

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA NA
AGRICULTURA - PPGEA

RAFAELLY SIMIONATTO PINHEIRO

**REMOÇÃO DE SULFETO EM BIOGÁS UTILIZANDO NANOPARTICULAS
DE ÓXIDO DE FERRO**

CASCADEL - PARANÁ - BRASIL

MAIO - 2018

RAFAELLY SIMIONATTO PINHEIRO

**REMOÇÃO DE SULFETO EM BIOGÁS UTILIZANDO NANOPARTICULAS
DE ÓXIDO DE FERRO**

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

Professor Orientador: Dr. Reinaldo Aparecido
Bariccatti.

Professor Co-orientador: Dr. Samuel Nelson Melegari
De Souza e Cleber Antonio Lindino.

CASCADEL
PARANÁ - BRASIL
MAIO – 2018

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Pinheiro, Rafaelly S
REMOÇÃO DE SULFETO EM BIOGÁS UTILIZANDO
NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE FERRO / Rafaelly S
Pinheiro; orientador(a), Reinaldo Aparecido
Bariccati; coorientador(a), Samuel Nelson
Melegari, coorientador(a)II, Cleber Antonio
Lindino, 2018.
63 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do
Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de
Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Energia na
AgriculturaEnsino de Ciências e Matemática, 2018.

1. Biogás. 2. Purificação. 3. Nanopartículas. I.
Bariccati, Reinaldo Aparecido. II. Melegari,
Samuel Nelson. III. Lindino, Cleber Antonio. IV.
Título.

RAFAELLY SIMIONATTO PINHEIRO

**"REMOÇÃO DE SULFETO EM BIOGÁS UTILIZANDO
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO"**

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



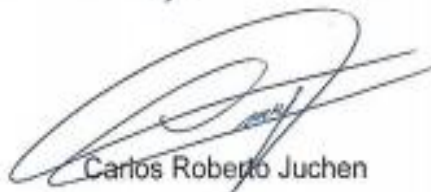
Orientador(a) Reinaldo Aparecido Bariccatti

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



Douglas Cardoso Dragunski

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



Carlos Roberto Juchen

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus de Toledo (UTFPR)

Cascavel, 27 de março de 2018

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus, acima de tudo, por ter me conduzido com sabedoria e tranquilidade para atingir meu objetivo de título como mestre.

A minha família que me incentivou.

Ao meu pai que é sempre inspiração para buscar crescimento na área acadêmica.

Ao Dog, meu filho de quatro patas, que me deu apoio nos dias difíceis.

Ao Professor Dr. Reinaldo Aparecido Bariccati, por me ajudar nessa etapa, e poder compartilhar comigo todo o conhecimento.

A CAPES pelo incentivo financeiro concedido por intermédio de bolsa de estudo.

Enfim a todos os que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização desse sonho que é a obtenção do título de mestre.

Muito Obrigada!

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS.....	16
FIGURA 2: TRANSFORMAÇÃO DE ESPÉCIES DE ENXOFRE NA TROPOSFERA.....	19
FIGURA 3: CICLO DO ENXOFRE.....	20
FIGURA 4: CORRELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO, TEMPO DE EXPOSIÇÃO E EFEITOS NOS SERES HUMANOS.....	22
FIGURA 5: EFEITO DO PH NO EQUILIBRIO DO SULFETO.....	24
FIGURA 6: QUEIMADOR DE BIOGÁS.....	26
FIGURA 7: OFERTA INTERNA DE ENERGIA ELÉTRICA POR FONTES DE GERAÇÃO.....	28
FIGURA 8: FAIXA VISIVEL E ULTRA VIOLETA.....	31
FIGURA 9: ESPECTROSCOPIA UMA VISÃO DO SISTEMA.....	31
FIGURA 10: FÓRMULA ESTRUTURAL DO CORANTE AZUL DE METILENO E FÓRMULA ESPACIAL DO CORANTE.....	32
FIGURA 11: ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO UV-VIS DO AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO.....	33
FIGURA 12: ESPECTROFOTÔMETRO UV-VISIVEL SHIMADZU MODELO 1601 PC.....	35
FIGURA 13: RAIO-X DESKTOP POWDER DIFFRACTOMETER BRUKER «D2 Phaser».....	36
FIGURA 14: ANALISADOR DE FISSORÇÃO MODELO ASAP – 2020.....	36

FIGURA 15: AMOSTRAS DE SOLUÇÃO DE SULFETO DE SÓDIO APÓS A REALIZAÇÃO DO TESTE ALFAKIT.....	38
FIGURA 16: RAIO-X ÓXIDO DE FERRO, INÍCIO DE LEITURA EM 15° FINAL EM 80°, TEMPO DE LEITURA 19,2s.....	40
FIGURA 17: RAIO-X ÓXIDO DE FERRO, TAMANHO DA PARTÍCULA 500NM.....	41
FIGURA 18: MICROGRAFIAS DO ÓXIDO DE FERRO II UTILIZANDO ESCALA 5 μ m.....	42
FIGURA 19: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ÓXIDO DE FERRO II ANALISADO EM ESCALA DE 1 μ m.....	43
FIGURA 20: GRÁFICO COM O ESPECTRO DE ABSORÇÃO SEM A NANOPARTÍCULA E SUAS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES, 5 é 35 x10 ⁻⁶ mol/L, 6 é 50x10 ⁻⁶ mol/L, 7 CORRESPONDE À 65x10 ⁻⁶ mol/L, 8 à 75x10 ⁻⁶ mol/L, 9 à 85x10 ⁻⁶ mol/L, 10 CORRESPONDE À 1,0x10 ⁻⁴ mol/L, 11 a 2,0x10 ⁻⁴ mol/L, 12 a 3,0x10 ⁻⁴ mol/L, 13 a 5,0x10 ⁻⁴ mol/L E A ÚLTIMA REFERÊNCIA QUE É 14 CORRESPONDE À 1,0x10 ⁻³ mol/L DE SOLUÇÃO DE SULFETO.....	44
FIGURA 21: GRÁFICO COM A ALTERAÇÃO ESPECTRAL NA AUSÊNCIA (1) E PRESENÇA DE ÓXIDO DE FERRO (2, 3 e 4) COM TEMPO DE ADSORÇÃO DE 5 EM 5 MINUTOS.....	46
FIGURA 22: ESPECTRO DA SOLUÇÃO AZUL DE METILENO FORMADO COM AS CONCENTRAÇÕES RELATIVAS AO NÚMERO 3 DO GRÁFICO 3 é de 35x10 ⁻⁶ mol/L, 6 = 50x10 ⁻⁶ mol/L, 7 = 65x10 ⁻⁶ mol/L, 8 = 75x10 ⁻⁶ mol/L, 9 = 85x10 ⁻⁶ mol/L, 10 = 1,0x10 ⁻⁴ , 11 = 2,0x10 ⁻⁴ mol/L, 12 = 3,0x10 ⁻⁴ mol/L, 13 = 5,0x10 ⁻⁴ mol/L, 14 = 1,0x10 ⁻³ mol/L.....	47
FIGURA 23: BRANCO DA ANÁLISE DE ADSORÇÃO ONDE 5 É A SOLUÇÃO MENOS CONCENTRADA E 14 A MAIS CONCENTRADA, SEM SER ADICIONADO A NANOPARTÍCULA, UTILIZANDO O MÉTODO DO TESTE DO AZUL DE METILENO.....	48

FIGURA 24: ADSORÇÃO QUÍMICA APÓS ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	49
FIGURA 25: ANÁLISE DE ADSORÇÃO ONDE 5 É A SOLUÇÃO MENOS CONCENTRADA 14 A MAIS CONCENTRADA, ADICIONANDO A NANOPARTÍCULA, POR MEIO DO TESTE DO AZUL DE METILENO.....	50
FIGURA 26: GRÁFICO DE ABSORBÂNCIA EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO, PARA DETERMINAÇÃO DA EQUAÇÃO DA RETA.....	51
FIGURA 27: GRÁFICO COM A QUANTIDADE ADSORVIDA POR GRAMA DE ADSORVENTE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE EQUILIBRÍO DO ADSORVATO.....	53
FIGURA 28: GRÁFICO COM OS VALORES EXPERIMENTAIS AJUSTADOS AO MODELO DE FREUNDLICH, Q _e EM g.g ⁻¹ e C _e EM g.L ⁻¹	54
FIGURA 29: GRÁFICO COM OS VALORES EXPERIMENTAIS AJUSTADOS AO MODELO DE TEMKIN, Q _e EM g.g ⁻¹ e C _e EM g.L ⁻¹	56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: TABELA DE VARIAÇÃO DE ABSORBÂNCIA ONDE A INICIAL É SEM A ADIÇÃO DA NANOPARTÍCULA E FINAL APÓS A ADIÇÃO DA NANOPARTÍCULA.....	50
TABELA 2: TABELA QUE RELACIONA A CONCENTRAÇÃO, CONCENTRAÇÃO ABSORVIDA DE SULFETO, NÚMERO DE MOLS ADSORVIDOS, MASSA DE SULFETO ADSORVIDO E MASSA DE NANO PARTICULA ADSORVIDA.....	52
TABELA 3: RELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM A MASSA DE NANO PARTÍCULA UTILIZADA.....	53

PINHEIRO, RAFAELLY SIMIONATTO. MSC., UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ, OUTUBRO DE 2017. **REMOÇÃO DE SULFETO EM BIOGÁS UTILIZANDO NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE FERRO.** PROF. ORIENTADOR: DR. REINALDO APARECIDO BARICCATTI. CO-ORIENTADOR: PROF. DR. SAMUEL NELSON MELEGARI DE SOUZA e CLEBER ANTONIO LINDINO.

RESUMO

O biogás é uma mistura gasosa, que é resultante de uma degradação anaeróbia de matéria orgânica depositada em biodigestores, o qual possui traços de sulfeto em sua composição. O sulfeto por sua vez é responsável pela corrosão no sistema de purificação do biogás. Para verificar o grau de purificação do biogás em relação ao sulfeto, foi realizado análises de caracterização da nanopartícula de óxido de ferro, o qual foi o nosso adsorvente, cinética de reação, onde verificou que o tempo para a reação ocorrer é de aproximadamente 10 minutos e para finalizar o estudo foi realizado a adsorção química, onde fez-se uma curva com fins de comparação, também denominada o branco da análise e com a adição de nanopartículas.

Escolheu trabalhar em uma faixa em torno de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L. Essa concentração é a média geral encontrada em biodigestores. A caracterização da nanopartícula mostrou resultados em torno de 50 nm para o tamanho da partícula, e a purificação da solução por meio de adsorção utilizando nanopartículas de óxido de ferro é considerada possível. Os valores obtidos nesse trabalho indicam que 1 grama do adsorvente purifica no mínimo 1,15L de biogás.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás, Purificação, Nanopartículas.

PINHEIRO, Rafaelly Simionatto, MSc., Western Paraná State University, October 2017. SULFIDE REMOVAL IN BIOGAS USING IRON OXIDE NANOPARTICLES. Adviser: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti. Co-Adviser: Prof Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza e Cleber Antonio Lindino.

ABSTRACT

Biogas is a gas mixture, which is the result of anaerobic degradation of organic matter deposited in biodigesters, which has traces of sulfide in its composition. Sulfide in turn is responsible for corrosion in the biogas purification system. To verify the degree of purification of the biogas in relation to the sulfide, characterization analyzes of the iron oxide nanoparticle were carried out, which was our adsorbent, reaction kinetics, where it was verified that the time for the reaction to occur is approximately 10 minutes and to finish the study was carried out the chemical adsorption, where a curve was made for comparison purposes, also called the blank of the analysis and with the addition of nanoparticles.

You chose to work in a range around 1.0×10^{-4} mol / L. This concentration is the general average found in biodigesters. The characterization of the nanoparticle showed results around 50 nm for particle size, and purification of the solution by adsorption using nano iron oxide particles is considered possible. The values obtained in this work indicate that 1 gram of the adsorbent purifies at least 1.15L of biogas.

KEYWORDS: Biogas, Purification, Nanoparticles.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 BIOGÁS	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	18
3. REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 SULFETO: UMA PEQUENA ABORDAGEM.....	19
3.2 SULFETO DE HIDROGÊNIO E SUA TOXICIDADE.....	20
3.3 SINTOMAS DECORRENTES DA INTOXICAÇÃO DE SULFETO.....	21
3.4 CARACTERÍSTICAS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO.....	22
3.5 REAÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO EM DIFERENTES PHS E A SOLUBILIDADE EM LÍQUIDOS.....	23
3.6 PROBLEMAS CAUSADOS PELO SULFETO DE HIDROGÊNIO.....	25
3.7 FILTROS PARA A PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS.....	26
3.8 BIOMASSA.....	27
3.9 NANOTECNOLOGIA.....	29
3.10 NANOPARTICULAS METÁLICAS.....	29
3.11 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL...	30
3.12 AZUL DE METILENO.....	32
3.13 ÓXIDO DE FERRO.....	33
4. METODOLOGIA.....	35
4.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO.....	35
4.2 MATERIAIS UTILIZADOS.....	35
4.2.1 Materiais e Vidrarias.....	35
4.2.2 Equipamentos.....	35

4.3 MÉTODOS.....	37
4.3.1 Preparo das soluções analisadas.....	37
4.3.1.1 <i>Preparo da Solução de Sulfeto de Sódio de concentração 1×10^{-3} mol.L⁻¹</i>	37
4.3.2 Procedimento do teste Alfakit.....	37
4.3.3 Cinética Química de determinação de tempo de reação.....	38
4.3.4 Adsorção química da nanopartícula.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 Caracterização da nanopartícula de Óxido de Ferro.....	40
5.2 Levantamento da Curva Padrão.....	43
5.3 Cinética da Reação.....	45
5.4 Adsorção Química.....	46
6. CONCLUSÃO.....	57
REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.....	58

1. INTRODUÇÃO

Devido ao fato do aquecimento global ter sido acarretado pelo efeito estufa, e que provoca inúmeras alterações em nosso ecossistema, o dióxido de carbono é o principal causador do mesmo pois deriva da queima dos combustíveis fósseis e, portanto, devido esse cenário tem visto uma necessidade em começar a procurar novas fontes de energia as quais agredam menos o meio ambiente, como os biocombustíveis (ABRAMOVAY,2009).

