

Estudo de purificação de biogás utilizando ácidos húmicos como material adsorvente

Biogas purification study using humic acids as adsorbent material

Francine Nhoato Machado Peres Aguiar
faguiar@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Medianeira, Paraná, Brasil

Laercio Mantovani Frare
laercio@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Medianeira, Paraná, Brasil

Renata Mello Giona
renatam@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Medianeira, Paraná, Brasil

Henrique Cesar Almeida
henrique.almeida@unila.edu.br
Universidade Federal da Integração Latino-Americana - Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil

RESUMO

Nas últimas décadas, o elevado crescimento e desenvolvimento tecnológico conduzido pelo homem, trouxe um aumento excessivo na emissão de gases poluentes na atmosfera. Muitos destes são liberados indevidamente ou sem qualquer tratamento, portanto, o grande obstáculo é diminuir essa emissão e aplicar formas alternativas para que o gás seja distribuído na sua forma mais limpa. O processo de adsorção é um dos métodos mais aplicados quando se trata da remoção de gases, é uma técnica definida pela transferência de um componente em fase líquida ou gasosa até uma superfície de um material sólido. Neste experimento, utilizou-se ácido húmico como material adsorvente para avaliar a adsorção de componentes do biogás. Foi analisada a eficiência do ácido húmico na redução da concentração em função do tempo de gás metano (CH₄), gás carbônico (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S). A purificação expressou resultados eficazes exibindo concentrações com redução de 50% de CH₄, 60% e CO₂ e 80% de H₂S. Dessa forma, os resultados obtidos com o estudo do ácido húmico mostrou-se eficiente na adsorção dos principais componentes do biogás.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás. Purificação. Ácido húmico.

ABSTRACT

In recent decades, the high growth and technological development led by man has brought an excessive increase in the emission of polluting gases in the atmosphere. Many of these are released improperly or without any treatment so the major obstacle is to decrease this emission and apply alternative ways for the gas to be distributed in its cleanest form. The adsorption process is one of the most applied methods when it comes to the removal of gases, it is a technique defined by the transfer of a liquid or gaseous component to a surface of a solid material. In this experiment, the adsorption was applied in the removal of gases from the biogas with the use of humic acid (adsorbent material). The efficiency of the humic acid in the reduction of the concentration with time of methane gas (CH₄), carbon dioxide gas (CO₂) and hydrogen sulphide (H₂S) was analyzed. Purification expressed effective results exhibiting concentrations with 50% reduction of CH₄, 60% and CO₂ and 80% of H₂S. Thus, the results obtained with the humic acid study proved to be efficient in the adsorption of the main components of the biogas.

KEYWORDS: Biogas. Purification. Humic acid.

Recebido: 31 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

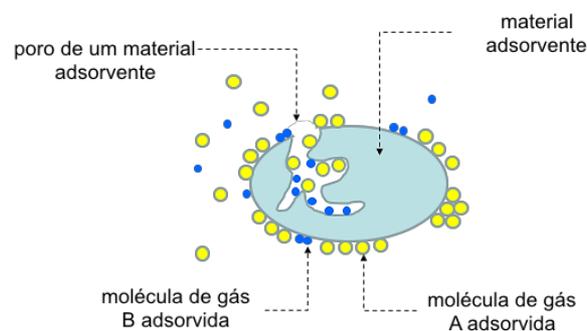
Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Um dos desafios da atualidade é diminuir a emissão de gases poluentes na atmosfera. Isso porque muitos são produzidos e liberados sem o devido tratamento ou cuidado. Um dos tratamentos mais utilizados para a remoção de gases é a adsorção. A adsorção de gases pode ser explicada da seguinte forma: trata-se de um processo em que ocorre a transferência de massa de um componente presente na fase gasosa, chamado de adsorvato, para a superfície de um material sólido, denominado de adsorvente. Na Figura 1 pode-se visualizar um exemplo do processo de adsorção de diferentes adsorvatos por um adsorvente.

Figura 1 - Exemplo de um processo de adsorção de substância sobre um material adsorvente



Conforme pode ser observado na Figura 1, moléculas de um gás A e B, de diferentes tamanhos moleculares são adsorvidos na superfície de um sólido adsorvente genérico. Dessa forma, pode-se entender que quanto maior a superfície de contato disponível, maior é a quantidade de material que pode ser adsorvida.

No processo de adsorção, para tratamento de gases ou vapores, objetiva-se encontrar um material adsorvente que seja seletivo na remoção de um determinado componente gasoso. Segundo Khan et al., (2017), substâncias tais como zeólitas, alumina e sílica gel também são utilizadas em processos de adsorção.

Para os materiais adsorventes, há duas características importantes: a capacidade de retenção e o ponto de ruptura. A capacidade de retenção é definida como a razão entre a massa da substância adsorvida e a massa de material adsorvente. O ponto de ruptura, por sua vez, representa a saturação do material adsorvente durante a operação de um processo de adsorção.

Uma das aplicações da adsorção é na remoção de gases do biogás. O biogás é uma mistura gasosa composta, principalmente, por metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3), sulfeto de hidrogênio (H_2S), vapor de água entre outros.

