

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA**

**LUCAS MARTINS DALZOTO**

**CASCA DE JERIVÁ UTILIZADA COMO FILTRO PARA A REDUÇÃO DE SULFETO  
DE HIDROGÊNIO EM BIOGÁS GERADO EM BIODIGESTORES**

**PONTA GROSSA  
2019**

**LUCAS MARTINS DALZOTO**

**CASCA DE JERIVÁ UTILIZADA COMO FILTRO PARA A REDUÇÃO DE SULFETO  
DE HIDROGÊNIO EM BIOGÁS GERADO EM BIODIGESTORES**

Dissertação apresentada como requisito para aprovação de aluno no Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Bioenergia.

Orientador: Luiz Claudio Garcia

**PONTA GROSSA  
2019**

D153 Dalzoto, Lucas Martins  
Casca de Jerivá utilizada como filtro para a redução de sulfeto de hidrogênio em biogás gerado em biodigestores / Lucas Martins Dalzoto Ponta Grossa, 2019.  
78 f., il.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia – Área de concentração – Bioenergia), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Claudio Garcia  
Coorientador: Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira Souza

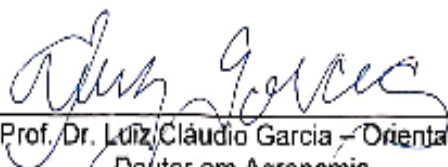
1. Argila expansiva. 2. Bioenergia. 3. Carvão comercial Alphacarbo®. 4. Energia renovável. 5. *Syagrus romanzoffiana*.  
I. Garcia, Luiz Claudio. II. Souza, Eder Carlos Ferreira. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Bioenergia. IV. T.

CDD : 661.8

## TERMO DE APROVAÇÃO

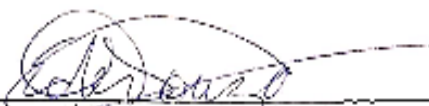
### LUCAS MARTINS DALZOTO CASCA DE JERIVÁ UTILIZADA COMO FILTRO PARA A REDUÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM BIOGÁS GERADO EM BIODIGESTORES

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Bioenergia na  
Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de concentração: Biocombustíveis.



---

Prof. Dr. Luiz Cláudio Garcia – Orientador  
Doutor em Agronomia  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



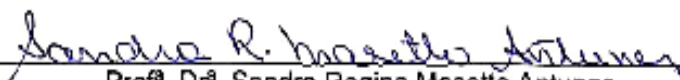
---

Prof. Dr. Éder Carlos Ferreira de Souza  
Doutor em Química  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Prof. Dr. Rosilene Aparecida Prestes  
Doutora em Ciências  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná



---

Prof. Dr. Sandra Regina Masetto Antunes  
Doutora em Química  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Ponta Grossa, 2019.

Dedico à minha esposa e ao meu pai.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa pelo apoio e suporte em todos os momentos.

Ao meu pai, por me disponibilizar recursos para realização dessa pesquisa.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa/UEPG e ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia por tornar possível a realização desse trabalho.

Ao meu orientador, professor Dr. Luiz Cláudio Garcia e ao co-orientador prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza pela orientação e apoio durante o trabalho.

Ao grupo Vale do Jotuva<sup>®</sup> por proporcionar um local adequado para os testes a campo.

Aos laboratórios LAQes, laboratório de Análises de combustíveis e biocombustíveis/LACBIO e ao laboratório Multiusuário a UEPG/LABMU; pela disponibilidade dos equipamentos e auxílio na realização das análises referente ao trabalho.

A todos os colegas de trabalho do LAQes e da Pós-Graduação pelo companheirismo e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Às professora Dr<sup>a</sup>. Maria Elena Payret Arrúa e Dr<sup>a</sup> Sandra Regina Masetto Antunes, pelos esclarecimentos e sugestões.

Ao professor Dr. Pedro Henrique Weirich Neto pelo apoio e sugestões durante este trabalho.

**DALZOTO, Lucas Martins. Casca de jerivá utilizada como filtro para a redução de sulfeto de hidrogênio em biogás gerado em biodigestores. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.**

## **RESUMO**

Como as demandas de energia estão aumentando, devido principalmente ao crescimento populacional, é muito importante concentrar-se no desenvolvimento de energia limpa, como o biogás. Objetivou-se verificar se a casca de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) pode ser utilizada como filtro para a redução de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em biogás gerado em biodigestores. Para isto a casca de jerivá foi moída e carbonizada; com posterior caracterização do material pela fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>), difratometria de raios X, análise termogravimétrica, análise imediata (determinação do teor de umidade, determinação do teor de matéria volátil, determinação do teor de cinzas, determinação do teor de carbono fixo) e testes em azul de metileno. Empregou-se o delineamento experimental inteiramente aleatorizado, com oito tratamentos e três repetições. Os tratamentos consistiram na coleta de teor de H<sub>2</sub>S presente no biogás sem filtro (controle), filtro de limalha de ferro sem impregnação de ferro (adsorvido) comercial da empresa ERBR-Bioenergia, e com os filtros formados por carvão de jerivá, carvão ativado comercial Alphacarbo® e argila expansiva; com e sem impregnação de ferro (adsorvido). Concluiu-se que o filtro de carvão Alphacarbo® adsorvido foi o mais eficaz na retirada de sulfeto de hidrogênio do biogás, ficando o filtro de casca de jerivá em posição intermediária entre os tratamentos.

**Palavras-chave:** Argila expansida, bioenergia, carvão comercial Alphacarbo®, energia renovável, *Syagrus romanzoffiana*.

**DALZOTO, Lucas Martins. Casca de jerivá utilizada como filtro para a redução de sulfeto de hidrogênio em biogás gerado em biodigestores. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.**

### **ABSTRACT**

As energy demands are increasing, due mainly to population growth, it is very important to concentrate on the development of clean energy such as biogas. The objective was to verify whether Jerivá bark (*Syagrus romanzoffiana*) can be used as a filter for the reduction of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) in biogas generated in biodigesters. For this the Jerivá bark was ground and carbonized; With posterior characterization of the material by the nitrogen physisorption (N<sub>2</sub>), X-ray diffractometry, termogravimetric analysis, immediate analysis (Determination of moisture content, determination of volatile matter content, determination of the content of Determination of fixed carbon content) and methylene blue tests. The experimental design was completely randomized, with eight treatments and three replications. The treatments consisted of the collection of H<sub>2</sub>S content in the biogas without filter (control), iron mesh filter without iron impregnation (adsorbed) from the commercial company ERBR-Bioenergy, and with the filters formed by Jerivá charcoal, commercial activated Charcoal Alphacarbo® and expansive clay; with and without iron impregnation (adsorbed). It was concluded that the Alphacarbo® carbon filter was the most effective in the removal of hydrogen sulfide from the biogas, and the Jeriva filter staying in an intermediate position between the treatments.

