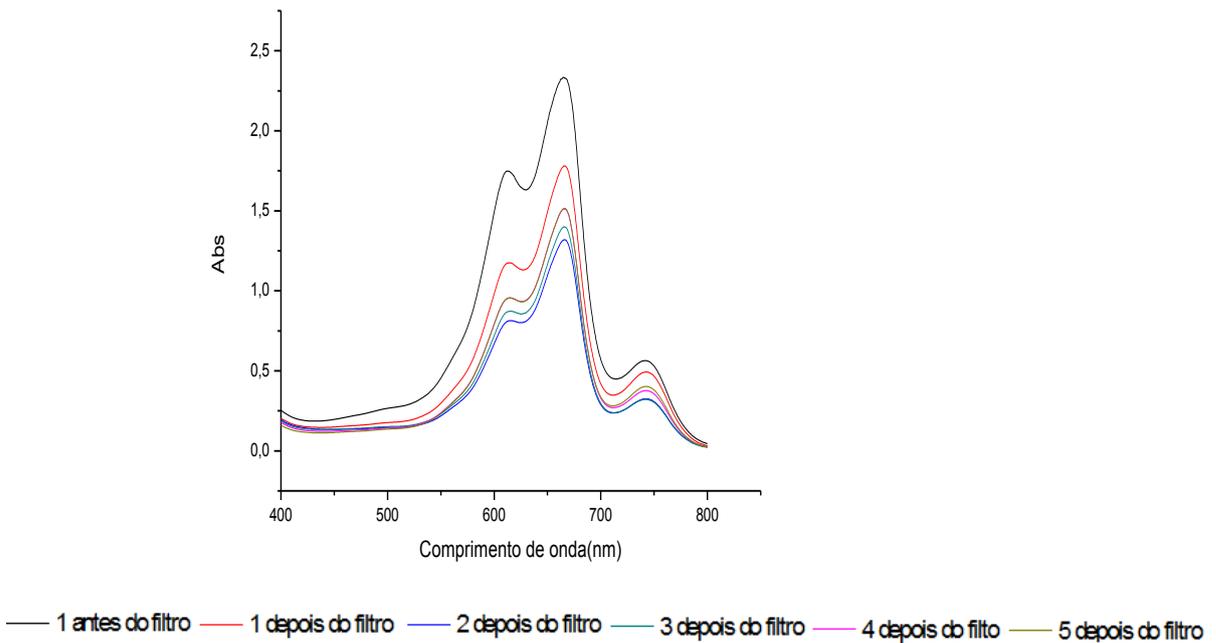
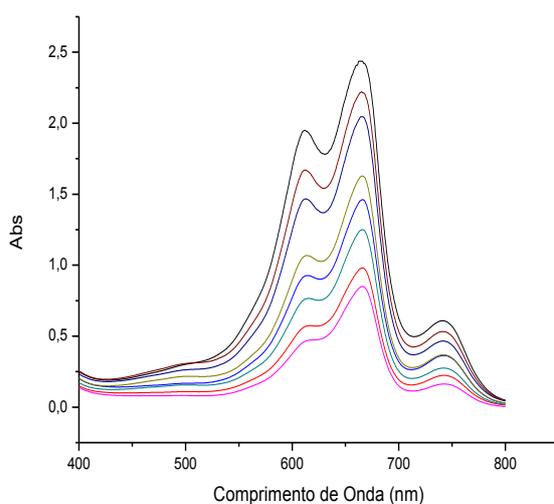


Figura 26 - Espectro de absorção da solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe(III) renovada com diferentes tempos de borbulhamento.

Tabela 9 - Redução do sulfeto em %.