No Brasil, a opção mais utilizada de biocombustível é o etanol, que é obtido por meio da cana-de-açúcar. É um biocombustível utilizado para alimentar utilitários, onde o seu rendimento é maior que o da gasolina principalmente em áreas urbanas (AGARWAL,2007).

Entretanto este não é único, conforme Armstrong et. al. (2002), biocombustíveis são energias renováveis, as quais tem origem de produtos vegetais e animais, onde são capazes de emitir uma concentração menor de poluentes no meio ambiente em relação aos combustíveis fósseis. Os exemplos mais utilizados de energias renováveis que tem baixa emissão de poluente é o gás natural e o etanol. Para Venturi (2003), existem dois lados a ser observado ao fazer uso dos biocombustíveis, para que seja feita uma análise mais favorável e correta é necessário um estudo de como a utilização desses combustíveis renováveis tem contribuído para a conservação e melhoria do meio ambiente.

1.1 BIOGÁS

Para que um país seja considerado desenvolvido, ele tem como uma de suas referências a sua economia baseada em uma fonte de energia de origem fóssil, que até então era considerada inesgotável. Todavia, com o crescimento da população mundial vê-se necessário um aumento na produção de energia, trazendo para os setores industriais e agropecuário maiores pressões, para que os mesmos possam atender a demanda do mercado energético, não se preocupando muito com a extração dos recursos naturais e com os cuidados ao meio ambiente. Devido a isso tem-se buscado rotas alternativas de energias limpas.

Para isto, inúmeras alternativas com tecnologia avançada que oferecem o reaproveitamento de biomassa têm sido lançadas para geração de energia com custos reduzidos, onde os impactos socioeconômicos podem refletir de forma positiva. Uma das alternativas mais bem visadas é o aproveitamento da biomassa utilizado em biodigestores anaeróbicos de resíduos animal, com produção de biogás.

O biogás é uma mistura gasosa, que é resultante de uma degradação anaeróbia de matéria orgânica depositada em biodigestores, onde a proporção para que a mistura de cada gás aconteça depende de vários parâmetros da matéria orgânica utilizada para na fabricação desse biocombustível. De toda forma, a mistura essencial tem como base o metano (CH_4), e o dióxido de carbono (CO_2). Onde o poder calorífico do biogás depende diretamente da proporção de metano que existe na mistura (DENG, et. al., 2014).

Sendo assim o biogás para Kunz, Oliveira e Piccinin (2007) é um subproduto dos dejetos orgânicos, que possui um grande potencial energético, utilizando-o como combustível renovável, porém para que ele seja melhor aproveitado é necessário conhecimento de sua composição de forma a garantir um maior rendimento. A composição do biogás é variável, como pode ser vista Tabela 1, porém a composição gera em torno de 50% a 80% de metano e o restante em gás carbônico, além de amônia (NH_3) e de ácido sulfídrico (H_2S), responsável pelo mau cheiro e também pela corrosão nos biodigestores (BARRERA,1993).

Gás	Símbolo	Concentração no biogás (%)
Metano	CH_4	50-80
Dióxido de Carbono	CO_2	20-40
Hidrogênio	H_2	1-3
Nitrogênio	N_2	0,5-3
Gás Sulfídrico e Amônia	$\text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3$	1-5

Fonte: Adaptado de Barrera (1993)

Figura 1 – Composição do Biogás

Para Salomon e Lora (2006), é visível os benefícios da produção de energia elétrica quando se trata de biogás, dentre algumas vantagens listase: geração descentralizada e próxima aos pontos de carga, quando se fala de uma fonte tratada de resíduo, é também uma possibilidade de renda extra, pois a energia que é gerada do biogás tem a possibilidade de ser vendida as concessionárias; e em contramão também a diminuição de energia utilizada proveniente das concessionárias; como a energia proveniente do biogás é um processo cíclico tem a possibilidade de fazer o uso de cogerações; redução da emissão de metano na atmosfera pois o mesmo é utilizado como combustível, diminuindo o efeito estufa produzido pelo acumulo de dejetos; resultando também em créditos de carbono e redução de odores. Todavia existem ainda alguns temas os quais precisam ser melhorados para que essa tecnologia seja viável, e possa ser mais utilizada, como a falta de disponibilidade de tecnologias nacionais para a geração, limpeza do biogás que traz danos no equipamento, viabilidade econômica, fiscalização e a penalidade por possíveis danos causados no meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é fazer o uso de nanopartículas de óxido de ferro por meio de sorção de sulfeto de sódio em solução aquosa.

2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

Avaliar se ocorre ou não a purificação de sulfeto de sódio no decorrer da utilização de nanopartículas de óxido de ferro em concentrações conhecidas

Comparar várias concentrações em temperatura conhecida e observar o comportamento da nanopartículas em relação a purificação

Demonstrar por meio de curva cinética que o tempo de estabilização de reação entre a nanopartícula e o sulfeto

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 SULFETO: UMA PEQUENA ABORDAGEM

Grande parte dos compostos existentes no meio ambiente possuem enxofre em suas ligações, pois esse elemento tem uma grande facilidade de fazer ligações químicas, devido seus números de oxidação variarem de +2 a +6. É possível verificar na figura 2 essa variação no estado de oxidação por meio da transformação que ocorre nas espécies de sulfeto na troposfera (MANAHAN, S. E. 1991).

Estado de oxidação	Espécie
+6	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{XSO}_4$
	↑
+4	SO_2
	↑
+2	SO
	↑
+1	HSO
	↑
0	S
	↑
-1	SH
	↑
-2	$\text{H}_2\text{S}, \text{COS}, \text{CS}_2$

Figura 2: Transformação de espécies de enxofre na troposfera

Devido a isso tem-se o potencial de considerar o enxofre como um dos elementos fundamentais para a vida na terra, principalmente na parte da biologia onde o enxofre se faz presente nos organismos vivos e em plantas.

Em termos de porcentagem o enxofre tem uma representatividade de 0,5% de massa seca em plantas e 1,3% em tecido animal. O ciclo do enxofre é

se torna menor (EASTER et. al., 2005). Em relação a tempo de exposição, o tempo de exposição máxima para um ser humano, relatado por MAAT et al. (2004), é de no máximo dois minutos, quando a concentração for de 1000 ppm.

3.3 SINTOMAS DECORRENTES DA INTOXICAÇÃO DE SULFETO

Com a exposição imediata os primeiros sintomas decorrentes de intoxicação por sulfeto é uma simples irritação nos olhos, atua também no sistema nervoso e por seguinte levando a morte. No decurso da reação que ocorre do gás com os metais que constituem nosso organismo, ocorre uma reação a qual obtém-se a formação de sulfetos metálicos, e os mesmo tem como função inibir a sensibilidade (KEITH, T,1996).

Para Yamamoto (2012), a toxicidade acontece no momento que ocorre a inalação ou o contato direto com a camada cutânea ou os olhos, tendo a possibilidade de desenvolver grandes efeitos, podendo se tornar crônico. Para os grandes efeitos o que se tem observado são os danos decorrentes no sistema nervoso central e respiratório, onde os níveis de 500 ppm a 1000 ppm causam riscos de vida ou grandes sequelas. E os níveis considerados abaixo desses valores tem apresentado problemas pulmonares, irritações nos olhos, nariz e garganta. A distinção feita entre grandes efeitos ou crônicos existe um certo empecilho para determinar aonde estão os limites para os dois, para os grandes efeitos se deve ao fato de que os acidentes aconteceram devido à grande exposição de forma acidental com o sulfeto. Para os crônicos, tem uma certa peculiaridade devido ao tipo de substância que é trabalhada, que no caso é o sulfeto, onde em baixas concentrações (em torno de 150 ppm) é imperceptível, mesmo assim causa fadiga olfativa, tornando difícil então colocar uma certa barreira para a faixa de concentração intermediária que podem levar a morte, e é de grande relevância ressaltar que na maioria dos casos, quando ocorre a liberação de sulfeto também existe outros gases misturados.

Devido a isso consegue-se observar na Figura 4 a correlação entre as concentrações do sulfeto de hidrogênio com o tempo de exposição e os seus respectivos efeitos, fazendo uma ressalva pois os efeitos variam de individuo

para individuo, e com o tempo de exposição que a pessoa ficará exposta a esse gás (BRENNAN, B, 1993; KEITH, T, 1996).

Concentração H ₂ S (ppm)	Tempo de exposição	Efeitos nos seres humanos
0,0005 – 5	1 min	Deteção de odor característico
10 – 30	6 – 8 h	Irritação nos olhos, dor de cabeça, náusea
50 – 100	0,5 – 1 h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 – 200	2 – 15 min	Perda de olfato
250 – 350	2 – 15 min	Irritação dos olhos, edema pulmonar
350 – 400	2 – 15 min	Inconsciência, convulsão
500 – 600	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1000	0 – 2 min	Perda de consciência rápida
1000 – 2000	0 – 2 min	Colapso respiratório, paralisia, morte

Fonte: Antunes e Mano, 2004; Mainier e Rocha, 2005; Lupatini et al., 2007.

Figura 4: Correlação entre a concentração do sulfeto de hidrogênio, tempo de exposição e efeitos nos seres humanos

3.4 CARACTERÍSTICAS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

O Sulfeto de Hidrogênio tem como fórmula estrutural H₂S, é um ácido da família inorgânica, e também é conhecido como hidrogênio sulfuroso, ácido sulfídrico ou gás sulfídrico. É um gás que não possui coloração, com odor característico, e quando ele entra em contato com a água, afunda e ferve, produzindo uma nuvem de vapor visível e venenosa. A temperatura de ignição do sulfeto de hidrogênio é de 260,2°C, tendo uma taxa de queima de 2,3 mm por min (líquido) (JUANG & LEE, 2002).

Em suas propriedades físico-químicas o sulfeto de hidrogênio apresenta o peso molecular de 34,08, ponto de ebulição de -60,4°C e ponto de fusão de -82,9°C, a temperatura crítica para esse gás é de 100,4°C e pressão crítica 88,9 atm, onde a sua densidade relativa do vapor é de 1,2 e a densidade relativa do líquido é de 0,916 a temperatura de -60°C. A pressão de vapor correspondente a temperatura de 60,4°C é de 760mmHg e o seu calor latente é de 130 cal/g (JUANG & LEE, 2002).

O sulfeto de hidrogênio é formado da decomposição anaeróbia onde sua reação é demonstrada da seguinte forma:



de compostos orgânicos sulfurosos, ou também pela redução de sulfitos em minérios. O escurecimento do esgoto e do lodo é resultado da formação de sulfeto ferroso (FeS) que é a combinação do sulfeto com o ferro presente no esgoto ou até mesmo o iodo (METCALF & EDDY, 2004).

3.5 REAÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO EM DIFERENTES PH E A SOLUBILIDADE EM LÍQUIDOS

Existem alguns fatores que influenciam na solubilidade dos gases, dentre eles está a temperatura que é explicada por Popel (1979), onde o mesmo aborda que esse fenômeno de solubilidade ocorre geralmente se dissolvendo em água, sendo um processo que quando ocorre acontece a liberação de energia. Portanto, acompanhando o princípio de Le Chatelier, ao aumentar a temperatura diminuirá a solubilidade do gás.

Outro fator interferente é a presença de outros compostos químicos orgânicos considerados misturas complexas, diminuindo a Constante de Lei de Henry, pois quando misturado ao composto orgânico a solubilidade aumenta e a constante altera. Todavia, essa interferência só será considerável quando a concentração dos outros compostos for próxima ao limite superior que define solução diluída, sendo esse valor em torno de 10.000mg.L⁻¹ (STAUDINGER E ROBERTS ,1996).

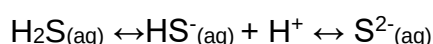
Os sais dissolvidos também influenciam sobre a Constante de Lei de Henry, apresentando maiores efeitos sobre compostos apolares e de grande peso molecular. Para Staudinger e Roberts (1996) partes que não são diluídas dos compostos químicos participam das trocas entre as fases líquida e gasosa, tendo um resultado de quanto mais sólidos em suspensão tiver na fase líquida, maior é a solubilidade encontrada e apresentando uma diminuição na constante da Lei de Henry. Em um geral sólidos orgânicos são mais solúveis do que os inorgânicos. Porém deve-se levar em consideração que quanto mais hidrofóbico for o composto mais suscetível a adsorção ele será. Para isso existe um coeficiente que mede hidrofobicidade, conhecido como coeficiente de

partição octanol-água (K_{ow}), sendo ele diretamente proporcional ao valor, ou seja, quanto maior o valor encontrado mais hidrofóbico será o composto.