**Keywords:** Expansive clay, bioenergy, Alphacarbo® commercial activated charcoal, renewable energy, *Syagrus romanzoffiana*.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Oferta de energia elétrica por fonte (Hidráulica, Biomassa, Eólica, Gás Natural, Derivados de Petróleo, Nuclear e Carvão) no Brasil no ano de 2017.....	18
Figura 2 – Representação de um biodigestor de modelo Indiano, com a caixa de entrada (a), caixa de saída e divisões internas.....	27
Figura 3 – Representação de um biodigestor de modelo Chinês, com o tubo de entrada dos dejetos e a caixa de saída, por onde o gás sai.....	28
Figura 4 – Representação de um biodigestor modelo Canadense, o qual é de fluxo contínuo, horizontal e coberto por uma lona que se infla de acordo com o volume de gás.....	29
Figura 5 - Biodigestor de modelo de batelada, no qual os dejetos entram uma única vez por ciclo (batelada), e são regulados pelo registro de controle.....	30
Figura 6 - Processo da digestão anaeróbia, representados por quatro fases distintas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), e por uma fase instantânea para formação do sulfato (sulfetogênese).....	31
Figura 7 – Esquema demonstrando as diferentes formas do processo de dessulfuração que pode ocorrer por mecanismos físicos, químicos ou biológicos.....	36
Figura 8 – Processo de adsorção entre as moléculas do adsorvente e o adsorvato, mostrando que quando maior a superfície de contato, maior será a adsorção.....	36
Figura 9 – Mudanças estruturais durante o tratamento térmico do carbono, mostrando que a área superficial e volume de poros aumentam com a ativação do carvão.....	40
Figura 10 – Modelo bidimensional para a macroestrutura do carvão ativado ilustrando a rede, funcionalidade superficial e porosidade.....	41
Figura 11 – Formas possíveis de isotermas de adsorção: extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável.....	44
Figura 12 – Moagem da casca do fruto do jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ) em aparelho de moagem, laboratório de Agronomia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	47

Figura 13 – Forno mufla Zezimaq® para o processo de carbonização do carvão de jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ), laboratório de química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	48
Figura 14 – Processo de filtração dos materiais após processo de adsorção com cloreto de ferro, realizada com filtros de filtração rápida em laboratório de química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	49
Figura 15 – Processo de análise imediata do carvão de jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ), realizado em forno mufla Zezimaq®, laboratório de química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, para quantificar os teores de voláteis, cinzas, umidade de carbono fixo do carvão de jerivá, 2018.....	51
Figura 16 – Processo de construção dos filtros para remoção do H <sub>2</sub> S em gás produzido por biodigestor alimentado com resíduo de bovinocultura, laboratório de química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.....	53
Figura 17- Filtros prontos para serem utilizados para a remoção do H <sub>2</sub> S em gás produzido por biodigestor alimentado com resíduos de bovinocultura, construídos com tubulação de água de PVC, de 25 mm, e com pontas de cobre para a não contaminação do gás coletado, Ponta Grossa, 2018.....	54
Figura 18 – Sistema montado com o filtro e a bomba para manter a passagem de gás em um fluxo constante. Carambeí, 2018.....	55
Figura 19 - Difratoograma da argila utilizada nos filtros confeccionados para retirar o sulfeto de hidrogênio, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	58
Figura 20 - Difratoograma do carvão Alphacarbo® utilizado nos filtros confeccionados para retirar o sulfeto de hidrogênio, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	59
Figura 21 - Difratoograma do carvão de jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ) utilizado nos filtros confeccionados para retirar o sulfeto de hidrogênio, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	59
Figura 22 – Análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da casca de jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	60

Figura 23 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) da casca de jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ), Universidade Estadual de Ponta Gross, 2018.....	60
Figura 24 - Análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do carvão de jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	61
Figura 25 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) do carvão de jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	62
Figura 26 – Curvas de absorvência para a curva de calibração com azul de metileno, sendo utilizado sete diferentes soluções de azul de metileno com diferentes concentrações (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg g <sup>-1</sup> ), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	64
Figura 27 – Curva de calibração das soluções de azul de metileno, com as variáveis concentração e absorvência em função para comparar com os dados das curvas dos materiais testados nos filtros (carvão de jerivá, carvão Alphacarbo® e argila expansiva), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	64
Figura 28 – Isotermas de adsorção calculadas pelo método de Langmuir para carvão alphacarbo®, carvão de jerivá e argila, todos com e sem impregnação de ferro, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação energética entre o biogás (m <sup>3</sup> ) e diferentes fontes de energia em litros, quilos e quilowatt-hora.....	22
Tabela 2 – Composição média do biogás expressa em porcentagem, proveniente de diferentes resíduos de animais e vegetais.....	23
Tabela 3 – Tecnologias de limpeza de diferentes impurezas, por processos químicos e físicos.....	35
Tabela 4 – Análise superficial específica e volume de poros do carvão ativado Alphacarbo <sup>®</sup> , do carvão de jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ) e argila, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	57
Tabela 5 – Resultados de análise imediata para amostras de casca e carvão de jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ).....	63
Tabela 6 – Valores de q <sub>max</sub> para os diferentes materiais testados, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.....	66
Tabela 7 – Quantidade de sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S), em partes por milhão (ppm), coletado após diferentes tipos de filtros acoplados em um circuito gasoso gerado por biodigestão de resíduo oriundo da bovinocultura de leite, por um período de uma hora, 2018, Carambeí (Paraná – Brasil).....	68

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
3.1 IMPORTÂNCIA ENERGÉTICA.....	17
3.1.1 Matriz energética.....	17
3.1.2 Matriz elétrica.....	17
3.1.3 Biomassa.....	19
3.1.4 Biomassa de bovinos de leite.....	20
3.1.4.1 <i>Bovinocultura de Leite</i> .....	20
3.1.4.2 <i>Dejetos de bovinos de leite</i> .....	20
3.2 BIOGÁS.....	21
3.2.1 Biogás – características.....	21
3.2.2 Histórico do biogás.....	22
3.2.3 Biogás – composição.....	23
3.2.4 Fatores que influenciam na produção de biogás.....	24
3.2.4.1 Temperatura interna do biodigestor.....	24
3.2.4.2 Quantidade de matéria seca.....	24
3.2.4.3 Potencial hidrogeniônico.....	25
3.2.4.4 Nutrientes.....	25
3.2.4.5 Materiais tóxicos.....	25
3.2.5 Biodigestores.....	26
3.2.5.1 Biodigestores contínuos.....	26
3.2.5.1.1 Biodigestor modelo Indiano.....	26
3.2.5.1.2 Biodigestor modelo Chinês.....	27
3.2.5.1.3 Biodigestor modelo Canadense.....	28
3.2.5.2 Biodigestores batelada.....	29
3.2.6 Digestão anaeróbia.....	30
3.3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS.....	32
3.3.1 Poluição ambiental.....	32
3.3.2 Enxofre.....	33