Resultados Solução 0,2 mol L ⁻¹			Resultados Solução 0,2 mol L ⁻¹ renovada		
Tempo/min	Abs	% de redução	Tempo/min	Abs	% de redução
Antes do filtro	2,033		Antes do filtro	2,346	
15	1,084	46	0	1,791	23
30	1,245	38	10	1,325	43
45	1,263	37	20	1,406	40
60	0,922	54	30	1,522	35
75	1,128	44	40	1,522	35
90	1,379	32			
105	1,200	40			

Repetiu-se novamente o estudo utilizando a solução de concentração 0,2 mol L⁻¹ e solução renovada 0,2 mol L⁻¹ os resultados estão dispostos nas figuras 27 e 28 e Tabela 10. Novamente os resultados foram os esperados comprovando a redução do sulfeto após passagem pelas soluções.



— 1 antes do filtro — 1 depois do filtro — 2 depois do filtro — 3 depois do filtro — 4 depois do filtro
 — 5 depois do filtro — 6 depois do filtro — 7 depois do filtro.

Figura 27 - Espectro de absorção da solução 0,2 mol L⁻¹ de Fe(III) com diferentes tempos de borbulhamento.

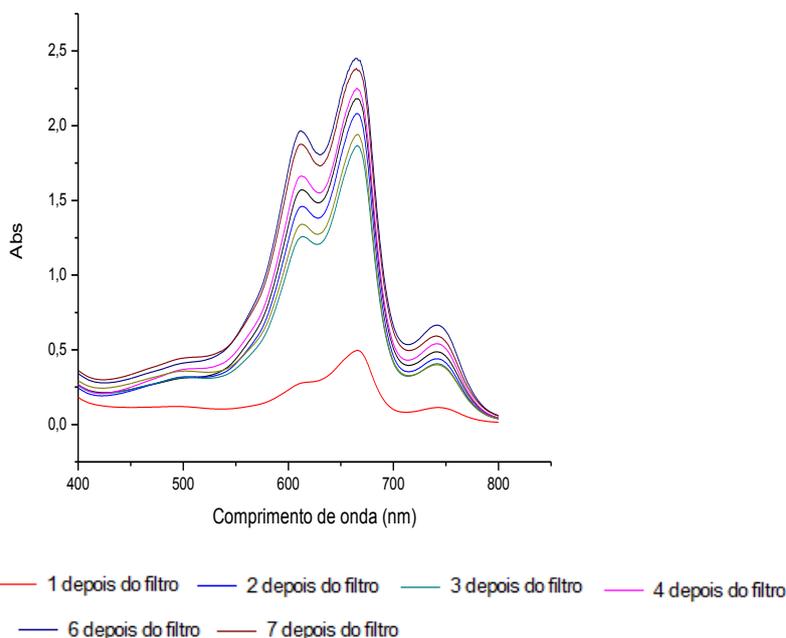


Figura 28 - Espectro de absorção da solução 0,2 mol L⁻¹ de Fe(III) renovada com diferentes tempos de borbulhamento.

Tabela 10- Redução do sulfeto em %

Resultados Solução 0,2 mol L ⁻¹			Resultados Solução 0,2 mol L ⁻¹ renovada		
Tempo/min	Abs	% de redução	Tempo/min	Abs	% de redução
Antes do filtro	2,445		Antes do filtro	2,185	
0	0,994	59	0	0,501	77
10	1,469	39	10	2,100	4
20	1,263	48	20	1,881	13
30	0,869	64	30	2,257	saturada
40	1,639	32	40	1,952	10
50	2,051	16	50	2,463	saturada
60	2,230	9	60	2,382	saturada

De uma forma geral, a solução renovada possui uma eficiência de purificação menor que a observada para solução inicial, provavelmente devido a uma renovação parcial do íon ferro ou de reações paralelas que impedem a recuperação do íon ferro.

Após realizados os testes em campo analisou-se a soluções renovadas e observou-se que as soluções iniciais possuíam uma coloração amarelo castanha característico de íon ferro e após o uso na purificação do gás, foi observado que a coloração sofreu alteração tendendo para um amarelo limão (Figura 29) e a existência de um corpo de fundo constituído de um sólido branco amarelado.