A matéria orgânica é um grande interferente sobre a solubilidade, principalmente em compostos com elevados $\log K_{ow}$, diminuindo a constante de Lei de Henry. Já os surfactantes têm como habilidade aumentar a solubilidade em água de solutos hidrofóbicos (DUTSCHK, 2003).

Por meio da dissociação dos componentes químicos ocorre as trocas catiônicas entre a fase gasosa e a fase líquida, o pH por sua vez influencia nos equilíbrios de espécies dissociadas e não dissociadas.

O comportamento do gás sulfídrico depende dos seus respectivos pH's, alterando os resultados das análises. Quando o sulfeto está em um estado de pH baixo, ou seja, com o seu $ka_1 = 1,0 \times 10^{-7}$ ou $ka_2 = 1,2 \times 10^{-13}$, estando em equilíbrio como mostra a reação, o equilíbrio da reação irá tender a HS^- .



Estando o sulfeto em pH neutro o equilíbrio é maior entre H_2S como mostra a figura 5. Vale ressaltar que pequenas alterações no valor do pH alteram bruscamente o resultado final, se o pH for alterado entre 6 e 8 a concentração do H_2S altera muito.

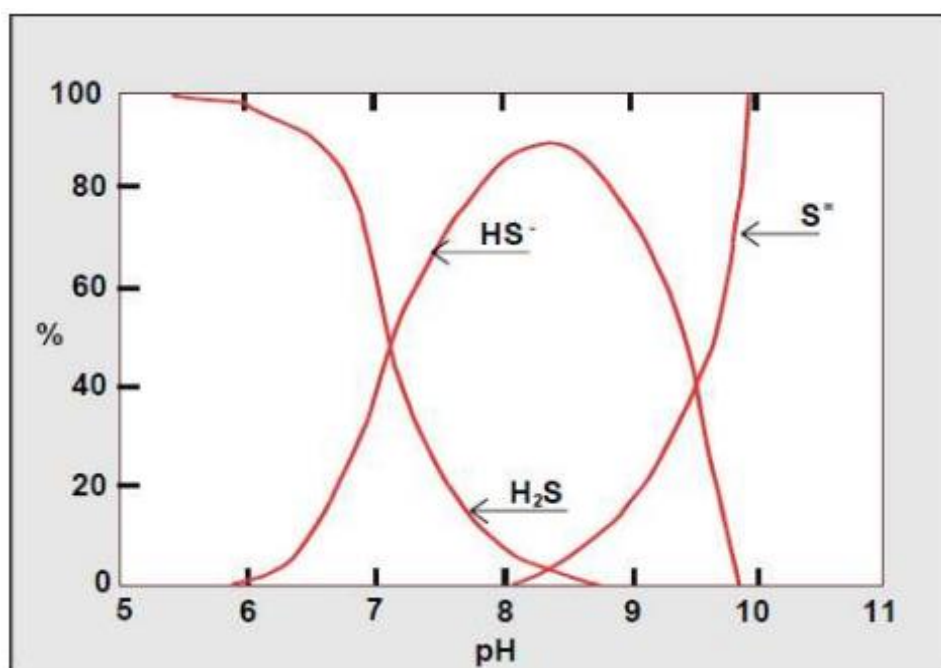


Figura 5: Efeito do pH no equilíbrio do sulfeto (SAWYER E MCCARTY, 1978)

Como mostra a figura 2, quando o pH está equivalente a 8 ou superior a ele, grande parte do enxofre reduzido presente na solução estará na forma de íons S^{2-} , em contrapartida a quantidade de H_2S livre é muito baixa não caracterizando então o odor de “ovo podre”. Mas se o pH diminuir de 8, o equilíbrio da reação mudará rapidamente, subindo também a quantidade de H_2S .

Em conclusão o pH ácido, nos fornece o sulfeto de forma mais volátil como o H_2S , em pH neutro apresenta o HS^- em maior quantidade e em pH básico S^- será a forma de sulfeto mais encontrada no meio (SAWYER E MCCARTY, 1978).

3.6 PROBLEMAS CAUSADOS PELO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Existem três problemas principais encontrados devido ao efeito causado pelo sulfeto de hidrogênio, sendo eles, odor, toxicidade e a corrosão.

A corrosão provocada pelo sulfeto é o que mais tem sido estudado, pois em suas diferentes formas ela destrói os biodigestores, trazendo danos aos aparelhos e encarecendo o sistema. Essa corrosão causada pelo gás sulfídrico tem a seguinte denominação: deterioração parcial, total, superficial ou estrutural dos equipamentos e materiais que compõe o biodigestor, sendo realizado o ataque por via química ou eletroquímica podendo ter associação ou não aos efeitos mecânicos.

A corrosão química relacionada ao sulfeto se deve pelo pela reação ocorrer devido ao fato do sulfeto de hidrogênio anidro diretamente no material metálico, não tendo nenhum interferente no meio, como a água, e não ocorrendo a transferência de elétrons. O início da corrosão se dá a por meio da adsorção do gás na superfície do metal, para em seguida ocorrer o ataque, tendo a formação de uma película de sulfeto sobre o metal. Os fatores que podem influenciar para a deterioração acontecer de uma forma mais acelerada são: aumento da temperatura, rugosidade, afinidade com o metal e a pressão exercida. Sabe-se que o aumento da temperatura, pressão e a concentração

faz com que a reação de deterioração acelere, formando uma película porosa e não aderente (LENS, et. al., 1998).

Já a corrosão eletroquímica que acontece devido ao sulfeto, ocorre de forma espontânea, tendo possibilidade de acontecer quando o metal se encontra em contato com o eletrólito, ocorrendo as reações estilo pilhas, entre anodos e catodos. Havendo transferência de elétrons do anodo para o cátodo utilizando um condutor metálico (OLIVEIRA, 2004).

A figura 6 fornece a ideia de como fica um queimador, devido a contaminação de sulfeto de hidrogênio no biogás (HAAS, L. B., 2013).



Figura 6: Queimador de Biogás

3.7 FILTROS PARA A PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

As alternativas disponíveis no mercado para a purificação do biogás possuem um custo mais elevado do que se for utilizar uma fonte não renovável de energia, não favorecendo a disseminação da utilização dessa energia limpa. Para tornar essa energia viável, faz-se necessário manter pesquisas na área da purificação do biogás para a remoção de sulfetos, pois o mesmo como dito acima danifica os biodigestores.

Existem alguns processos mais utilizados para a diminuir a toxicidade e o odor desses gases poluentes, segundo Lee et. al., (2005) os métodos mais utilizados são: adsorção, absorção, combustão e condensação. Para optar pelo

melhor método para utilizar na hora de fazer a purificação deve observar alguns fatores: concentração, vazão e temperatura além da capacidade de tratamento.

A separação por membranas tem como fundamentação a diferença de tamanho de partícula ou também a diferença de afinidade entre as partículas em relação com os materiais poliméricos, fazendo uma permeação seletiva. Sendo que as moléculas menores são mais solúveis e adentram a membrana mais rápido que as moléculas grandes. Dando a esse processo uma vantagem de baixo custo de manutenção, porém a desvantagem é que as membranas têm um custo elevado e são facilmente contaminadas por suspensões que estão no gás (AL-MARZOUQUI,et. al.,2008).

3.8 BIOMASSA

Os organismos vivos em uma totalidade conseguem ser utilizados como fontes de energia, e devido a isso denomina-se biomassa. Exemplos conhecidos de biomassa que são utilizados para produção de energia: cana-de-açúcar, eucalipto, beterraba, biogás (o qual tem origem da biodegradação do lixo e de dejetos orgânicos de animais). O início da biomassa se dá pelo meio da combinação do dióxido de carbono o qual é obtido na atmosfera e a água que está contida na fotossíntese, produzindo hidratos de carbono e armazenando a energia solar entre as ligações químicas dos componentes. Ao fazer uma queima eficiente da biomassa, consegue-se obter um sistema cíclico, sendo renovável, produzindo dióxido de carbono e água (NETO, et. al., 2010).

A biomassa que é proveniente da produção de suínos, é considerada um grande agente poluidor da natureza, tem bastante destaque no Brasil, que segundo o IBGE (2008) a população de suínos era de aproximadamente 36.819.017 tendo uma variação de 2,4% por ano.

Um fator interessante no Brasil é o desenvolvimento industrial que aconteceu em grande escala e devido a isso viu como alternativa a utilização de tecnologias limpas, como a biomassa. Alguns exemplos são o etanol produzido derivando da cana-de-açúcar, carvão vegetal que é obtido por meio de eucalipto e a cogeração da cana de açúcar capaz de produzir energia elétrica com o uso da biomassa em indústrias de papel e celulose. Faz-se muito o uso da biomassa pois no Brasil consegue ter um mix de combinações essenciais para esse processo ser viável, como a mão de obra barata e muito recurso biológico para ser utilizado (GOLDEMBERG E LUCON, 2007).

O que pode ser observado na Figura 7 é a utilização crescente de energias renováveis ou energias limpas, tendo quedas em hidrelétrica e nuclear, e como pode ser visto a energia que é derivada de biomassa até o ano de 2013 teve um aumento considerável.

	2008	2013
Hidrelétrica	79,8	70,6
Térmicas	16,9	25,9
Gás natural	6,2	11,3
Derivados de petróleo	3,4 18,4	4,4
Carvão	1,4	2,6
Biomassa	4,1	7,6
Outras	1,8	-
Eólica	0,3	1,1
Nuclear	3,0	2,4
Total	100,0	100,0

Fonte: (GOLDEMBERG,J; 2015).

Figura 7: Oferta interna de energia elétrica por fontes de geração.

3.9 NANOTECNOLOGIA

Em 1959 Feynman introduziu a ideia de nanotecnologia, em uma palestra realizada no Instituto de Tecnologia da Califórnia. Trazendo também um grande questionamento no momento em que pronunciou que colocaria 24 enciclopédias na cabeça de um alfinete, o que até então para a época era quase impossível de se imaginar. Entretanto Feynman acreditava que o mundo seria um lugar para grandes ideias. Ou seja, o fundamento principal utilizado para o início da nanotecnologia seria o redirecionamento dos átomos para a produção de novos materiais, e por essas considerações o físico Richard Feynman é considerado o pai da nanotecnologia (SANT'ANNA, 2005).

3.10 NANOPARTICULAS METÁLICAS

Os processos envolvendo nanopartículas tem uma escala de 1 a 100 nm, o que diferenciam dos processos convencionais principalmente pela superfície de contato, ou seja, a área superficial as quais essas partículas apresentam, que é bem menor que os outros processos, oferecendo uma alta área superficial (SAHU, et. al., 2012).

Observa-se o grande interesse em materiais metálicos desde a Grécia antiga no século VI a. C., onde foi verificado a utilização da magnetita e do seu processo de mineração. Esse minério tem como fórmula molecular: Fe_3O_4 , contendo dupla de óxido, sendo elas óxido de ferro II e óxido de ferro III ($\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) (HAW, et al. 2010).

Para que a qualidade e desempenho das nanopartículas seja alta e eficiente tem necessidade de fazer uma rota de obtenção das mesmas com ótima qualidade. Pensando nisso, a obtenção por métodos químicos detém uma melhor qualidade e resultado na obtenção final das nanopartículas fazendo um controle durante o processo no tamanho das mesmas (SCOPEL; CONTI; DALMASCHIO, 2016).

Dentro da rota química, existem várias formas de se obter as nanopartículas, sendo em meio aquoso a mais utilizada porque apresenta ótimos resultados para vários materiais, mas também existe alguns materiais que agregam com essa técnica de obtenção e também não mantém um padrão

de morfologia quando se trata de tamanho das nanopartículas. A obtenção de nanopartículas metálicas de ferro por meio de rota química que faz uso do meio aquosa apresenta alguns empecilhos, como a dificuldade de controle entre o Fe^{2+} e o Fe^{3+} , que produz um grande número de aglomerados não oferecendo uma estabilidade necessária para os experimentos que levam essas nanopartículas (NIEDERBERGER, 2009).

O que tem sido bastante visto como alternativa na síntese das nanopartículas metálicas é utilização de solventes orgânicos, desde que esse solvente tenha em sua característica ponto de ebulição maior do que o da água, número de carbonos de 8 a 18, e adicionando outro solvente metálico solúvel no meio. Ao optar por essa forma de sintetização o resultado de nanopartículas apresentados será com um alto grau de cristalinidade e um padrão uniforme de tamanho nas partículas. Os solventes orgânicos que normalmente são utilizados nesse processo junto com o solvente metálico são acetilacetato, carbonilas, acetatos, pois esses compostos tem um custo benefício maior e também um baixo grau de toxicidade (HAW, et al, 2010). Esses solventes fazem a função de ligantes, mantendo então um padrão de tamanho de partículas estabilizando as estruturas coloidais, deixando as solubilidades como propriedades apenas das nanopartículas (PINNA; NIEDERBERGER, 2008).

3.11 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

Existem duas regiões mais conhecidas por essa técnica da espectroscopia que é a região do ultravioleta (100 a 400 nm) e a região do visível (400 a 800 nm) como mostra a figura 8, ocorrendo a absorção da radiação eletromagnética pelas moléculas, átomos ou íons por meio de transições eletrônicas, indo do meio com menos energia para um meio com uma energia maior (SKOOG, et. al., 1992).