3.3.3 Sulfeto de hidrogênio.....	33
3.3.4 Contaminação por sulfeto de hidrogênio e seus sintomas.....	34
3.3.5 Toxicidade do sulfeto de hidrogênio.....	34
3.3.6 Filtros para remoção do sulfeto de hidrogênio.....	35
3.3.7 Principais processos de remoção do sulfeto de hidrogênio.....	36
3.3.7.1 Mecanismos físicos.....	36
3.3.7.2 Mecanismos químicos.....	38
3.3.7.3 Mecanismos biológicos.....	39
3.3.8 Removendo o sulfeto de hidrogênio com óxidos de ferro.....	39
3.3.9 Filtros de sulfeto de hidrogênio com espumas vítreas.....	39
3.3.10 Filtros de sulfeto de hidrogênio com carvão ativado.....	40
3.3.11 Removendo o sulfeto de hidrogênio com argilominerais.....	42
3.4 JERIVÁ.....	42
3.5 ADSORÇÃO.....	43
3.5.1 Isotermas de adsorção.....	44
3.5.1.1 Isoterma de Langmuir.....	45
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
4.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO.....	47
4.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NOS FILTROS.....	47
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	49
4.3.1 Fisissorção de nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	49
4.3.2 Difratomia de raios X.....	50
4.3.3 Análise termogravimétrica.....	50
4.3.4 Análise de calorimetria exploratória diferencial.....	50
4.3.5 Análise imediata.....	51
4.3.5.1 Determinação do teor de umidade.....	51
4.3.5.2 Determinação do teor de matéria volátil.....	52
4.3.5.3 Determinação do teor de cinzas.....	52
4.3.5.4 Determinação do teor de carbono fixo.....	52
4.4 TESTE DE NÚMERO DO AZUL DE METILENO (MBN).....	52
4.5 CONSTRUÇÃO DOS FILTROS.....	53
4.6 DEJETOS E COLETA DO BIOGÁS.....	54
4.7 ANÁLISES A CAMPO.....	55
4.7.1 Delineamento experimental.....	55

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	57
5.1.1 Fisissorção de nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	57
5.1.2 Análise de difratometria de raios X.....	58
5.1.3 Análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	59
5.1.4 Análise Imediata.....	62
5.1.5 Testes em azul de metileno em laboratório.....	63
5.1.6 Testes a campo com os filtros.....	67
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A população brasileira ultrapassou mais de 205 milhões de pessoas e o mundo os sete bilhões, o que aumenta em muito a busca por bens de consumo, refletindo assim em uma maior produção de todos os setores. Desta forma a demanda por energia é crescente, tendo como consequência a elevação do potencial de contaminação ambiental. (IBGE, 2016).

Na busca por fontes alternativas de energia a intensa participação das fontes não renováveis na oferta mundial de energia constitui um desafio para a sociedade. Uma das formas mais interessantes é a utilização do biogás como fonte alternativa de energia, sendo um composto gasoso formado basicamente por metano – 60% ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono – 35 a 40% ( $\text{CO}_2$ ), e outros gases em menor quantidade, como o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

A produção de biogás acontece por um processo natural denominado digestão anaeróbia, o qual consiste em uma degradação natural da matéria orgânica por microrganismos, gerando além do biogás, compostos que podem servir como fertilizante. Esse tipo de digestão ocorre sem a presença de oxigênio, gerando os compostos mais simples ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ). Porém, simultaneamente, são produzidos compostos tóxicos, principalmente o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). (ABDESHAHIAN et al., 2015; CRISTIANO, 2015).

O sulfeto de hidrogênio é o composto liberado na reação mais perigoso, e sua eliminação deve ser feita quando é utilizado o biogás. Ele é considerado um gás extremamente tóxico, com cheiro característico e indesejável, mais denso que o ar, e ainda, muito inflamável. (MAINIER; VIOLA, 2005; MONTELEONE et al., 2011).

Além dos problemas aos humanos, é danoso aos biodigestores, pois quando combinado com água, forma o ácido sulfúrico, altamente corrosivo a canos de escape, lâmpadas de gás e motores. Logo, para expandir o uso do biogás é primordial atuar na remoção do sulfeto de hidrogênio, além da redução dos níveis de água, compostos halogenados e  $\text{CO}_2$ . (CRISTIANO, 2015; WEILAND, 2010).

Para que haja um decréscimo no volume de sulfeto de hidrogênio no biogás, métodos de filtragem vêm sendo desenvolvidos. Porém, muitos desses filtros são caros para se instalarem, sendo necessário mais estudos a respeito. Os óxidos de ferro vêm sendo utilizado com um certo sucesso, além de membranas, adição de oxigênio, adição



de cloreto de ferro, absorção química, absorção em água, processos biológicos, carvões ativados e espumas vítreas. (MACHADO et al, 2015).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Verificar se a casca de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) pode ser utilizada como filtro para a redução de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em biogás gerado em biodigestores.

### 2.2 Objetivos específicos

Para se atingir o objetivo geral a casca e o carvão de jerivá foram submetidos a uma caracterização de sua estrutura pelos métodos (fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>), difratometria de raios X, análise termogravimétrica (TG), análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise imediata - determinação do teor de umidade, determinação do teor de matéria volátil, determinação do teor de cinzas, determinação do teor de carbono fixo e testes em azul de metileno).

Também se avaliou filtros de diferentes materiais para reduzir o teor de sulfeto de hidrogênio H<sub>2</sub>S para comparar com o filtro produzido da casca de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), em biodigestores alimentados com resíduos de bovinocultura.