A existência de Fe(II) nas amostras após a filtração do biogás pode ser comprovada pela reação do cianeto com Fe(II) e estes com Fe(III) formando o azul da prússia um dos primeiros corantes artificiais usados pelo homem e que possuem um máximo de absorção ao redor de 700 nm (TOSTA, 2008). Na Figura 30 observa-se os dois primeiros balões volumétricos com solução de íon Fe(III) sem Fe(II) que não reagem com o cianeto preservando sua coloração amarelo castanha e nos dois últimos a coloração azul e esverdeada indicando a presença de Fe(II) em solução e desenvolvendo uma coloração azul, sendo que as soluções destes dois últimos balões foram utilizadas para purificar o biogás.



Figura 29 - Amostras obtidas da solução de Fe(III) antes e após o uso na purificação do biogás.



Figura 30 - Amostras da solução sem uso na purificação (dois primeiros frascos) e após uso na purificação (dois últimos frascos) ambas tratadas com cianeto.

A presença de Fe(II) foi confirmada pelo gráfico das absorvâncias por meio das bandas de absorção em 600 a 850 nm das amostras conforme Figura 31, na qual o espectro com máximo ao redor de 700 nm é característico do azul da Prússia.

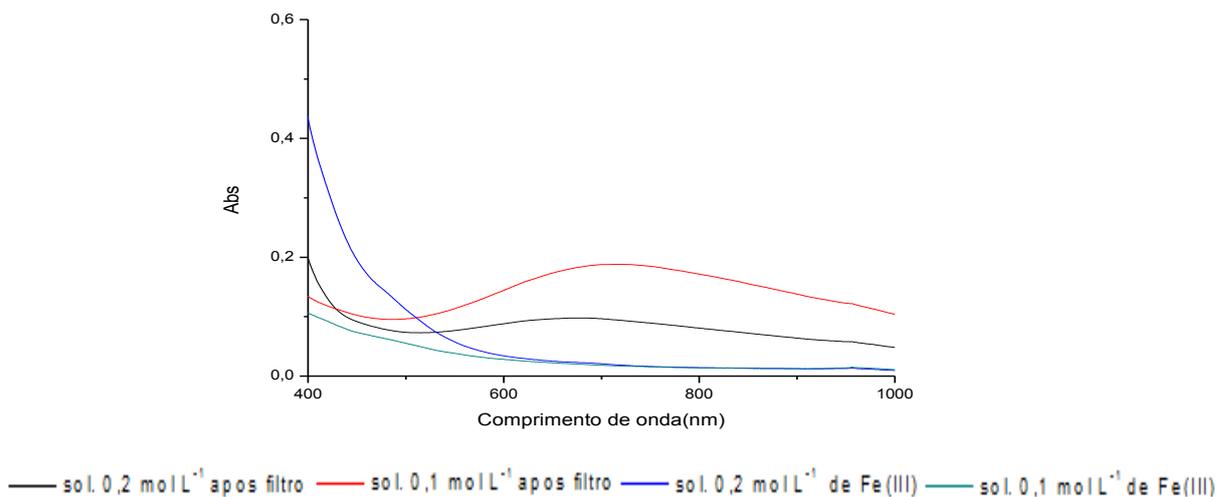
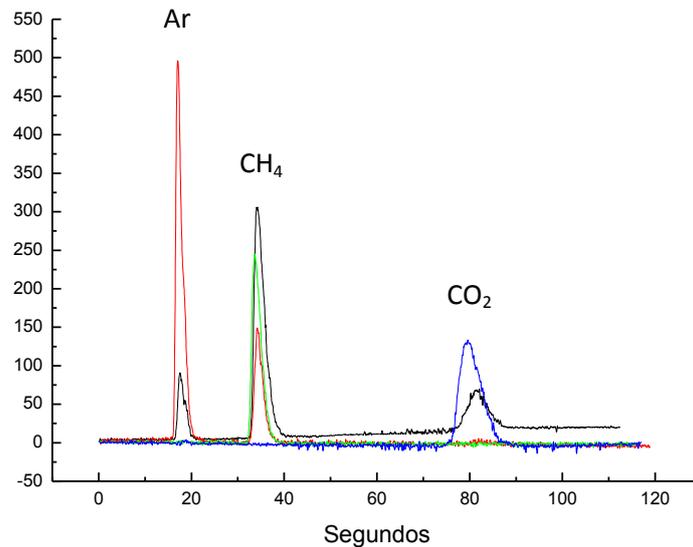


Figura 31 - Espectro de absorção das soluções utilizadas e não utilizadas no processo de purificação.