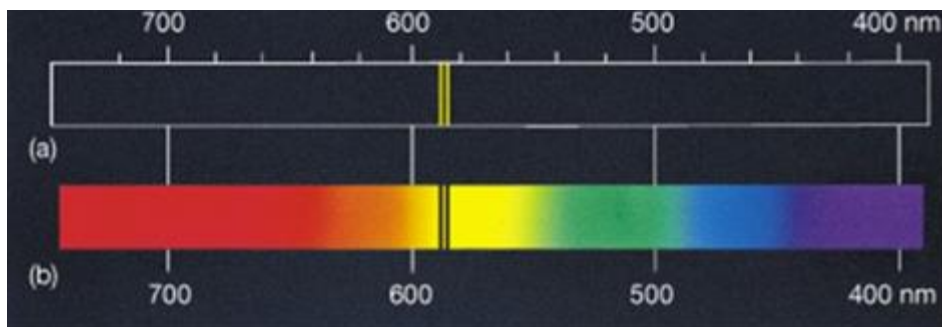


Figura 8: Faixa Visível e Ultra Violeta.

Essas medições tem uma grande utilização no âmbito de determinação quantitativas para uma variedade enorme de solventes orgânicos e inorgânicos. Estando a espectroscopia apoiada em duas medidas: a T (transmitância) e A (absorbância) contidas nas soluções, sendo devido a elas que é observado o resultado e fazendo um caminho óptico de b (cm). Portanto a concentração do solvente b está relacionada linearmente com a A (absorbância) (SKOOG, et al, 2002).

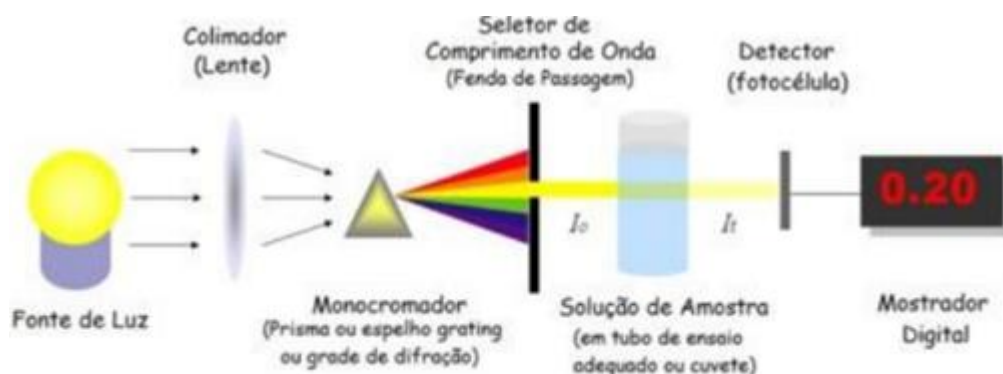


Figura 9: Espectroscopia uma visão do sistema.

A quantidade de luz que é absorvida no monocromador depende exclusivamente da concentração da solução, sua turbidez, coeficiente de absorção e seu percurso óptico. Sendo assim o espectro tem como característica uma banda. E a banda por sua vez correspondem ao comprimento de onda onde acontece a absorção de energia e o tamanho da intensidade utilizada (LAMBERT, 1987).

Portanto com a variação da concentração das soluções analisadas no espectrômetro favorece para que seja feita a determinação quantitativa das substâncias químicas e biológicas, estudos cinéticos em soluções, curvas de

titulação. Compilando o gráfico que é resultado de duas ou mais análises também é possível determinar o grau de pureza de compostos e a diferença de energia entre estados eletrônicos de transição (JAFFE, H. H. et al, 1962).

3.12 AZUL DE METILENO

O corante azul de metileno possui em sua fórmula estrutural $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot H_2O$ observado na figura 10 e color index 52015. É classificado como um corante orgânico heteroaromático e facilmente solúvel em água (GHOSH, D & BHATTACHARYYA, K. G., 2002)

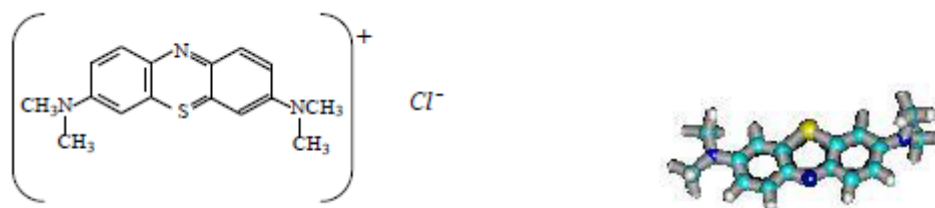


Figura 10: Fórmula estrutural do corante azul de metileno e fórmula espacial do corante AM.

O corante azul de metileno é um corante catiônico pois possui em sua fórmula uma carga positiva descentralizada, em solução aquosa apresenta concentração menor que $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Devido apresentar essa concentração o espectro que apresenta uma banda de 664nm e um “ombro” em 610nm como ilustra a Figura 11 o seguinte desenho (BERGMANN, K. & O'KONSKY, C. T. A., 1963).

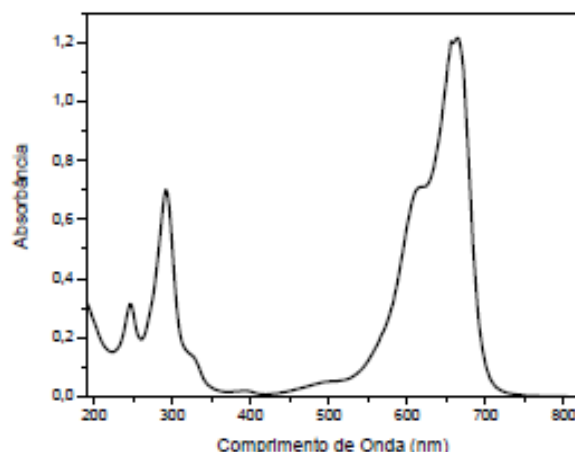


Figura 11: Espectro de absorção no UV-Vis do azul de metileno em solução aquosa

Existem três outros tipos de corante azul de metileno que podem ser encontrados em solução: monômero protonado (MBH^{+2}), dímero ($(\text{MBH}^+)_2$) e o trímero ($(\text{MBH}^+)_3$)²⁷. Apesar de não ser considerado perigoso, o corante azul de metileno provoca consequências quando inalado ou digerido. Podendo levar a azia, dor no peito, dor de cabeça forte, suor excessivo e confusão mental (SHAW, D. J., 1994).

Corantes que são derivados de processos industriais, como galvanoplastia, indústrias têxtil, fábrica de celulose, alimentos e cosméticos, são considerados as principais fontes poluidoras das águas. Porém devido a sua forte adsorção em sólidos, o AM serve como removedor de corantes e contaminantes através de soluções aquosas (ROBINSON, T. et. al., 2002).

3.13 ÓXIDO DE FERRO

Quase todas as rochas apresentam traços de ferro em sua composição, sendo a maior parte encontrado como óxidos (hematita, goetita e magnetita), dentre as várias aplicações do óxido de ferro a mais utilizada é para adsorção e catálise, pois possuem um custo baixo, e uma de adsorção significativa, tendo propriedades magnéticas quando feito em proporções adequadas e em

tamanho de nanopartículas, além de coloração preta, sendo utilizado também como pigmento em indústrias de tintas viárias (YOUJI, L. et. al., 2005).

4. METODOLOGIA

4.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

Os testes laboratoriais foram desenvolvidos na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Toledo, no laboratório GIPeFEA.

4.2 MATERIAIS UTILIZADOS

4.2.1 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; Espátula de plástico; Pipetador de Borracha (Pera); Recipientes de Análise plásticos volume 50mL; Pisseta; Cubeta 0,1cm

4.2.2 Equipamento

Espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu. Modelo 1601 PC (figura 12), Balança analítica Analytical Standard OHAUS®, Agitador com banho térmico, Difrator de Raio x (figura 13) e analisador de fissorção (figura 14).



Figura 12: Espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu. Modelo 1601 PC

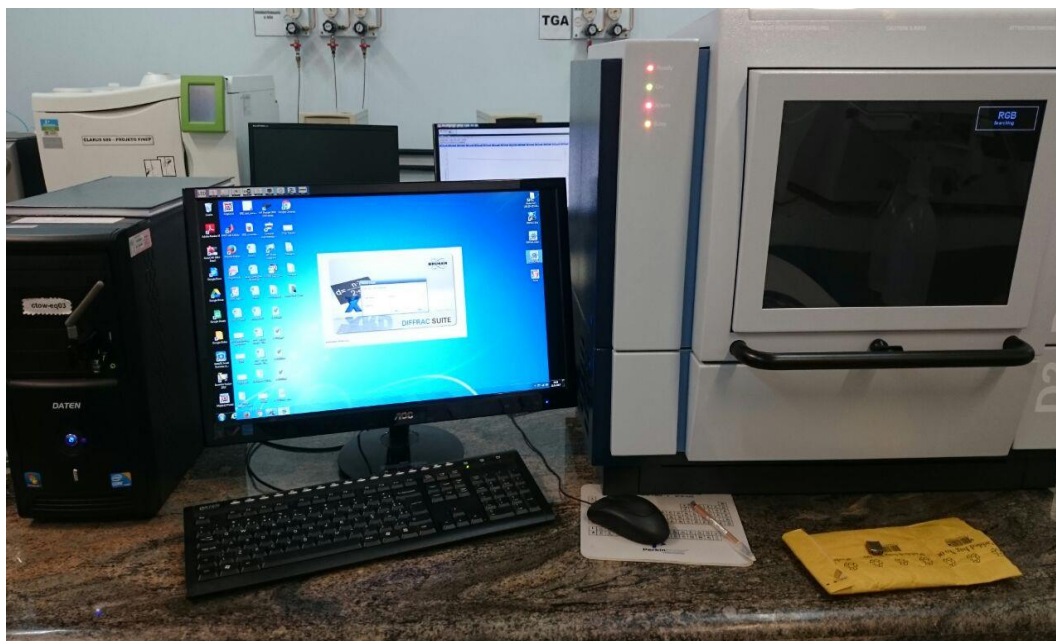


Figura 13: Raio – X Desktop powder diffractometer Bruker «D2 Phaser»



Figura 14: Analisador de fisissorção modelo ASAP – 2020

A utilização desses aparelhos acima listado tem como finalidade fazer a caracterização da nanopartícula de óxido de ferro, determinando tamanho da partícula, forma e topografia.

4.3 MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado reagentes com grau analítico de pureza e a água destilada.

Nas análises de raio-x e microscopia foram utilizados aparelhos específicos, com o intuito de fazer a caracterização da partícula de óxido de ferro, nesse caso utilizou os aparelhos descrito no item 4.3.2.

Reagentes utilizados foram Sulfeto de Sódio P. A. (Vetec), utilizou-se o kit para identificação de sulfeto pelo método do Azul de Metileno (ALFAKIT) e Oxido de ferro (Fe_3O_4).

4.3.1 Preparo das soluções analisadas

4.3.1.1 *Preparo da Solução de Sulfeto de Sódio de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$*

Fez-se uma solução de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfeto de sódio, desta solução mãe realizou-se diluições sucessivas onde retirou-se uma alíquota de 5,00mL das soluções diluídas e analisou-se as amostras com o ALFA KIT pela reação de formação do azul de metileno, este último foi quantificado em um espectrofotômetro na região do UV-visível de 800 a 400 nm.

4.3.2 Procedimento do teste Alfakit

A reação do azul de metileno com AlfaKit® fundamenta-se retirando-se uma alíquota de 5,00 mL da solução a analisar adicionando 2 gotas do pré tratamento 1 a qual é utilizada para ajuste de pH e transfere-se para um recipiente adequado (tubo plástico transparente, ou béquer) e à esta amostra é adicionado 5 gotas do reagente sulfeto 1 e 2 gotas do reagente sulfeto 2 no qual é utilizada para a determinação do azul de metileno, agita-se cuidadosamente a amostra e deixa em repouso por 15 minutos até o desenvolvimento da cor azul mais, ou menos intensa, dependendo da concentração de sulfeto presente na amostra como observado na Figura 15 ,

se a amostra não apresentar cor é um indicativo da ausência de sulfeto, mas para uma análise mais rigorosa submete-se as amostras a espectroscopia na região do UV-visível na faixa de 400 a 800 nm e por meio desta análise consegue visualizar a diferença de concentração nas amostras devido as análises gráficas das absorbâncias.



Figura 15: Amostras de Solução de Sulfeto de Sódio após a realização do teste Alfakit sem a adição de nanopartícula.

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).

4.3.3 Cinética Química de determinação de tempo de reação

Utilizou-se a concentração da solução mãe citada no item 4.2.1.1, que é de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, e a partir desta dilui-se até $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Pesou a quantidade de 0,1g de nanopartículas de óxido de ferro para as amostras.

Colocou em recipientes de plásticos a quantidade pesada do adsorvente e um volume de 5 mL de solução de sulfeto com as suas respectivas

concentrações, as amostras foram agitadas em um agitador orbital e analisada de 10 em 10 minutos em espectrofotômetro durante 60 minutos, utilizando a região de 400nm a 800nm, retirando uma alíquota ao tempo necessário de cada análise.