Com estes procedimentos pretendeu-se indicar o melhor filtro na remoção do sulfeto de hidrogênio, destacando o potencial da casca de jerivá para tal fim.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 IMPORTÂNCIA ENERGÉTICA

##### 3.1.1 Matriz energética

A busca inerente por crescimento e desenvolvimento de um país é um fator muito importante, já que para isso são necessários muitos recursos financeiros, e além disso, recursos energéticos. A garantia para manter o fornecimento de energia tornou-se um fator de extrema preocupação, pois a cada dia estamos nos tornando redutíveis na utilização de combustíveis fósseis e por isso faz-se necessário o uso de energias renováveis. (ANEEL, 2012).

Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN, 2017) e o Ministério de Minas e Energia (MME) (BRASIL, 2012), para a produção de energia primária no Brasil, 43,5% são de fontes renováveis, enquanto que a média mundial é em torno de 14%, e nos países desenvolvidos de 6%. Esse cenário é muito favorável ao país, já que possui quase que 3 vezes a mais que a média de outros países. Como destaque das renováveis, têm a biomassa da cana (17,5%), hidráulica (12,6%), lenha e carvão vegetal (8,0%) e outras renováveis (5,4%), como o biogás por exemplo que corresponde a cerca de 0,9% (Figura 1).

##### 3.1.2 Matriz elétrica

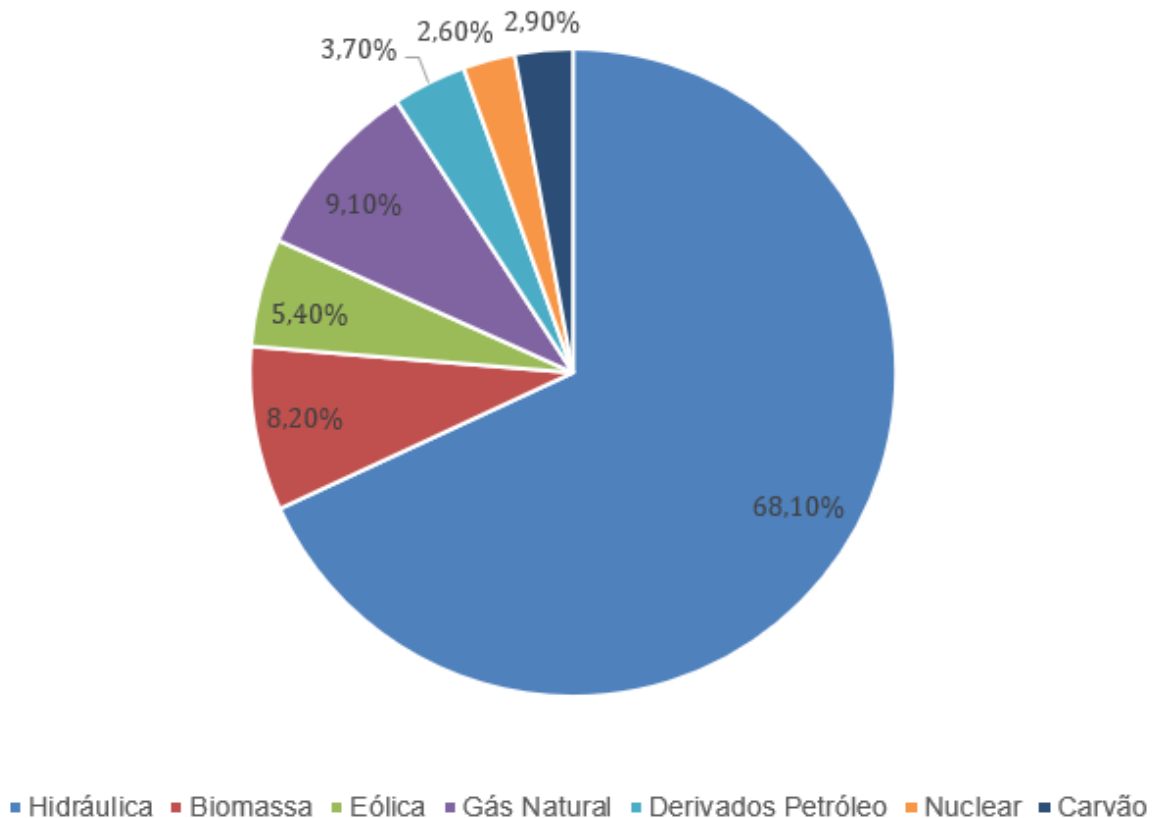
Quando se fala estritamente em produção de eletricidade, surge o termo matriz elétrica, que engloba as fontes de energia que no final do processo tem como objetivo a produção de eletricidade – que seriam fluxos de cargas elétricas para alimentar dispositivos. Nesse quadro, as fontes renováveis estão ainda mais presentes, sendo 81,7% de origens renováveis, na qual a energia proveniente de fonte hidráulica corresponde com mais de 68%, biomassa com 8,2%, e eólica com 5,4%. (BEN, 2017).

Dados interessantes mostram que a eletricidade oriunda de fontes não renováveis apresentou uma redução significativa em apenas um ano, sendo a produção de gás natural reduzida em 28,9%, a de derivados de petróleo em 52,8% e a de carvão em 9,8%. (DUPONT et al., 2015).

Outro fator muito importante da matriz elétrica brasileira, é que o consumo per

capita é muito menor quando em comparação com países do continente Europeu, EUA e China. No Brasil uma pessoa consome cerca de 2 MWh, enquanto na Europa cerca de 6 MWh, nos EUA quase 14 MWh, e na China quase 4 MWh, ou seja, o Brasil consome 3, 7, e 2 vezes menos que estes países respectivamente. (BRASIL, 2012).

Figura 1- Oferta de energia elétrica por fonte (Hidráulica, Biomassa, Eólica, Gás Natural, Derivados de Petróleo, Nuclear e Carvão) no Brasil no ano de 2017.



Fonte: Adaptado do Balanço Energético Nacional, 2017.

O cenário brasileiro é altamente positivo para as bioenergias, onde podemos incluir florestas, resíduos agropecuários, e os combustíveis de segunda e terceira geração. Devem-se aumentar os investimentos em políticas e programas que viabilizem e tornem os processos produtivos mais baratos, para que as fontes renováveis se tornem mais competitivas. Alguns pesquisadores acreditam que se os impactos ambientais forem contabilizados no processo produtivo, essas energias acabam se tornando mais baratas que as de origem fóssil, e dessa forma, além de serem socialmente corretas, vão se tornar economicamente viáveis, como é o caso da energia proveniente da biomassa, que é uma matéria-prima abundante no Brasil. (IPCC, 2011).