A utilização de compostos adsorventes para a remoção de contaminantes tais como CO_2 e H_2S tem o objetivo de aumentar a concentração do CH_4 para que o biogás seja utilizado como um combustível mais eficiente. A presença de CO_2 no biogás afeta, muitas vezes, a eficiência de combustão do biogás, bem como a eficácia dos motores de combustão interna necessitando um fluxo maior de gás contendo CH_4 para produzir uma certa quantidade de energia (ANDRIANI et al., 2014). O H_2S é um gás incolor, de cheiro desagradável característico que lembra um ovo podre, extremamente tóxico e mais denso do que o ar. O H_2S sempre está



presente no biogás, sendo que sua concentração varia com a matéria-prima utilizada no processo de digestão. Este componente deve ser removido a fim de evitar corrosão em compressores, tanques de armazenamento de gás e motores.

Portanto, a busca por materiais adsorventes que reduzam a concentração de CO_2 e H_2S foi um dos objetivos deste projeto de pesquisa. Entre os materiais que podem ser utilizados, decidiu-se a avaliação da capacidade de adsorção do ácido húmico. O ácido húmico é proveniente de substâncias húmicas, um dos principais componentes da matéria orgânica. Esses, influenciam nas propriedades do solo e podem ser classificadas em húmicas, ácidos húmicos e fúlvicos de acordo com a solubilidade, reatividade e o tamanho da molécula. O ácido húmico é a parcela escura extraída geralmente em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído (OLIVEIRA, 2011). Os ácidos húmicos possuem diferentes formas de interações para formação de complexos e são denominados de "bioproveniências", isto é, substâncias que podem estruturar microsítios, fixando diferentes moléculas (SUTTON; SPOSITO, 2005). Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção de CO_2 e H_2S de um biogás padrão utilizando-se ácido húmico comercial.

MÉTODOS

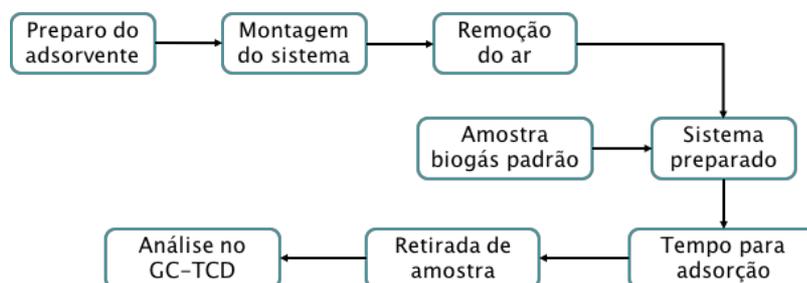
Material. Para a realização dos ensaios experimentais, foram utilizados os seguintes materiais:

1. Seringa de plástico de volumes de 10 e 60 mL;
2. Seringa Gastight de capacidade de 500 μL (Hamilton);
3. Válvula de 3 vias;
4. Ácido húmico (Sigma Aldrich);
5. Biogás padrão de composição igual a 85,01% CH_4 , 10,02% CO_2 , 0,1% H_2S , 2,88% N_2 , 1,98% O_2 ;
6. Cromatógrafo Gasoso com Detector de Condutividade Térmica (TCD) – (marca Perkin Elmer, modelo Clarus 680).

Metodologia experimental. Os experimentos foram realizados de acordo com as etapas apresentadas na Figura 2. Na primeira etapa o adsorvente (Ácido Húmico) foi preparado para ser utilizado nos ensaios. Em seguida montou-se o aparato experimental conforme pode ser visualizado na Figura 3, com três seringas e uma válvula de 3 vias. O adsorvente foi adicionado na seringa de 10 mL e esta conectada no sistema por meio da válvula de 3 vias. Após a montagem do sistema, foi necessário remover a maior quantidade possível de ar para evitar contaminações. Foi feita a remoção de ar pela seringa de 60 mL e após isso, realizou-se a amostragem de biogás de concentração conhecida (biogás padrão) por meio da seringa de 60 mL e esta, conectada no aparato.

O biogás era transferido para a seringa de 10 mL e aguardava-se um período de tempo para que ocorresse a adsorção do adsorvato. Amostras eram retiradas por meio da seringa *gastight* (Figura 3) em intervalos de tempo pré-estabelecidos. As amostras eram analisadas por meio de cromatografia gasosa para avaliar a variação da concentração dos componentes do biogás.

Figura 2 - Etapas da realização da análise de adsorção de biogás em ácido húmico.



Fonte: Autoria própria.

Figura 3 - Aparato experimental para os ensaios de adsorção.



Fonte: Autoria própria.