4.3.4 Adsorção química da nanopartícula

A adsorção do sulfeto pela nanopartícula de óxido de ferro foi realizada na seguinte condição experimental: utilizou a massa de 0,1g aproximadamente de nanopartícula para todas as análises e variou a concentração das soluções de sulfeto. A concentração inicial foi de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L e diluições pré estabelecida foram realizadas para se avaliar o grau de adsorção do sulfeto.

A partir disso colocou a massa de nanopartícula em um recipiente específico, juntamente com 25 mL da solução de sulfeto, mantendo essa solução em agitação por aproximadamente 15 minutos.

Após esse tempo retira-se uma alíquota de 10 mL da solução e aí realiza o procedimento de teste do azul de metileno citado no item 4.2.2.

A quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente nos diferentes tempos foi calculada empregando-se a Equação:

$$q(t) = \frac{(C_i - C(t))}{m} V$$

Em que:

C_i :Concentração inicial do adsorvato na solução (mg.L^{-1})

$C(t)$: Concentração do adsorvato na solução após determinado tempo (mg.L^{-1})

m : Massa de adsorvente (g)

V : Volume da solução (L)

$q(t)$: Quantidade de adsorvato adsorvido em um determinado tempo por grama de adsorvente (mg.g^{-1})

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Nanopartícula de Óxido de Ferro

Os difratogramas do raio-x obtidos estão dispostos na figura 16 e 17. No estudo de identificação do tamanho da partícula do óxido de ferro os picos de interesse aparecem na figura indicando o tamanho da partícula de 141 nanômetros. Na figura 17 pode observar que a quantidade de ruído foi menor, isso é devido ao tempo de corrida ter sido o dobro da figura 16 o que revelou cristais com tamanhos de 50,0 nm.

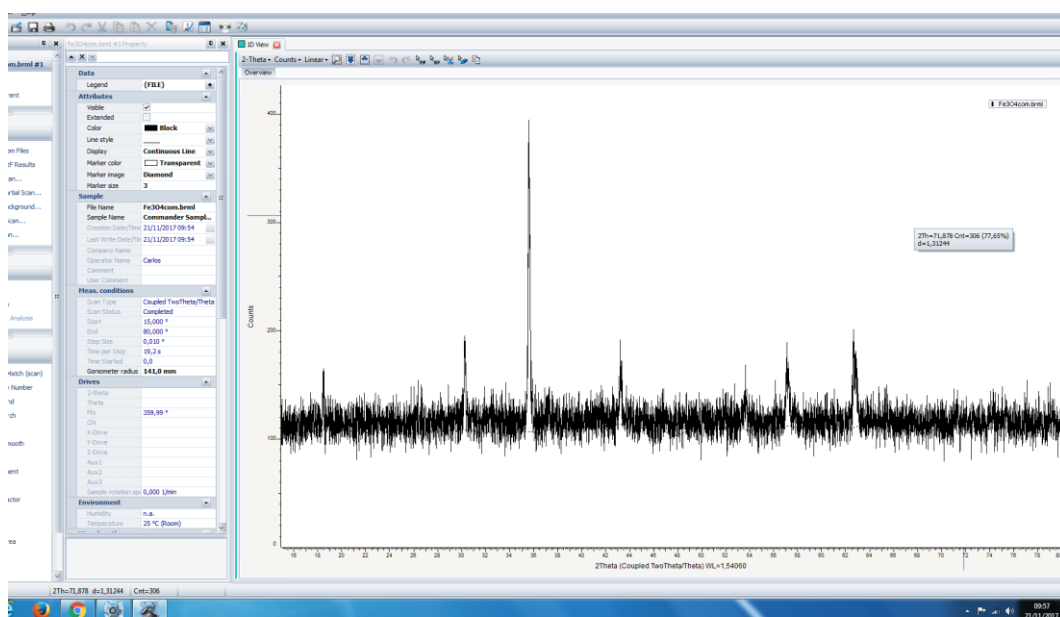


Figura 16: Raio X Óxido de Ferro início de leitura em 15° final em 80°, tempo de leitura 19,2s.

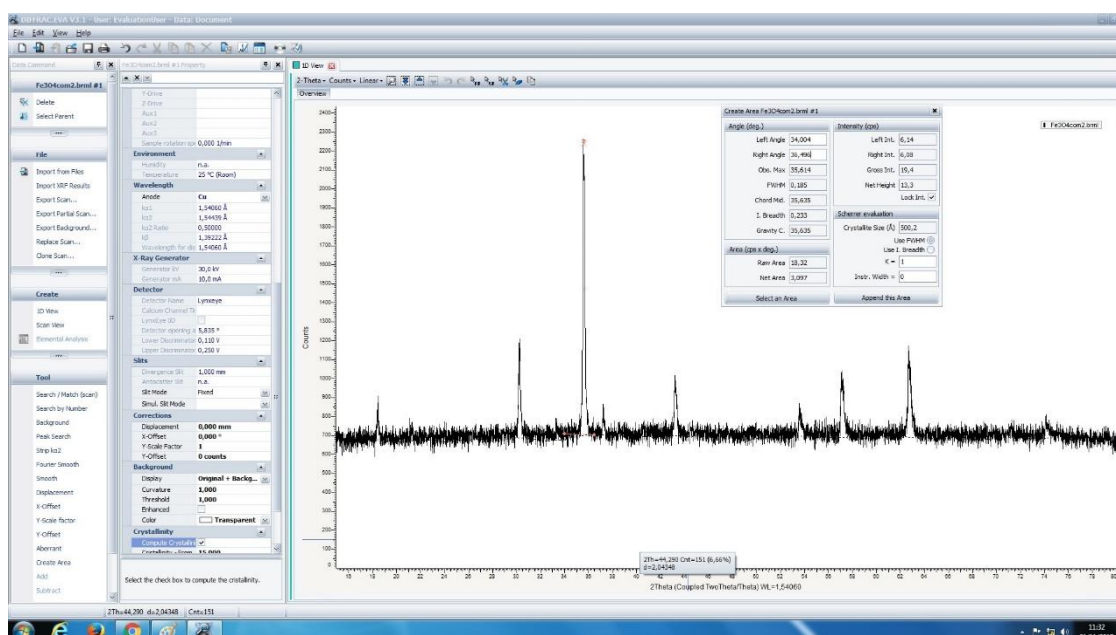


Figura 13: Raio X Óxido de Ferro, tamanho de partícula 50,0nm.

Os resultados encontrados neste trabalho se refere a nanopartículas de Óxido de Ferro puras. Comparando os resultados de outros trabalhos pode observar que Morales, A. R. et. al., 2010 obtiveram os tamanhos de nanopartículas quando correlacionadas com argila de 200 nm, já Haddad et. al., 2008 que analisou amostras de um pó cristalino avermelhado de magnetita derivado de óxido de ferro III obteve um tamanho de molécula de aproximadamente 70 nm.

O resultado de fisssorção que também é conhecida como adsorção física também foi obtido, o que sugere que a adsorção ocorre por meio de interações físicas entre as partes, fazendo com que as moléculas se aderem a superfície do adsorvente, normalmente por força de Van der Waals (HADEN Jr. ; SCHWINT, 1967). Os resultados encontrados após ser feita a análise a área de superfície da nanopartícula de óxido de ferro, pelo método de BET foi de $1,0215 \times 10^{+1} \text{ m}^2/\text{g}$, o volume do poro encontrado é de $1,468 \times 10^{-2} \text{ cc/g}$ e o tamanho do poro é de $2,865 \times 10^{+1} \text{ Å}$.

Resultados parecidos ao que Scheunemann, (2009) encontrou, pois, o autor de referência relatou valores de aproximadamente $1,4 \times 10^{+1} \text{ m}^2/\text{g}$ para óxido de ferro em mistura com alguns metais, enquanto o valor que foi obtido é de $1,0215 \times 10^{+1} \text{ m}^2/\text{g}$.

Para finalizar a caracterização da nanopartícula de Óxido de Ferro II, obteve-se a imagem da mesma a partir de microscopia eletrônica de varredura como mostra a Figura 18, onde a MEV foi utilizada para avaliar a forma e a topografia do compósito magnético de Óxido de Ferro.

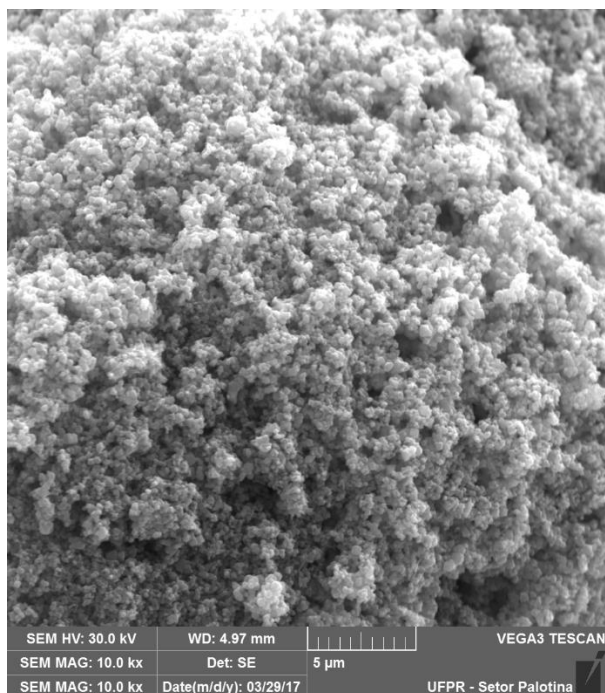


Figura 18: Micrografias do Óxido de Ferro II utilizando escala 5µm

A figura mostra que na superfície do óxido de ferro II, apresenta um aglomerado esponjoso, o mesmo observado por Gonçalves, et.al., 2008. A figura 19 traz a microscopia eletrônica de varredura da nanopartícula, porém analisada com uma ampliação maior.

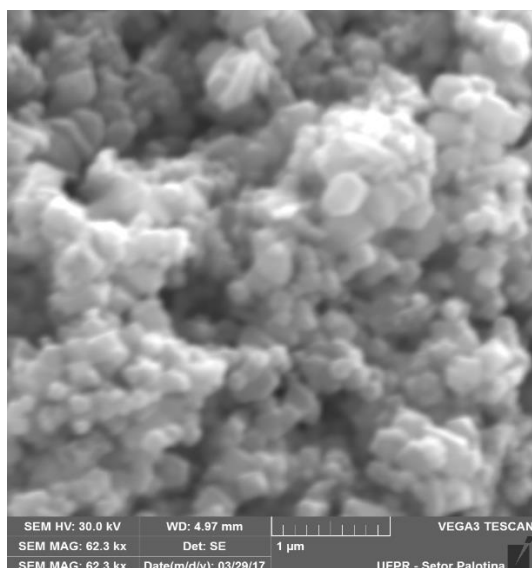


Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura do óxido de ferro II analisado em escala de 1 μ m.

Para finalizar feita a análise em escala de 1 μ m demonstrada na figura 19, assim pode-se verificar a anatomia e se a partícula era realmente uma nano partícula, pela análise de MEV pode-se comprovar a partir dos resultados obtidos que o óxido de ferro industrial tem dimensões próximas à nanopartícula, comprovando os resultados observados na difração de raio-X.

5.2 Levantamento da Curva Padrão

Para verificar se ocorreu ou não a remoção de sulfeto após a adição das nanopartículas metálicas de óxido de ferro foi necessário obter uma curva padrão, o qual as amostras dessas análises não levam as nanopartículas, portanto são consideradas o branco da análise como mostra a figura 20.

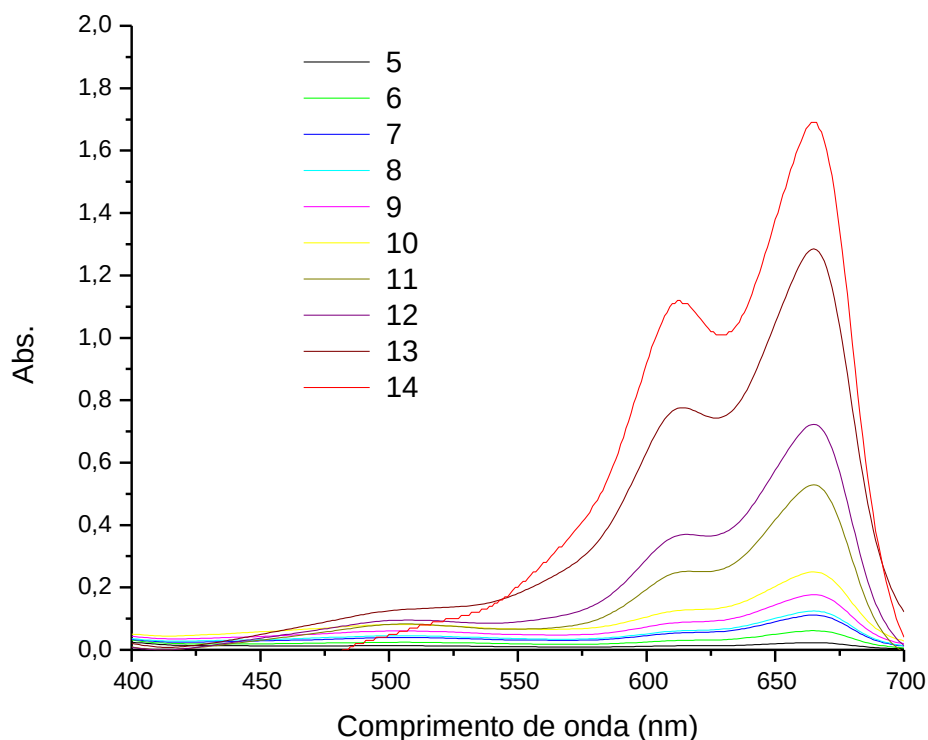


Figura 20: Gráfico com o espectro de absorção sem a nanopartícula e suas respectivas concentrações, 5 é 35×10^{-6} mol/L, 6 é 50×10^{-6} mol/L, 7 corresponde à 65×10^{-6} mol/L, 8 à 75×10^{-6} mol/L, 9 à 85×10^{-6} mol/L, 10 corresponde à $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, 11 a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, 12 a $3,0 \times 10^{-4}$ mol/L, 13 a $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L e a última referência que é 14 corresponde à $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de solução de sulfeto

As concentrações que se assemelham com a legenda da figura 20 de solução de sulfeto tem um padrão próximo com o qual Junior, H. S., et. al (2010) encontrou em seu trabalho, o que sugere que o espectro do azul de metileno, se dá início em 500nm e finaliza em aproximadamente 680nm.