### 3.1.3 Biomassa

A biomassa é uma das formas energéticas mais flexíveis, disponível em diferentes formas e de várias origens. Com ela, pode ser gerada energia em praticamente todos os lugares, dos mais desenvolvidos aos mais dependentes países. Ela está disponível em diferentes formas físicas, e pode criar combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. Sendo assim, pode ser utilizada em diversos campos, sob diferentes formas e para vários fins. É considerada a mais antiga forma de fornecer energia à humanidade, como a queima da madeira; entretanto, seu potencial de exploração e crescimento está em desenvolvimento. Ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética, pois é possível produzir energia elétrica e biocombustíveis, como o bioetanol, biodiesel e biogás. (SILVA et al., 2008).

O aproveitamento da biomassa pode ser feito através da combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação e compressão), por processos termoquímicos (pirólise, gaseificação, liquefação e transesterificação) ou por processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação). (ANEEL, 2003).

As diferentes maneiras da biomassa ser reaproveitável, as vantagens de um armazenamento seguro e os diversos produtos que podem ser gerados deixam-na um vasto campo de utilizações bioenergéticas. O uso da biomassa como combustível pode contribuir em muito para a redução de gases estufa, reduzindo problemas sócio-político-ambientais. Isso ocorre pelo fato da biomassa consumir quase que totalmente as emissões de dióxido de carbono que é liberado, por meio da fotossíntese. Além disso, no caso do biogás, o metano é evitado de ir para a atmosfera, quando é 21 vezes mais poluente que o dióxido de carbono. (PETERSSON et al., 2007).

A biomassa no Brasil é de extrema importância a matriz energética, já que é a segunda fonte com maior contribuição, gerando mais de 17,5% para a produção de energia, e mais de 8% (54 TWh) para a produção de energia elétrica. (BEN, 2017).

### 3.1.4 Biomassa de bovinos de leite

#### 3.1.4.1 Bovinocultura de leite

Fazendo uma análise de indicadores econômicos e sociais, como o número de animais, quantidade de produção de leite, volume de exportação, número de empregos diretos e indiretos, percebe-se que a bovinocultura de leite brasileira vem crescendo a cada ano. (EMBRAPA, 2018).

O rebanho brasileiro é o quarto maior do mundo, estando atrás apenas da Índia, Estados Unidos da América e Paquistão. De acordo com dados da EMBRAPA (2018), a produção teve um crescimento de aproximadamente 400% em 40 anos, entre 1974 e 2014, em que a produção de leite foi de 7,1 bilhões de litros para 35,1 bilhões. Entre os anos de 2015 e 2017, a produção teve um déficit, devido à forte crise econômica, a qual o país passou, em que o preço do litro baixou cerca de 15%, aliado ao aumento do custo de produção em média de 12,5%. Em 2017, a produção voltou a subir 4%, com o aumento do preço ao produtor em 21,5%, em conjunto com o menor custo. O plantel efetivo brasileiro é de 18,606 milhões de animais. A região Sul é a principal produtora, responsável por quase que 40% da produção nacional, com um rebanho de mais de 4,141 milhões de animais. Dessa forma esses animais em grande número são também responsáveis pela produção de muitas toneladas de dejetos, que podem ser aproveitados para a produção de energia.

#### 3.1.4.2 Dejetos de bovinos de leite

Os sistemas de produção de bovinos de leite são responsáveis por gerar uma grande quantidade de resíduos, que quando tratados de forma correta são capazes de converter a matéria orgânica em biogás, que é uma fonte de energia para geradores de eletricidade. Os dejetos orgânicos são constituídos preferencialmente por fezes e urina; resíduos de rações; água de lavagem e de excesso dos bebedouros; e outros materiais em menor quantidade. (KUNZ; DE OLIVEIRA, 2006).

De acordo com Alves (2007), é importante destacar que a quantidade e a qualidade do resíduo produzido variam com o manejo de produção, sendo incluso portando, a quantidade de água, a formulação da ração e o número de animais. Além disso, a idade dos animais é algo que implica em várias mudanças na quantidade de

resíduo produzido, devido ao tamanho dos animais e ao seu metabolismo.

Para vacas em lactação, de até 600 kg, a produção média de resíduos é de cerca de 50 kg animal dia<sup>-1</sup>, o que convertendo para produção de biogás, fica em um valor de aproximadamente 0,360 m<sup>3</sup> por animal dia<sup>-1</sup>. Se, por exemplo, tomarmos como base uma propriedade com 500 animais em produção, têm-se então, pelo menos 2.500 kg de dejetos por dia produzidos, e 180 m<sup>3</sup> de biogás, que pode ser aproveitado para a geração de energia nas propriedades, economizando a compra de energia das redes, devido ao fato de ter características favoráveis a produção. (EMBRAPA, 2012).

## 3.2 BIOGÁS

### 3.2.1 Biogás - características

O Biogás é entendido como o gás gerado na digestão anaeróbia de compostos orgânicos. Seu ponto de ignição é na temperatura de 700°C, muito maior do que quando comparado com o da gasolina, que é de 350°C. (SASSE, 1988).

Para se avaliar a viabilidade do biogás, além de ser observado seu poder calorífero, é necessário avaliar a presença de contaminantes, acidez e pressão, para visualizar as adaptações necessárias para o seu uso. O poder calorífero varia de acordo com a composição do biogás, sendo diretamente proporcional a concentração de metano. Logo o ideal é produzir um biogás com o maior teor de metano possível. Como um exemplo médio de poder calorífero, um biogás com 50% de metano, vai ter um poder calorífero inferior de aproximadamente 15.000 kJ/kg. (COSTA, 2006; SASSE, 1988). A comparação energética entre biogás e diferentes fontes de energia foi organizada por Cortez et al. (2008), conforme apresentado na tabela 1.

Por seu valor de metano ser considerado elevado, o biogás é um gás altamente inflamável, devendo sempre armazená-lo em locais seguros e com os devidos cuidados para não provocar a sua ignição. (CORTEZ et al., 2008).

Tabela 1- Comparação energética entre o biogás (m<sup>3</sup>) e diferentes fontes de energia em litros, quilos e quilowatt-hora.

Biogás (m <sup>3</sup> )	Equivalências	
	Fonte energética	Quantidade
1,63	Gasolina	1 litro
1,8	Óleo Diesel	1 litro
1,73	Querosene	1 litro
1,58	Gasolina de avião	1 litro
2	Óleo Combustível	1 litro
1,81	Petróleo médio	1 litro
1,26	Etanol	1 litro
2,2	GLP	1 kg
0,65	Lenha	1 kg
1,36	Carvão vegetal	1 kg
0,29	Xisto	1 kg
0,7	Energia Elétrica	1 quilowatt-hora

Fonte: Cortez et al., 2008.