Por meio da cromatografia a gás (figura 32) podemos verificar a composição, do biogás, referentes aos gases metano e CO₂ presentes na amostra antes (preto) e após

(vermelho) a passagem pelo filtro. A composição é determinada por comparação de um volume conhecido dos padrões de metano (verde) com tempo de retenção ao redor de 38 segundos e CO₂ (azul) com tempo de retenção ao redor de 80 segundos.



— Sem purificar — Purificado — Metano — CO₂

Figura 32 - Cromatogramas do biogás sem e com purificação e dos padrões metano e CO₂.

Pode-se verificar que, além de reduzir o Sulfeto de Hidrogênio o filtro também é eficiente na redução de CO₂ da amostra e antes de purificar a porcentagem de metano foi de 74,1% e 18,8% de CO₂. Após a purificação, não foi observado o pico correspondente ao CO₂ indicando que este também foi adsorvido pelo filtro. A adsorção do CO₂ pode ser responsável pelo surgimento do precipitado branco e redução do efeito redutor na concentração de H₂S do biogás.

Comparação dos sistemas: Limalha de ferro x Filtro líquido

Na região Oeste do Paraná os filtros utilizados em biodigestores para retirada do sulfeto de hidrogênio são em sua maioria de limalha de ferro, sendo que este é de fácil instalação. Porém esta limalha deve ser gradualmente substituída, e uma vez saturada além do mau cheiro deve-se tomar cuidado na hora de sua substituição, pois ao entrar em contato com o oxigênio(ar) e algum vestígio de biogás esta reage violentamente liberando gás e podendo ate mesmo entrar em combustão.

Neste sentido o filtro líquido trás vantagens além do fácil manuseio tem como reagente uma solução aquosa de ferro o que diminui não somente o mau cheiro, mas também os riscos durante seu manuseio, sem perigo de liberação de gases tóxicos e de aquecimento no sistema, além desta solução poder ser regenerada pela adição de Oxigênio (ar) e reutilizada. O enxofre produzido durante a reação pode ser recuperado por filtração ou decantação e ser aproveitado como adubo para as plantações sem causar nenhum dano ambiental. Outra vantagem do filtro líquido é a remoção simultânea de CO₂ que é outro grande problema do biogás e na maioria das vezes é necessário um filtro específico para a remoção deste poluente.

Fatores que podem influenciam no sistema

A redução do Sulfeto de Hidrogênio em campo apresentou resultados positivos embora não tão eficiente quanto a solução analisada em escala laboratorial e o aumento da concentração da solução de ferro(III) de 0,1 mol L⁻¹ para 0,2 mol L⁻¹ não aumentou o poder redutivo da solução conforme esperado, mas sim aumentou o tempo de vida útil do filtro.

Para que se possa obter melhores resultados em campo deve-se considerar uma otimização na elaboração do filtro, visto que com a solução em laboratório obteve-se os resultados esperados com redução de 100% para as amostras em pH 7.

Os fatores em campo que devem ser considerados são as reações paralelas que podem ocorrer, pois no biodigestor a uma mistura de vários gases em condições variáveis. Assim como as flutuações de temperatura que influenciam de maneira direta na estabilidade do sistema. Segundo Chernicharo (1997, apud Mercado, 2010), os microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica e formação do biogás não possuem meios para controlar sua temperatura interna, sendo então sua evolução determinada pela temperatura ambiente externa. Sendo que a atividade metanogênica é mais intensa aos 35°C (MERCADO, 2010).