Essas concentrações foram devidamente escolhidas pois no biogás a concentração máxima de sulfeto chega a 2000ppm, e ao transformarmos isso para termos de concentração mol/L, a concentração correspondente é de aproximadamente $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, portanto, escolheu fazer soluções de maior e menor concentração utilizando o valor de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L como o valor intermediário, no intuito de verificar quanto a nanopartícula de óxido de ferro iria purificar em solução aquosa.

5.3 Cinética da Reação

Para determinar a velocidade da reação foi necessário fazer o estudo da cinética química. A velocidade da reação é a aceleração com que os reagentes são consumidos ou a atividade a qual os produtos são formados (LAIDLER, 1993).

Assim, foi feito a cinética para fim de verificar o tempo que a reação levaria para alcançar o equilíbrio, e através disso obter resultados com um erro menor e deste modo otimizar o tempo do processo.

O estudo cinético para formação do azul de metileno foi realizado sem a adição da nanopartícula obtendo o espectro número 1 do gráfico 21 que seria o branco da reação. No gráfico 21 também está representado pela legenda 2 o espectro da mesma solução obtida no espectro 1 com a adição de nanopartícula. Segundo esta, a nanopartícula reduziu a concentração de sulfeto de $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ para próximo de $65 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ após 5 minutos de adsorção. Para os espectros número 3 e 4 sua concentração foi reduzida para concentrações inferiores ao estudado neste trabalho. Assim, em tempos próximos a 10 minutos o sulfeto é totalmente adsorvido, sendo que o tempo de adsorção inferior ao utilizado neste trabalho se torna inviável devido o tempo consumido para misturar os reagentes descritos no procedimento.

Elsner et. al., 2003 também considerou a adsorção de sulfeto como sendo uma adsorção rápida, não mencionando tempo específico. Castro Neto (2015) definiu que em seu experimento o tempo do ciclo de cinética foi de aproximadamente 24 horas e para Viera et al. (2016) o tempo foi de aproximadamente 48 horas, porém esses autores estavam analisando sulfato e fazendo uso de ferro como adsorvente. A ausência de estudos de adsorção utilizando o óxido de ferro dificulta a comparação da cinética de adsorção observada neste trabalho, além disto, a utilização do óxido de ferro como adsorvente possui um caráter inédito dada a ausência de publicação.

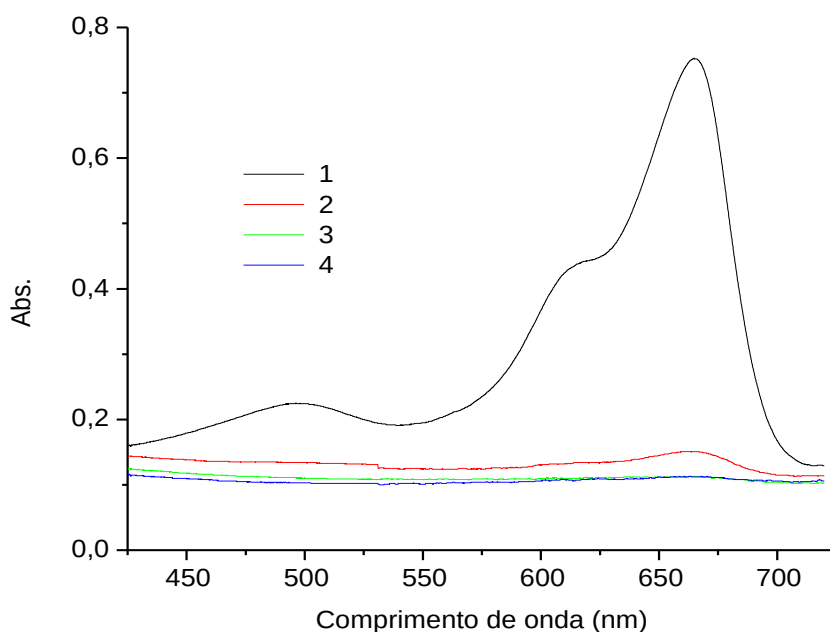


Figura 21: Gráfico com a alteração espectral na ausência (1) e presença de óxido de ferro (2, 3 e 4) com tempo de adsorção de 5 em 5 minutos.

5.4 Adsorção Química

A figura 22 é uma representação da adsorção química sem a adição das nanopartículas de óxido de ferro, o que foi estipulado para ser o branco da análise, a fim de comparar com os resultados que foram obtidos após a adição das nanopartículas.

Optou-se por fazer uso de adsorção por temos uma substância que é poluente, no caso do sulfeto de hidrogênio, que no biogás a sua concentração normal a ser encontrada é de 2000ppm ou 1×10^{-4} mol/L. Esse poluente é denominado adsorbato que é atraído para uma superfície de um sólido

especial, que seriam as nanopartículas de óxido de ferro, e as mesmas são consideradas os adsorventes, sendo possível separar elas do adsorbato. Para a separação foi utilizado um ímã, e então realizou o teste do azul de metileno na alíquota retirada do frasco de adsorção.

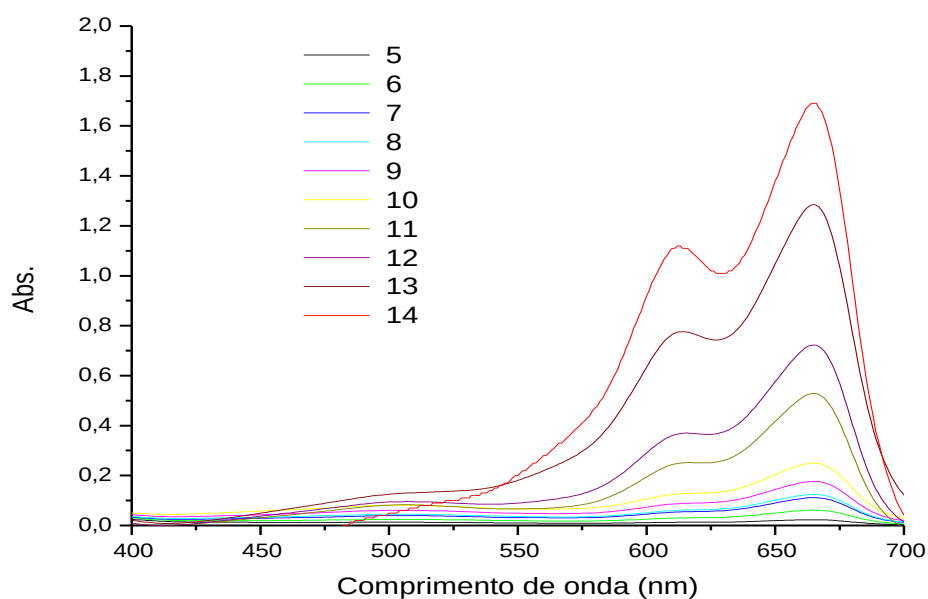


Figura 22: Espectro da solução de azul de metileno formado com as concentrações relativas ao número 3 do gráfico 3 é de 35×10^{-6} mol/L, 6 = 50×10^{-6} mol/L, 7 = 65×10^{-6} mol/L, 8 = 75×10^{-6} mol/L, 9 = 85×10^{-6} mol/L, 10 = $1,0 \times 10^{-4}$, 11 = $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, 12 = $3,0 \times 10^{-4}$ mol/L, 13 = $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L, 14 = $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L.

Observando na Figura 23, nota-se a diferença do grau de tonalidade de azul, onde as concentrações equivalem a mesma legenda da figura 22, sendo a 5 menos concentrada por isso possui uma tonalidade de azul muito fraca e a 14 a mais concentrada.

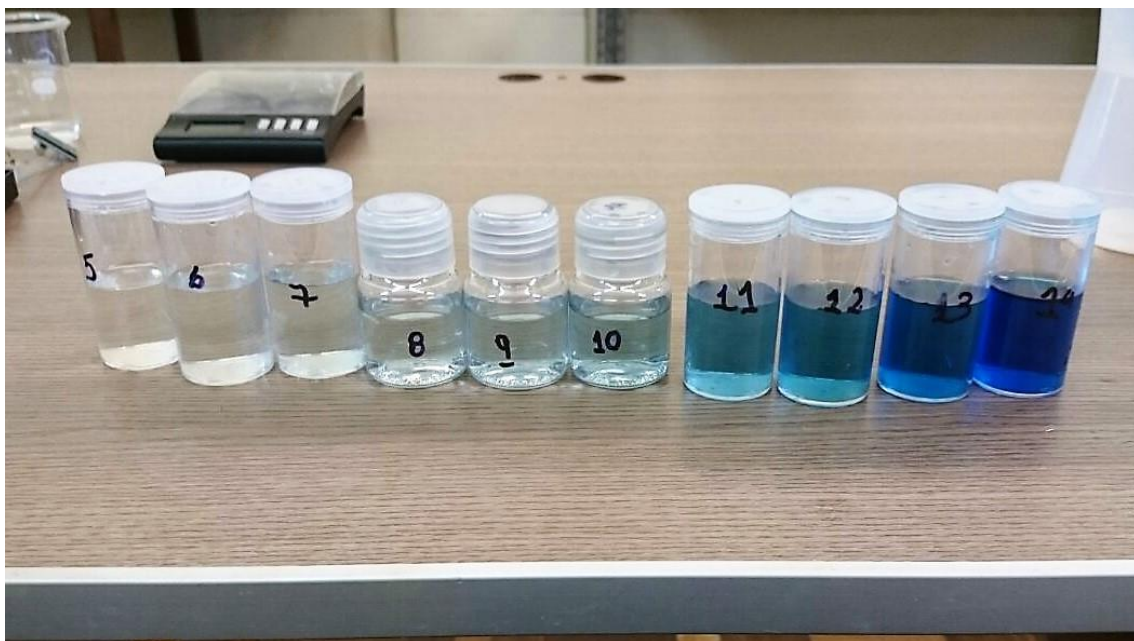


Figura 23: Branco da Análise de Adsorção onde 5 é a solução menos concentrada 14 a mais concentrada, sem ser adicionado a nanopartícula, utilizando do método do teste de azul de metileno.

Com as mesmas precisões analíticas, realizou-se uma nova análise, porém adicionando as nanopartículas metálicas de óxido de ferro, com a finalidade de identificar o grau de adsorção após adição das mesmas, e a partir disso obteve-se o figura 24.

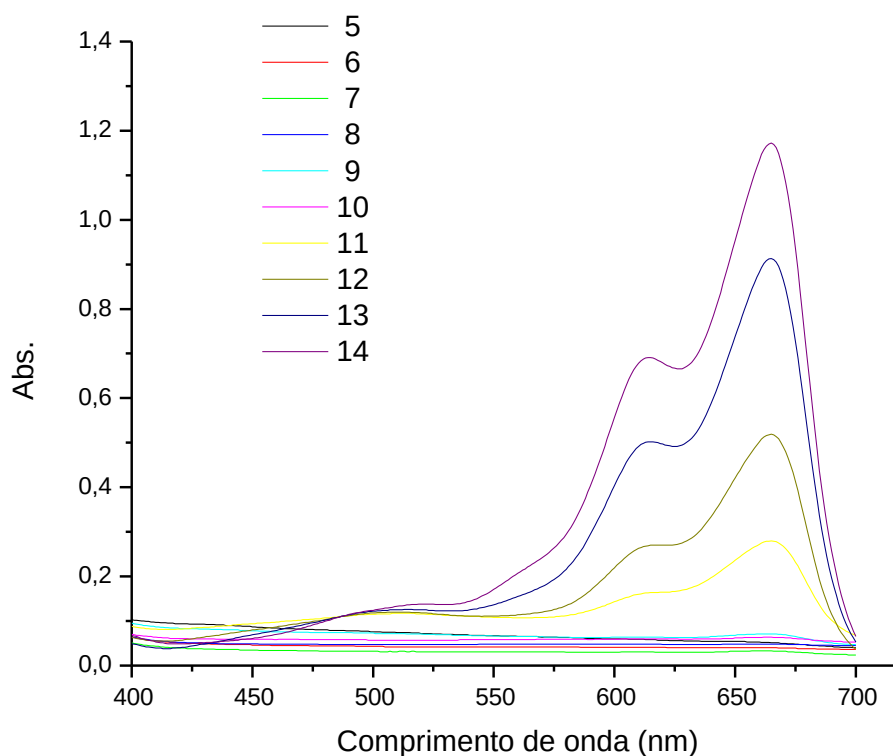


Figura 24: Adsorção química após adição de nanopartículas metálicas.