### 3.2.2 Histórico do biogás

De acordo com alguns registros existentes, os primeiros estudos foram realizados em meados de 1.600, quando foi documentada a existência de um gás inflamável nas regiões dos pântanos. Com o passar dos anos, foi descoberto que o odor característico estava relacionado à decomposição da matéria orgânica. Em 1.776, um físico italiano, Alessandro Volta, conseguiu identificar a composição química do gás, denominado de metano após dois anos de pesquisa. Em 1.800, Louis Pasteur obteve a oportunidade de utilizar esse gás como combustível para sistemas de aquecimento e iluminação urbana. Em 1.857, a primeira instalação para produzir e utilizar o biogás foi construída na Índia (Bombaim), para um hospital de hansenianos. Em 1.883, foi realizada a primeira fermentação anaeróbia, produzindo mais de 100 litros de gás por metro cúbico de uma mistura de esterco e água. (SOARES; DA SILVA, 2010).

Apesar dessas tentativas, o biogás foi deixado de lado, e utilizado apenas como um complemento às fontes tradicionais, que eram conhecidas como infinitas na época; e somente países com poucos recursos financeiros, como a China e Índia continuaram investindo nessa fonte. A partir da década de 70, com a crise energética, o gás de origem dos biodigestores voltou a gerar interesse, conduzindo a um aumento nos países europeus e assim, se espalhando para o mundo. (CAETANO, 1995).

No Brasil, os primeiros biodigestores foram instalados em 1.979, na Granja do Torto, em Brasília. O projeto instalado na sede do governo foi importante por



demonstrar ser possível a geração de energia de forma simples e com materiais baratos. Além disso, houve um incentivo para a criação do Programa de Mobilização Energética – PME, que ajudou na instalação de mais de 7,0 mil biodigestores na região sul, sudeste e centro-oeste. (PALHARES, 2008).

Entretanto, vários problemas operacionais levaram muitos pecuaristas e agricultores a abandonarem a tecnologia pois não tinham escolaridade adequada, além da falta de capacitação, treinamento e suporte técnico por parte das instaladoras. (REVISTA DA TERRA, 2007).

### 3.2.3 Biogás – composição

Como já relatado no tópico anterior, os materiais utilizados na digestão para a produção do biogás são muito distintos, logo, sua composição vai variar em relação a isso. Segundo Salomon (2007), a composição média do Biogás fica em torno de 40 a 75% de metano ( $\text{CH}_4$ ), 25 a 40% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), 0,5 a 2,5% de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), 0,1 a 1% de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), 0,1 a 0,5% de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), entre outros (Tabela 2).

Tabela 2- Composição média do biogás, proveniente de diferentes resíduos de animais e vegetais.

Gás	Porcentagem (%)
Metano ( $\text{CH}_4$ )	40 a 75
Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )	25 a 40
Nitrogênio ( $\text{N}_2$ )	0,5 a 2,5
Oxigênio ( $\text{O}_2$ )	0,1 a 1
Sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ )	0,1 a 0,5
Amônia ( $\text{NH}_3$ )	0,1 a 0,5
Monóxido de carbono ( $\text{CO}$ )	0 a 0,1
Hidrogênio ( $\text{H}_2$ )	1 a 3

Fonte: Adaptado de Salomon (2007).

Devido a presença de sulfeto, o biogás exige cuidados especiais na sua utilização em equipamentos, principalmente em materiais metálicos, como os motores, pois esse gás é capaz de causar corrosão, sendo assim, diminuindo a vida útil dos materiais. (CRISTIANO, 2015).

Para se comercializar o biometano no Brasil, devem ser atendidas as exigências da portaria nº8 de 30 de janeiro de 2015 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), a qual

estabelece valores máximos de gás sulfídrico de 10 mg m<sup>-3</sup>. (ANP, 2015).

### 3.2.4 Fatores que influenciam na produção de biogás

#### 3.2.4.1 Temperatura interna do biodigestor

O processo de digestão anaeróbia é influenciado diretamente pela temperatura em que os resíduos e bactérias se encontram dentro do biodigestor. Para isso é importante dividir a temperatura em três faixas distintas, a termofílica, com temperaturas entre 50 e 70°C; a mesofílica, entre 20 e 50°C, e abaixo de 20°C, a psicofílica. Para a produção de biometano, as temperaturas nas faixas termofílica e mesofílica favorecem a produção, pois além de diminuir o tempo de retenção, a porcentagem de metano irá ser maior. Dessa forma, é possível otimizar o biodigestor, economizando espaço, material e recursos. (SOUZA et al., 1995).

No processo de digestão sem a presença de oxigênio, é muito importante tentar manter a temperatura constante, já que as bactérias fermentativas, principalmente as metanogênicas são sensíveis a alterações, apesar de ser possível a produção do metano em temperaturas entre 0 e 97°C. Como exemplo, pode ser citado que em temperaturas entre 35 e 37°C o processo de digestão é bastante acelerado, quando comparado com temperaturas abaixo dos 15°C, em que algumas vezes a produção pode ser interrompida. (BARRERA, 2003; CHERNICHARO, 1997; SOUZA, 1984)

#### 3.2.4.2 Quantidade de matéria seca

Para que a produção de metano aconteça de forma adequada, a concentração de matéria seca em biodigestores contínuos tem de ser entre 7 e 9%. Já para biodigestores do tipo batelada, a concentração tem que ser muito maior, e pode chegar a 25% do volume do biodigestor, ou seja, para cada 100 litros de biomassa, cerca de 25 kg de MS (matéria seca). (MAZZUCCHI, 1980; METCALF; EDDY, 2003).

Biodigestores de batelada ou também conhecidos como descontínuos são aqueles que a cada processo de digestão são esgotados e abastecidos, ou seja, a produção de biogás tem um limite para acabar. Já para biodigestores do tipo contínuo, a produção sempre é contínua, com recebimento de carga periodicamente, sem paralisação do processo de biodigestão. (MURTO et al., 2004).

### 3.2.4.3 Potencial hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico, mais conhecido como pH, é um índice que pode ser medido dentro do biodigestor para saber se o meio se encontra com características ácidas ou alcalinas. (MAZZUCCHI, 1980).

Nos biodigestores, a faixa de pH deve ser entre 6,0 e 8,0, sendo que o ponto ideal é onde o pH se encontra próxima do neutro. Valores abaixo ou acima dessa faixa mostram que a produção do biogás pode ser diminuída, e em alguns casos até mesmo paralisada. Isso ocorre porque a taxa de hidrólise é superior à taxa de formação do metano, e dessa forma há acúmulo de ácidos graxos voláteis e de hidrogênio, levando à acidificação do reator. (CASSINI, 2003; METCALF; EDDY, 2003; MURTO et al., 2004).