Na elaboração do filtro deve-se atender para a altura da coluna de líquido e o diâmetro dos furos do borbulhador para que se obtenham bolhas pequenas e de tamanhos constante, para que garantir uma melhor dissolução do gás na solução filtrante aumentando dessa forma a área de contato entre as moléculas para uma maior eficiência da reação química. Outro ponto importante é a tensão superficial do líquido que deve ser rompida facilmente pela passagem do gás. Realizar as análises em uma propriedade que possua um motor gerador que garanta uma vazão do gás e pressão constantes.

Construir um piloto com dois filtros para não interromper a remoção de Sulfeto de Hidrogênio no biogás, ou seja, trabalhar de uma forma paralela, uma coluna removendo e a outra regenerando. Fazer as montagens destes filtros com equipamentos que impeçam vazamentos a fim de evitar perdas e que possam garantir a pureza do biogás.

Realizar testes que atinjam a saturação completa do filtro de ferro para saber qual o tempo de vida útil da solução, ou seja, quantas vezes o filtro pode ser regenerado para sua reutilização na remoção do Sulfeto de Hidrogênio.

Efetuar uma análise de custos, para determinar o valor do investimento para se realizar a remoção de Sulfeto de Hidrogênio por este método.

6 CONCLUSÃO

A utilização das soluções redutoras de nitrato de ferro (III) mostraram-se eficientes na remoção do Sulfeto de Hidrogênio das soluções testadas em laboratório, tanto em pH 7 como em pH 10 apresentando uma redução de sulfeto para enxofre, mesmo após o borbulhamento de oxigênio (ar) nas amostras.

As soluções redutoras de nitrato de ferro (III) testadas em campo também se mostraram eficientes na remoção do Sulfeto de Hidrogênio, chegando ao máximo de remoção de 98% para a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, para a solução de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a remoção foi de 64% e após o esgotamento da solução e borbulhamento de oxigênio(ar) estas foram reutilizadas e observou-se que estas tiveram seu poder redutor restabelecido chegando a um máximo de 66% para as soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 77% para as soluções $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

A menor eficiência da solução renovada frente à solução inicial pode ser devido a uma renovação parcial do íon ferro ou de reações paralelas que impedem a recuperação do íon ferro, sendo que estas não ocorriam em escala laboratorial.

As análises das soluções após serem utilizadas no filtro foram submetidas aos testes colorimétricos e estes indicaram presença de Fe (II) em solução sendo mais um indicativo do funcionamento do filtro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANP. **A Guide to Brazil's Oil and Oil Derivatives Compliance Requirements.** Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2002/julho/panp%20104%20-%202002.xml>

ATKINS, P. **Físico-Química.** 8. ed. v.1. LTC. Rio de Janeiro, 2008.

CARNEIRO, M. E. **Classificação de lâminas de madeira de *pinus spp* por espectroscopia óptica.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba. Pg. 15, 2008.

CERVI, R. G; ESPERANCINI, M. S. T; BUENO, O. C; **Viabilidade econômica da utilização do biogás produzido em granja suínica para geração de energia elétrica.** v.30. no.5. Engenharia Agrícola, 2010.

COSTIGAN M. G.; **Hydrogen sulfide: UK occupational exposure limits.** Occup Environ Med. 2003; 60:308–312

CHERNICHARO, C. A. de L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, Reatores Anaeróbios,** 1997. IN: MERCADO, A. G.; **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro.** Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Pg. 36, 2010.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A.; **BIOGAS from Waste and Renewable Resources.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 340-341, 2008.

FILHO, J. A. C. **Biogás, Independência energética do Pantanal Mato Grossense.** Circular técnica, n. 9, 1981.

GADRE, R. V.; Removal of hydrogen sulfide from biogas by chemoautotrophic fixed-film bioreactor. **Biotechnology and Bioengineering,** v. 34, p. 410 – 414, 1989.

GRAHAM, D.; **Characterization of physical adsorption systems. III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons.** Journal Physical Chemistry, v.59, p.596 – 900, 1955.