A fim de verificar se as soluções tiveram ou não um grau de purificação em relação ao sulfeto, foi mantido os mesmos padrões de concentrações utilizados na figura 23. Onde 5 é a menos concentrada e equivale a 35×10^{-6} mol/L até a 14 que é a mais concentrada e equivale a $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L.

A absorbância máxima chegou a quase 1,7 sem a adição de nanopartícula, após adicionar a nanopartícula a absorbância máxima encontrada foi de aproximadamente 1,2, mostrando então que houve uma diminuição na coloração azul, e, portanto, uma diminuição na concentração de sulfeto existente na solução.

Observa-se no gráfico 24 que é o gráfico o qual tem a adição de nanopartículas metálicas em relação a figura 23 que as primeiras soluções foram totalmente purificadas, podendo visualizar melhor pela figura 25.



Figura 25: Análise de Adsorção onde 5 é a solução menos concentrada 14 a mais concentrada, adicionado a nanopartícula, através do teste de azul de metileno.

Assim para verificar essa diferença de absorbância, foi verificado os valores das absorbâncias iniciais, que são antes da aplicação das nanopartículas, e as absorbâncias finais que é após o teste, e então observou a real diferença de absorbância como pode verificar na Tabela 1.

Tabela 1: Tabela de variação de absorbância onde a inicial é sem a adição da nanopartícula e final após adição da nanopartícula.

Concentração(mol/L)	Abs(sem adição)	Abs(com adição)	Δ Abs
35×10^{-6}	0,023	0,011	0,012
50×10^{-6}	0,062	0,040	0,022
65×10^{-6}	0,111	0,033	0,078
75×10^{-6}	0,125	0,048	0,077
85×10^{-6}	0,177	0,091	0,086
$1,0 \times 10^{-4}$	0,250	0,064	0,186
$2,0 \times 10^{-4}$	0,529	0,280	0,249
$3,0 \times 10^{-4}$	0,723	0,520	0,203
$5,0 \times 10^{-4}$	1,285	0,913	0,372
$1,0 \times 10^{-3}$	1,690	1,172	0,518

O que pode observar na Tabela 1 é uma diminuição na absorbância de forma constante. Associando isso ao sulfeto, podemos verificar uma diminuição da concentração do sulfeto devido a essa diminuição de absorbância. Também

se observa que em concentrações mais elevadas como a de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pode-se notar uma diminuição no odor característico de sulfeto.

Utilizando os resultados da tabela 1, foi construído um gráfico para que fosse possível gerar a equação da reta e calcular os resultados que estão dispostos na tabela 2.

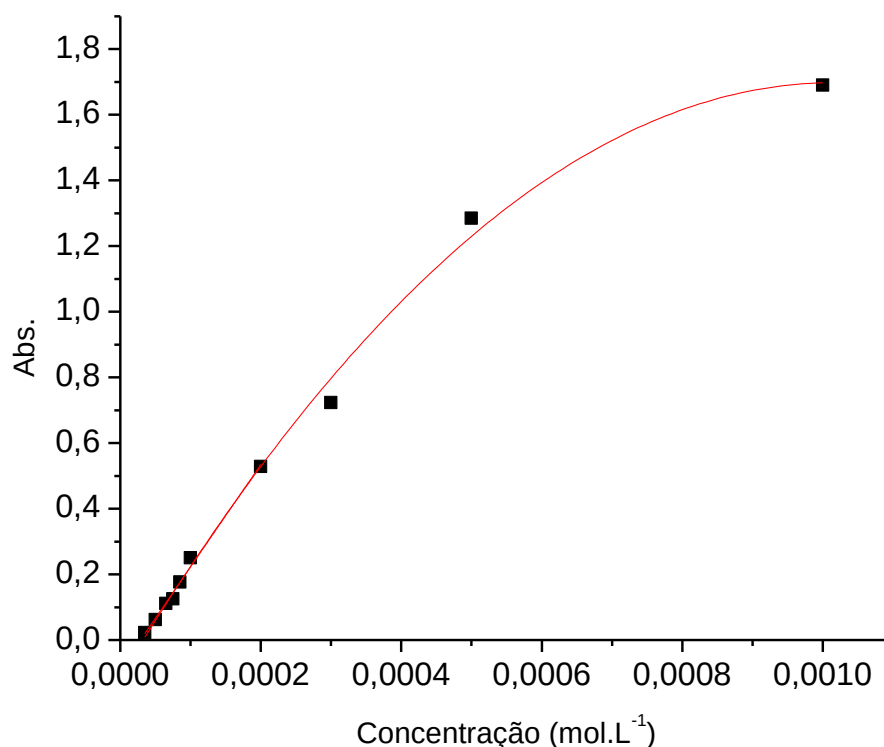


Figura 26: Gráfico de absorvância em relação a concentração, para determinação da concentração de sulfeto.

O gráfico da figura 26 observa uma linearidade nas amostras para concentrações inferiores a $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, acima desta concentração a resposta não é mais linear.

Para a região linear a equação da reta obtida então foi $y_1 = -0,090 + 3120 \cdot x$. Por meio dessa equação obteve-se a concentração adsorvida de sulfeto, número de mols adsorvidos, massa de sulfeto adsorvido, massa de nanopartícula adsorvida que são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2: Tabela que relaciona a concentração, concentração adsorvida de sulfeto, número de mols adsorvidos, massa de sulfeto adsorvido e massa de nano partícula adsorvida.

Concentração (mol.L ⁻¹)	Conc. Adsor. de Sulfeto (mol.L ⁻¹)	n° mols adsor	Massa sulfeto adsor.	Q(t)	Valor do y1
35 x10 ⁻⁶	2,53x10 ⁻⁶	50,64x10 ⁻⁹	1,62x10 ⁻⁶	15,71x10 ⁻⁶	0,011
50 x10 ⁻⁶	8,33x10 ⁻⁶	16,66x10 ⁻¹⁰	5,33x10 ⁻⁶	50,17x10 ⁻⁶	0,040
65 x10 ⁻⁶	25,58x10 ⁻⁶	51,15x10 ⁻¹⁰	16,37x10 ⁻⁶	15,11x10 ⁻⁷	0,033
75 x10 ⁻⁶	30,77x10 ⁻⁶	61,54x10 ⁻¹⁰	19,69x10 ⁻⁶	18,54x10 ⁻⁷	0,048
85 x10 ⁻⁶	26,99x10 ⁻⁶	53,98x10 ⁻¹⁰	17,27x10 ⁻⁶	16,77x10 ⁻⁷	0,091
1,0x10 ⁻⁴	50,64x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻⁶	32,41x10 ⁻⁶	30,86x10 ⁻⁷	0,064
2,0x10 ⁻⁴	11,86x10 ⁻⁷	2,37x10 ⁻⁶	75,90x10 ⁻⁶	73,61x10 ⁻⁷	0,280
3,0x10 ⁻⁴	0,656x10 ⁻⁴	1,31x10 ⁻⁶	41,98x10 ⁻⁶	41,36x10 ⁻⁷	0,520
5,0x10 ⁻⁴	2,48x10 ⁻⁴	4,97x10 ⁻⁶	15,91x10 ⁻⁷	15,68x10 ⁻⁴	0,913
1,0x10 ⁻³	21,91x10 ⁻⁵	4,38x10 ⁻⁶	14,01x10 ⁻⁷	13,80x10 ⁻⁴	1,172

Na figura 27 observamos o gráfico com a massa adsorvida por grama de adsorvente em função da concentração de equilíbrio do adsorvato em solução, indicando uma adsorção aproximadamente linear com a concentração de equilíbrio.

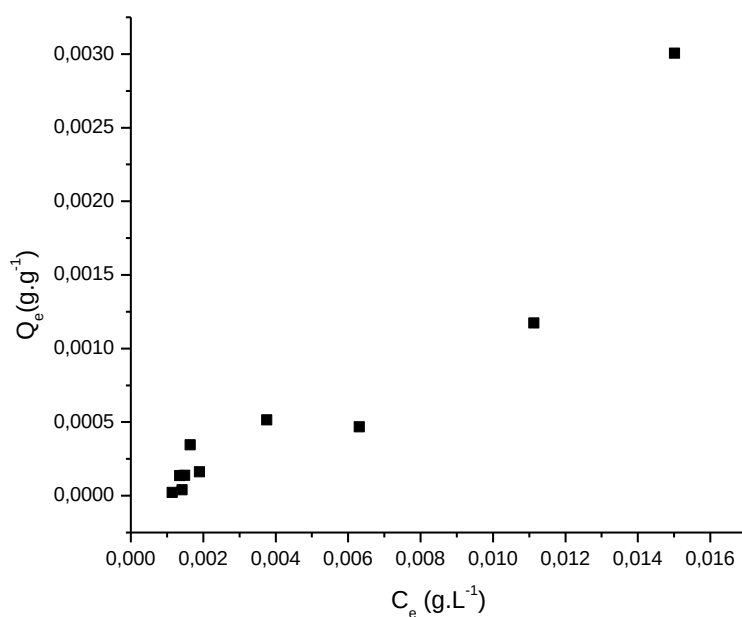


Figura 27: Gráfico com a quantidade adsorvida por grama de adsorvente em função da concentração de equilíbrio do adsorvato.

A massa de nano partícula de óxido de ferro que foi utilizada para o desenvolvimento das análises de adsorção em um geral foi de 0,1 g como mostra a tabela 3 em relação a concentração de sulfeto.

Tabela 3: Relação da concentração com a massa de nano partícula utilizada

Concentração (mol.L ⁻¹)	M nano partícula (g)
35x10 ⁻⁶	0,1031
50x10 ⁻⁶	0,1063
65x10 ⁻⁶	0,1083
75x10 ⁻⁶	0,1062
85x10 ⁻⁶	0,1030
1,0x10 ⁻⁴	0,1050
2,0x10 ⁻⁴	0,1031
3,0x10 ⁻⁴	0,1015
5,0x10 ⁻⁴	0,1004
1,0x10 ⁻³	0,1029

Inicialmente os valores de absorvância obtidos por meio da figura 25 foram ajustados aos modelos de Langmuir, Temkin e Freundlich. O modelo de Langmuir não forneceu bom ajuste não sendo abordado.

O modelo proposto por Freundlich é um modelo empírico, que pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo matemático ajustado à equação linear é mostrado na equação 1 e os valores experimentais ajustados ao modelo são mostrados na figura 28.

$$\log Q_e = \log KF + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. 1}$$

onde: Q_e quantidade de soluto adsorvida, KF constante de adsorção, $1/n$ constante relacionada à heterogeneidade da superfície e C_e concentração de equilíbrio em solução.

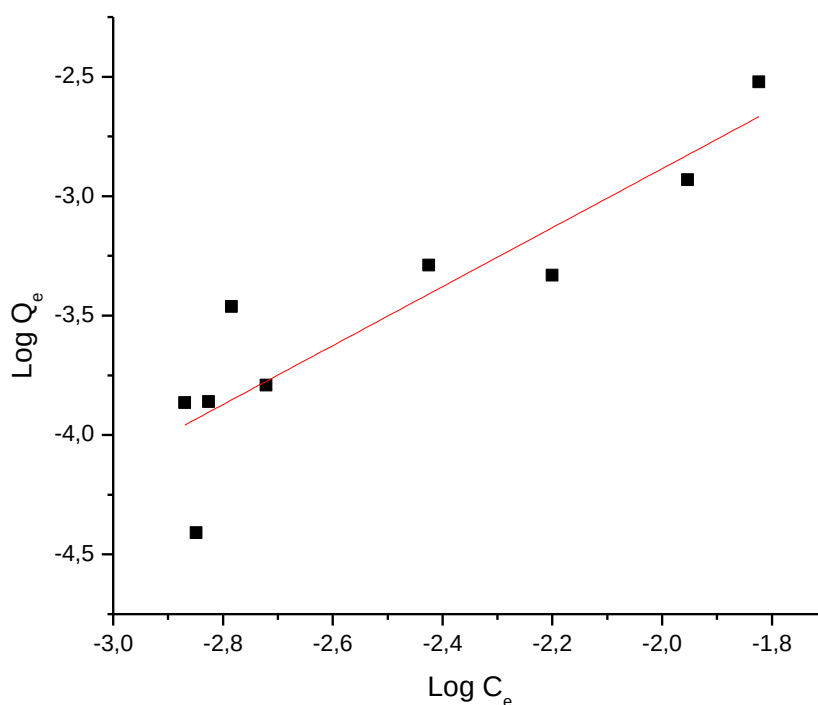


Figura 28: Gráfico com os valores experimentais ajustados ao modelo de Freundlich, Q_e em g.g^{-1} e C_e em g.L^{-1}

Os valores ajustados mostrados na figura 28 forneceram $1/n$ de $1,24 \pm 0,23$ e $\log K_F$ de $-0,42 \pm 0,57$, com R^2 de 0,78.