### 3.2.4.4 Nutrientes

Primeiramente, o material orgânico a ser consumido pelas bactérias tem que ser rico em carbono. Além do carbono, nutrientes como: nitrogênio, potássio, fósforo, enxofre e alguns micronutrientes essenciais, vitaminas e aminoácidos são imprescindíveis para o desenvolvimento das bactérias metanogênicas. A relação adequada entre carbono e nitrogênio deve ficar entre 20:1 e 30:1, sendo provenientes principalmente de restos culturais e dejetos humanos e animais, respectivamente. (CASSINI, 2003; FILHO, 1981; NOGUEIRA, 1992; RUIZ, 1992).

### 3.2.4.5 Materiais tóxicos

Deve-se tomar cuidado com o material que vai ser colocado no biodigestor, não somente com os resíduos e cargas orgânicas para não dar excesso, mas também com outras substâncias que podem estar presentes na água. (BARRERA, 2003).

Dessa forma, não deve ser reaproveitado no biodigestor água proveniente da lavagem de utensílios, caminhões, da estrutura do abatedouro, pois essa água pode conter bactericidas, desinfetantes fortes e derivados do petróleo, que vão levar a morte das bactérias metanogênicas. (RIZZONI et al., 2012).

### 3.2.5 Biodigestores

Os biodigestores são estruturas conhecidas como câmaras, onde, na parte interior ocorre o processo conhecido como digestão anaeróbica, em que a matéria orgânica (alimento dos biodigestores) é degradada, gerando no final do processo o produto da biodigestão, o biogás. A câmara pode ser encontrada em diferentes formatos: cilíndrica, vertical, horizontal, dando assim nomes específicos para os biodigestores. (FRIGO et al., 2015).

Nos biodigestores anaeróbios, a câmara de digestão é fechada, em que os substratos são consumidos sem a ausência de oxigênio. Dessa forma, os resíduos desse processo serão ricos em nutrientes, os quais, poderão ser utilizados em fertilizações para os produtores. (FILHO, 2014).

Com relação ao abastecimento do biodigestor, este pode ser dado de duas diferentes maneiras, a primeira de forma contínua, e a outra de forma intermitente (biodigestores de batelada). Entretanto, por motivos de rendimento e velocidade de degradação, os biodigestores contínuos são os mais empregados. (OLIVER, 2008).

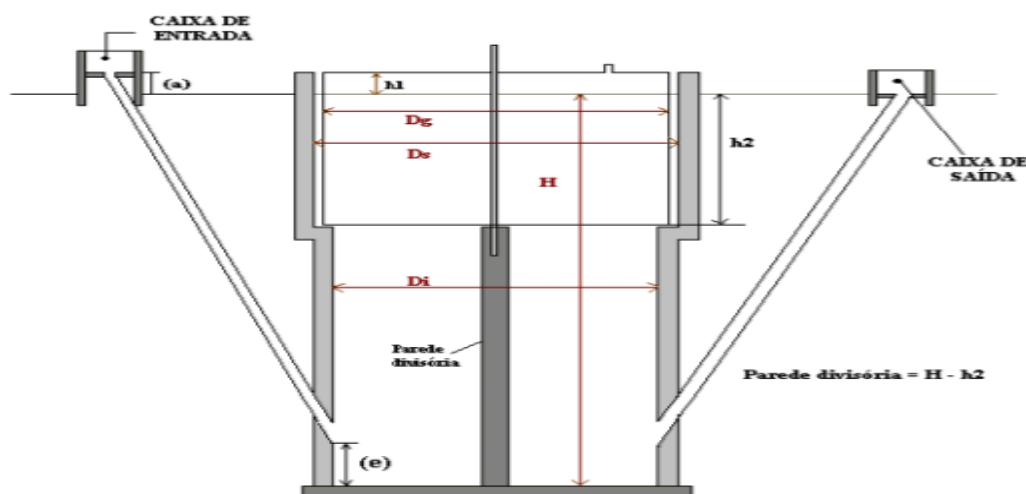
#### 3.2.5.1 Biodigestores contínuos

##### 3.2.5.1.1 Biodigestor modelo Indiano

A estrutura desse tipo de biodigestor é composta por uma parede central, a qual divide a câmara de gás, para que, dessa forma, possa permitir que o material circule no interior (Figura 2). Além disso, esse modelo, é considerado como de pressão constante, sendo assim, o gás produzido não é consumido no momento de produção. (DEGANUTTI et al., 2002).

Sua construção não é de extrema dificuldade, em que o material utilizado pode ser de alvenaria. Entretanto, o gasômetro deve ser de metal, uma vez que ele se move para manter a pressão constante. (JORGE; OMENA, 2012).

Figura 2 – Representação de um biodigestor de modelo indiano, com a caixa de entrada (a), caixa de saída e divisões internas.



Fonte: Deganutti (2002).

Segundo Gaspar (2003), como vantagens, tem-se que a vazão de produção é constante, dessa forma, não precisa regular muitas vezes os motores que utilizam esse gás. No processo de alimentação desse biodigestor, é importante ressaltar que os materiais sólidos não podem ultrapassar 8%, uma vez que os resíduos devem circular no interior. (FRIGO et al., 2015).