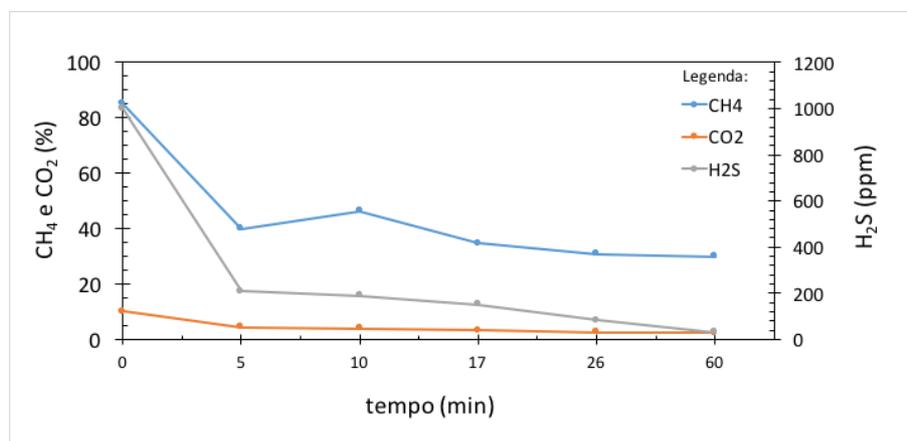
Cada amostra de biogás era constituída por um volume de 150 μL . Todas as amostras eram analisadas em duplicata. A análise da composição de biogás foi realizada em um cromatógrafo com Detector de Condutividade Térmica (TCD) (marca Perkin Elmer, modelo Clarus 680), onde identificou-se frações de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Foi utilizada uma coluna empacotada Plot Q, utilizando-se Hélio (pureza < 99%) como gás de arraste a uma vazão de $30,0 \text{ mL min}^{-1}$ e uma rampa de aquecimento que permanecia numa temperatura de $32 \text{ }^\circ\text{C}$ durante os 3,5 minutos iniciais, aumenta de $32 \text{ }^\circ\text{C}$ até $100 \text{ }^\circ\text{C}$ numa taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, ao chegar em $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e permanece nesta temperatura por 2 minutos.

Os parâmetros avaliados foram: a remoção das concentrações de Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), Dióxido de Carbono (CO_2) e Metano (CH_4) e a capacidade de adsorção do ácido húmico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar a capacidade de adsorção do ácido húmico, foram analisadas as concentrações de CH_4 , CO_2 e H_2S , (Figura 4) em função do tempo no sistema experimental apresentado. No tempo inicial, a concentração do CH_4 equivale a 85,01% (biogás padrão). Nos resultados obtidos para a adsorção do CH_4 após 5 minutos, quando foi retirada a primeira amostra, mostrou uma concentração de, aproximadamente, 40%. Isso representa uma redução de 50% em relação à concentração inicial. Nas amostragens seguintes, a redução da concentração não foi significativa. Isso pode indicar que foi atingida a capacidade de adsorção do material utilizado. Na adsorção de CO_2 , no tempo inicial a concentração padrão é de 10,02% e após 5 minutos do processo, a amostra estava com uma concentração de, aproximadamente, 4%. Ou seja, uma redução de 60% da concentração inicial. Nos tempos seguintes, de 10 a 25 minutos, as amostras retiradas ainda apresentaram reduções na concentração do CO_2 . Após 25 minutos houve a estabilização da concentração, indicando que o sistema não possuía capacidade de remover o CO_2 presente na amostra. Da mesma forma, os resultados obtidos para a adsorção de H_2S no início do experimento, a concentração de H_2S correspondia a 0,1% do padrão, ou seja, 1000 ppm. Após o tempo de 5 minutos para a adsorção, a concentração da primeira amostra constatou uma diminuição de, aproximadamente, 80% em relação a composição padrão inicial. Na sequência dos tempos, visualizou-se ainda uma progressão na redução da concentração o que é interessante quando se trata do H_2S , gás incolor, cheiro desagradável, tóxico para o ser humano e provoca corrosões em ambientes metálicos.

Figura 4 – Variação das concentrações de CH_4 , CO_2 e H_2S



Fonte: Autoria própria

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio dos resultados obtidos por esse estudo, o ácido húmico mostrou-se eficiente na adsorção dos principais componentes do biogás. Novos testes devem ser realizados em um tempo inferior a 5 minutos para avaliar a capacidade de adsorção do material. O ácido húmico comercial não é indicado para ensaios de purificação de biogás com finalidade energética, uma vez que também removeu, significativamente, o CH_4 além do CO_2 e H_2S .



REFERÊNCIAS

ANDRIANI, D.; WRESTA, A.; ATMAJA, T. D.; SAEPUDIN, A. A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas through CO₂ Removal Using Various Techniques. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, v.172, p.1909-1928, 2014.

KHAN, I.U.; OTHMAN, M.H.D.; HASHIM, H.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A.F.; RAZEI-DASHTARZHANDI, M.; AZEELE, I.W. Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. **Energy Conversion and Management**, 150, 277-294, 2017.

OLIVEIRA, E. A. B. AVALIAÇÃO DE MÉTODO ALTERNATIVO PARA EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM FERTILIZANTES ORGÂNICOS. 2011. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de PÓS-graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônomo, Campinas, 2011. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/areadoinstituto/posgraduacao/dissertacoes/pb1213909%20ELIEZER%20AUGUSTO%20BAETA%20DE%20OLIVEIRA.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2018.

SUTTON, R. ; SPOSITO, G. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environmental Science & Technology*, [s.l.], v. 39, n. 23, p.9009-9015, dez. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es050778q>.