GLORIA, R. M. **Estudos dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de Sulfeto de Hidrogênio em reatores UASB tratamento esgoto doméstico.** Dissertação. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. Pg. 21, 2009.

HAMELIN, L.; WESNAES, M.; WENZEL, H.; PETERSEN, B. M. **Environmental Consequences of Future Biogas Technologies Based on Separated Slurry.** Institute of Chemical Engineering, Biotechnology and Environmental Technology, Faculty of Engineering, University of Southern Denmark, Campusvej 55, 5230 Odense M., Denmark, 2011.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5.ed. LTC. Rio de Janeiro, 2001.

HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENEZ, M. L.; COSTA, C. M. M.; SILVA, M. G. C. Chemical Absorption of H₂S for Biogas Purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v.21, n.03, 2004.

J. CENENS AND R. A. SCHOONHEYDT, **Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and Barasym in aqueous suspension**. Clays and Clay Minerals, V. 36, n.3, 214-224, 1988.

LARSON, E. D.; **Technology For Electricity And Fuels From Biomass**. Center for Energy and Environmental Studies, School of Engineering and Applied Science, Princeton University, Princeton, New Jersey, 08544, 1993.

MATIAS, A. E. B. **Desenvolvimento e caracterização de sensores quimicamente modificados para análise de sulfeto**. Dissertação. Universidade Federal de Goiás. Goiânia, Pg. 37, 2010.

MEINER, F. B.; VIOLA, E. D. M. **O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente**. II simpósio de excelência em gestão e tecnologia 2005. Disponível em: <<http://www.aedb.br/seget> acesso em 21/10/2010. Acesso em 21/05/2011.

MERCADO, A. G.; **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Pg. 36, 2010.

BRASIL N-1802, Petrobras; Rev. a Dez. 1993. Determinação de sulfeto. Disponível em: <<http://dc148.4shared.com/doc/GkXjbt0U/preview.html>

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

PINHEIRO P, C. C. **Sistemas térmicos**. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Apostila didática. 1999.

PRATI, L. **Geração de energia elétrica a partir do biogás gerado por biodigestores**. Monografia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Pg. 20, 2010.

PRICE, E. C.; CHEREMISINOFF, P.N. **Biogas: production and utilization**, New York: Ann Arbor Science, 1981.

REIS, F. A.; SERRANO, L.; CAPORALIN, C. B.; PASTRE, I. A.; **Estudo espectrofotométrico do corante azul de metileno em argilas modificadas**. Campus de São José do Rio Preto, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Química Ambiental.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a Química Ambiental**. Porto Alegre, Bookman, 2004.

ROSE, A. W.; HAWKES, H. E.; WEBB, J. S. **Geochemistry in mineral exploration**, 2nd. Ed. Londres: Academic press, 1979.

SALOMON, K. R. **Avaliação Técnico-Econômica e ambiental da utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. Pg, 38-39, 2007.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineer**. In: McGroww-Hill series in water resources and environmental engineering, 3 Ed. Singapura, 1978.

SILVA, C. A. B. V. **Limpeza e Purificação de Biogás**. Dissertação. Departamento de Engenharias da Escola de Ciências e Tecnologia. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Pg, 70-75, 2009.

SILVEIRA, V. R. **Estudo do desempenho de resinas poliméricas para remoção de H₂S do gás natural**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed., Porto Alegre, Bookman, 2002.

TOSTA, L. M; **Comportamento eletrocromico de filmes de azul da Prússia em carbonato de propileno**. Dissertação. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. Pg. 9, 2008.

WAINWRIGHT, M.; GIDDENS, R. M.; **Phenolhiazinum photosensitisers: choices in synthesis and application, Dyes and Pigments**. Elsevier, v.57, n.3, p. 245-257, 2003.

WELLINGER A, LINDEBERG A. ; **“Biogás upgrading and utilization”**. Task 24: energy from biological conversion of organic wastes, pg. 17, 1999.