Para o modelo de Temkin foi observado um ajuste melhor que o obtido para Freundlich (R^2 de 0,83), o gráfico é mostrado na Figura 29 e as constantes obtidas são $RT/b = 4,19 \times 10^{-4} \pm 0,66 \cdot 10^{-4}$ e $\ln a = 6,83 \pm 0,94$. Em relação ao Freundlich o modelo de Temkin considera uma redução da energia de adsorção linear conforme aumenta a quantidade adsorvida, sendo este modelo mais adequado para adsorção em meio aquoso, a equação aplicada ao modelo é mostrada na equação 2.

$$q_e = (RT/b) (\ln(a) + \ln(C_e)) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio; R : constante universal dos gases; T : temperatura; b : constante de Temkin em relação ao calor de sorção; a : constante da isoterma de Temkin e C_e : concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio.

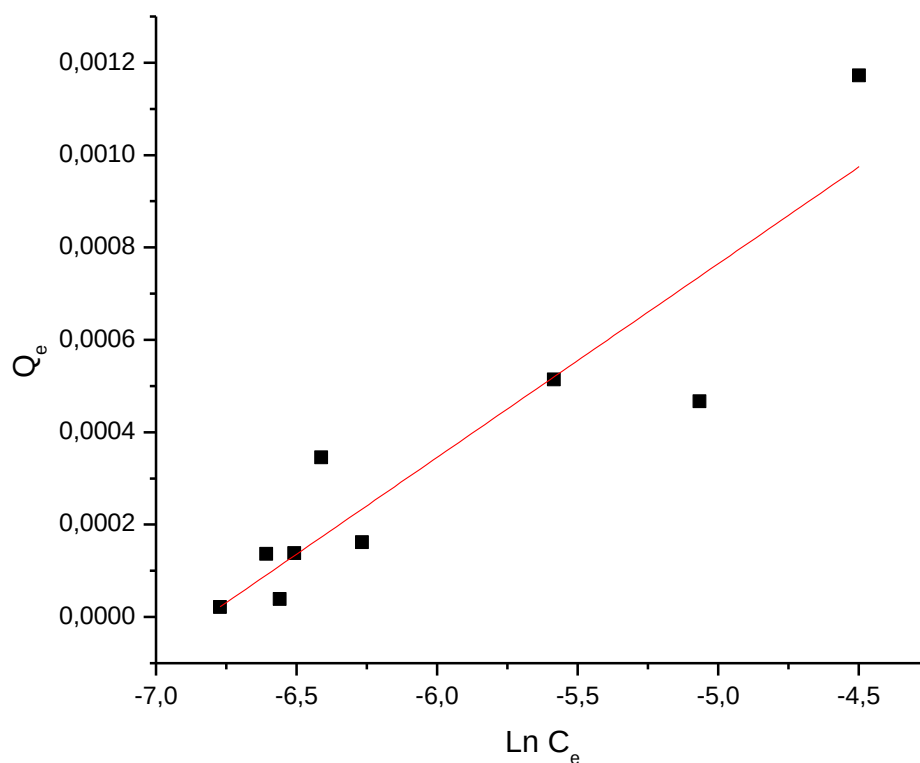


Figura 29: Gráfico com os valores experimentais ajustados ao modelo de Temkin, Q_e em g.g⁻¹ e C_e em g.L⁻¹

Assim, para ambos os modelos indicam que os sítios de adsorção são heterogêneos e há uma alteração da energia do sítio de adsorção com a variação do grau de recobrimento da superfície.

Não foi observado uma saturação da superfície do adsorvente, indicando que a quantidade de sulfeto adsorvida por grama de adsorvente é maior do que a estudada neste trabalho, o maior valor obtido foi de 3,0 mg por grama de adsorvente, segundo este valor uma grama de adsorvente seria suficiente para purificar cerca de 1,15 litros de gás.

CONCLUSÃO

No que diz respeito a caracterização da nanopartícula, pode-se observar que a microscopia eletrônica obteve valores um pouco maior que 100,0nm, porém no raio -x os valores caem de 50,0nm, considerando que a microscopia utiliza de uma fina camada de ouro para a obtenção desse resultado, possuindo então uma alteração no diâmetro médio devido a isso, considera-se então que o resultado que mais se encaixa são os de raio-x, pois possuem um número menor de interferentes.

A cinética encontrada nesse trabalho é considerada rápida, visto que comparada com os outros autores como diz nos resultados, mesmo que não sendo óxido de ferro como o adsorvente utilizado, já este trabalho observou a reação acontecendo de forma total entre 5 e 10 minutos utilizando óxido de ferro como adsorvente.

A purificação da solução por meio da adsorção utilizando nano partículas de óxido de ferro é considerada possível, quando a partir da purificação conseguimos eliminar o sulfeto. O comportamento esperado para acontecer no gráfico da figura 19 é que se estabilizasse na quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente, porém não obteve essa estabilização.

Neste trabalho foi observado que a nanopartícula adsorveu 3mg/g de adsorvente, porém como o gráfico da figura 19 que demonstra isso consegue perceber que é provável que consiga adsorver um valor superior a este.

Segundo os modelos, os sítios apresentados nesse trabalho são heterogêneos, pois os melhores ajustes foram no diagrama de Temkin e Freundlich.

Os valores obtido neste trabalho indicam que 1 grama do adsorvente purifica, no mínimo, 1,15L de biogás.

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ABRAMOVAY, Ricardo (Org.). Biocombustíveis: a energia da controvérsia. São Paulo: **Editora Senac**, 184 p., 2009.

AGARWAL, Avinash Kumar. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, United Kingdom, v. 33, n.3, p. 233-271, 2007.

AL-MARZOUQUI, M., EL-NASS, M., MARZOUK, S., “Modeling of Chemical Absorption of CO₂ in Membrane Contactors”, **Separation and Purification Technology**, v. 62, pp. 501-508, 2008.

ANTUNES, R; MANO, A. P. **Odores em Estações de Tratamento de águas residuárias**, In: Anais do 7 congresso da Água, Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, 2004.

ARMSTRONG, A. P. et al. Energy and greenhouse gas balance of biofuels for Europe: an update. **Brussels: CONCAWE**, 2002. 18 p. (CONCAWE. Report, 2/02).

BARRERA, P. Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural. São Paulo: **Ícone**, 106 p., 1993.

BERGMANN, K.; O'KONSKY, C. T. A Spectroscopy study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. **Journal of Physical Chemistry**. v. 67, p. 2169-2177, 1963.

BRENNAN, B. Odour nuisance. **Water and Waste Treatment**, vol. 36, p. 30-33, 1993

D. A. Skoog, D. W. West, F. J. Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th ed., **Saunders College Publishing: New York**, 1992.

DENG, Y.; XU, J.; LIU, Y.; MANCL, K. Biogas as a sustainable energy source in China: Regional development strategy application and decision making. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 294-303, 2014.

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

DUTSCHK, V.; SABBATOVSKIY, K. G.; STOLZ, M.; GRUNDKE, K.; RUDOLY, V. M.; *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 267, 456.

EASTER, C.; QUIGLEY, C.; BURROWES, P.; WITHERSPOON, J.; APGAR, D. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, p. 93-104, 2005.

ELSNER, M. P., MENGE M., MÜLLER C., AGAR, D. W. The Claus process: teaching an old dog new tricks. **Elsevier - Catalysis Today**, 2003.

FINLAYSON-PITTS, B.; PITTS JR., J.N.; Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, San Diego: **Academic Press**, 2000.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. **Rev. Estudos Avançados**, Ed. 21 pg 59, 2007.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH, **Quim. Nova** 2008, 31, 518.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**. v. 20, p. 295-300, 2002.

HADDAD, P. S.; MARTINS, T. M.; LI, L. D.; LI, L. M.; METZE, K.; ADAM, R. L.; KNOBEL, M.; ZANCHET, D. Structural and morphological investigation of magnetic nanoparticles based on iron oxides for biomedical applications, **Materials Science and Engineering: C** v. 28, n. 4, p. 489 – 494, 2008.

HADEN Jr., W. L. e SCHWINT, I. A. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 59, Nº. 9, p. 58-69, Set 1967.

HAW, C. Y.; MOHAMED, F.; CHIA, C. H.; RADIMAN, S.; ZAKAIRA, S.; HUANG, N. M.; LIM, H. N., Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents. **Ceramic International** – 36- 1417-1422, 2010.

H. H. Jaffé, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, **Wiley**: New York, 1962

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Diretoria de Pesquisas. Coordenação de Agropecuária. Pesquisa da Pecuária Municipal 2007-2008. Disponível em: <
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2008/defaulttabzip.shtm>
>. Acesso em 20/06/2017..

JUANG, R. S.; LEE, T. S.; Oxidative pyrolysis of organic ion exchange Resins in the presence of metal oxide catalysts, **J. Hard. Mater.** B92, 301-314, 2002.

JUNIOR.H, S.; FREITAS, G. R. S.; PEREIRA, F. R. S.; FARIAS, R. F.; PEREIRA, F. C.; Determinação colorimétrica de metabissulfito, **Eclética Química**, vol. 35, n.3, 2010.

KEITH, T. Prognosis and Hazards, Akutan Volcano, Geophysical Institute(UAF) Alaska Div. of Geological and Geophysical Surveys, **U.S.Geological Survey**, 1996

KUNZ, Airton; OLIVEIRA, Léo de; PICCININ, Luciana Sonza. **Manual de Análise do Biogás**. Florianópolis: Alfabeta, 2007.

LAIDLER, J.K. The world of physical chemistry, **Oxford Univ. Press**, 233- 283, 1993.

LAMBERT, J. Introduction to Organic Spectroscopy. **New York: Macmillan**, 1987

LEE, E. Y.; CHO, K. S.; RYU, H. W.; Simultaneous removal of H₂S and NH₃ in biofilter inoculated with *Acidithiobacillus thiooxidans* TAS. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, vol 99, n 6, p 611-615, 2005.

LENS, P. N. L.; VISSER, A.; JANSEN, A. J. H.; HULSHOFF-POL, L. W.; LETTINGA, G. Biotechnological treatment of organic sulphate-rich wastewaters. **Environmental Science and Technology**, v.28, p.41-88. 1998.

MAAT, H.T.; HOGENDOORN, 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**, Netherlands, p.183-187, Oct. 2004.

MANAHAN, S.E.; Environmental Chemistry, Michigan: **Lewis Publishers**, 1991

METCALF; EDDY Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse.4 ed. **Metcalf e Eddy, Inc.**, 2004. 1819p

MORALES, A. R.; CRUZ, C. V. M.; PERES, L. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL – Avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 5, n. 2, p 01-07,2010.

NETO, E. D. D., ALVARENGA, L. H., COSTA, L. M., NASCIMENTO, P. H., SILVEIRA, R. Z., LEITE, L. H. M. Implementação e avaliação de um biodigestor de produção descontínua. **Rev. Exacta**. Vol. 3 nº 2. Belo Horizonte. 2010.

NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. **Editores Springer**, 2009. 222 p. ISBN 978-1-84882-670-0

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

PINNA, N.; NIEDERBERGER, M. Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 29, p. 5292–5304, 2008

PÖPEL, H. J. Aeration and gas transfer. 2 ed Delft, **Delft University of Technomic Publishing Co**, Lancaster, EUA, 1979. 589 p.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from a artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. **Environment International**. v. 28, p. 29-33, 2002.

SANT'ANNA, José P. Nanotecnologia minúsculas partículas, grandes negócios. **Química e Derivados**, ed. 443, São Paulo,2005

SAHU, P.; PRASAD, B. L. V. Effect of digestive ripening agente on nanoparticle size in the digestive ripening process, **Chemical Physics Letters [S. I.]**, v. 525-526, n 0, p. 101- 104, 2012.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimativa do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no brasil. **Biomassa e Energia**. v. 2., n. 1, p. 57-67, 2006.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineer**. In: McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering, 3. Ed. 533 p. Singapura, 1978.

SCHEUNEMANN, Ricardo. Oxidação seletiva do CO com catalisadores Pt suportado em óxidos mistos de Ferro-Zirconia. **Tese de Doutorado**, UFRJ, 2009, p. 1-156, 2009.

SCOPEL, E.; CONTI, P. P.; DALMASCHIO, C. J.; Evaluation of solvothermal reaction route to obtain colloidal solution of magnetite nanoparticles. **Brazilian Journal of Production Engineering**, vol. 2, n. 2, p. 48 -53., 2016.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4th edition. London: Butterworth-Heinemann, 1994. 306p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental; **Bookman**: Porto Alegre, 2002.

STAUDINGER, J. e ROBERTS, P. V. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. Crit. **Rev. Environ. Sci. and Technol.**, v.26 (3), p.205-297, 1996.

SZARBLEWSKI, M. S., SCHNEIDER, R. C. S., MACHADO, E. L., Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, n. 1, p. 62-74, 2012.

VIEIRA, B. F.; COUTO, P. T.; SANCINETTI, G. P.; KLEIN, B.; VAN ZYL, D.; RODRIGUEZ, R; P., The effect of acidic pH and presence of metals as parameters in establishing a sulfidogenic process in anaerobic reactor. **Journal of Environmental Science and Health. Part A., Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering** v.1, p. 1-5, 2016.

VENTURI, P.; VENTURI, G. Analysis of energy comparison for crops in European agricultural systems. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 3, p. 235-255, Sept. 2003.

YAMAMOTO, T.. Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 377, p. 284 – 290, 2012.

YOUJI, L.; XIAODONG, L.; JUNWEN, L.; JING, Y.; **Catal. Commun.**, 6, 650, 2005.