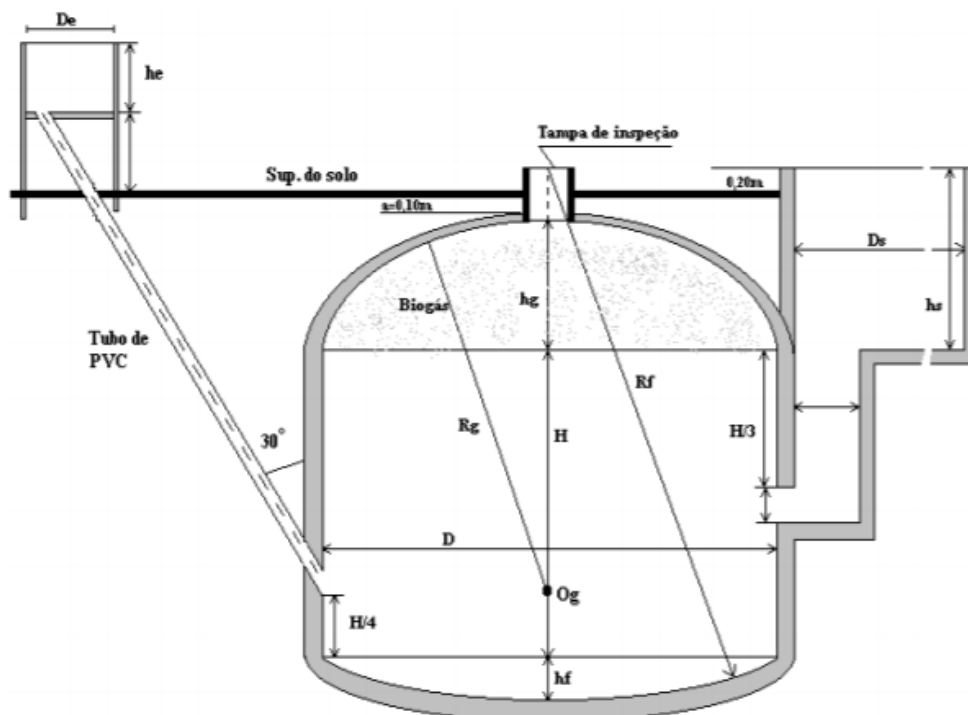
### 3.2.5.1.2 Biodigestor modelo Chinês

Sua estrutura é de forma cilíndrica, em alvenaria, a qual pode ser construída interna ou externa em relação ao solo. Seu teto deve ser impermeável, evitando problemas de vazamento. Da mesma forma, a construção desse tipo de biodigestor deve ser feita com muita cautela e por profissionais, já que a construção de forma cilíndrica pode sofrer com infiltrações mais facilmente. (ANDRADE et al., 2012).

A alimentação desse modelo ocorre de forma semelhante ao modelo anterior, com no máximo 8% de sólidos, a fim de evitar entupimentos e permitir a circulação do material. (DEGANUTTI et al., 2002).

Conforme Gaspar (2003), esse modelo apresenta como vantagem o baixo custo de inicial, porém, sua produção é mais baixa, pelo fato de uma parte do gás produzido escapar pela caixa de saída, conforme Figura 3.

Figura 3 – Representação de um biodigestor de modelo chinês, com o tubo de entrada dos dejetos e a caixa de saída, por onde o gás sai.



Fonte: Deganutti, 2002.

### 3.2.5.1.3 Biodigestor modelo Canadense

Esse modelo difere bastante dos demais, pelo fato de ser horizontal. Sua base pode ser tanto construída com alvenaria nas propriedades mais modernas, quanto apenas de terra com lonas específicas (Figura 4). Nesses biodigestores, uma lona é colocada na parte superior de modo a formar uma campânula de armazenamento de biogás. Essa lona deve ser instalada de maneira cautelosa, sem a incidência de furos e com ótima vedação, pois com o acúmulo de gás, o vazamento pode ser recorrente; e os dutos de material específico (PVC), para facilitar sua retirada quando necessário. (PEREIRA et al., 2009).

Como sua instalação é mais simples, e também por poder ser utilizado em pequenas e grandes propriedades, esse modelo é o mais utilizado no país. Além disso, devido ao seu grande contato com o sol, a produção de gás é maior, e aliado a esse fator, esse biodigestor pode ser utilizado de forma contínua ou batelada. (CASTANHO e ARRUDA, 2008).

Figura 4 – Representação de um biodigestor modelo canadense, o qual é de fluxo contínuo, horizontal e coberto por uma lona que se infla de acordo com o volume de gás.



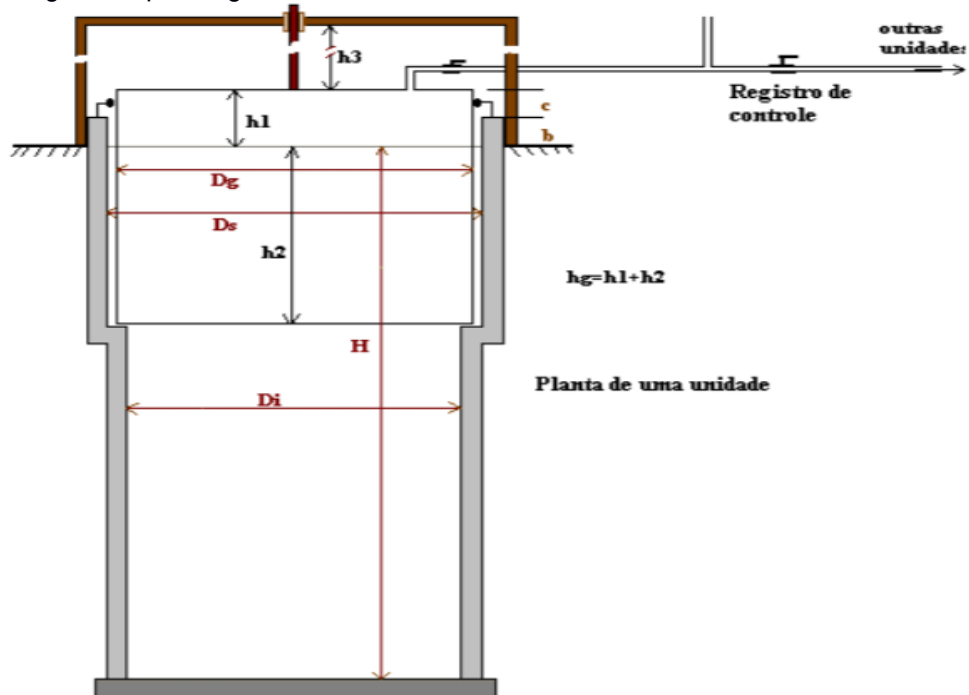
Fonte: Agroceres, 2016.

### 3.2.5.2 Biodigestores batelada

É um simples sistema, com instalação que não exige muita tecnologia, sendo necessário apenas uma câmara ou várias em série (Figura 5). O sistema é abastecido uma única vez, mantendo esse material por um determinado período até que o processo de biodigestão esteja próximo de estar completo. (DEGANUTTI et al., 2002).

Esse modelo é bem importante para propriedades rurais com disponibilidade de biomassa em períodos específicos, como é o caso das granjas avícolas, em que os resíduos ficam disponíveis apenas após a retirada dos animais. Para sistemas suínícolas e bovinos, acaba não sendo interessante, pois há acúmulo de material orgânico todo o dia, sendo preciso utilizar um biodigestor contínuo. (FRIGO et al., 2015).

Figura 5 – Biodigestor de modelo de batelada, no qual os dejetos entram uma única vez por ciclo (batelada), e são regulados pelo registro de controle.



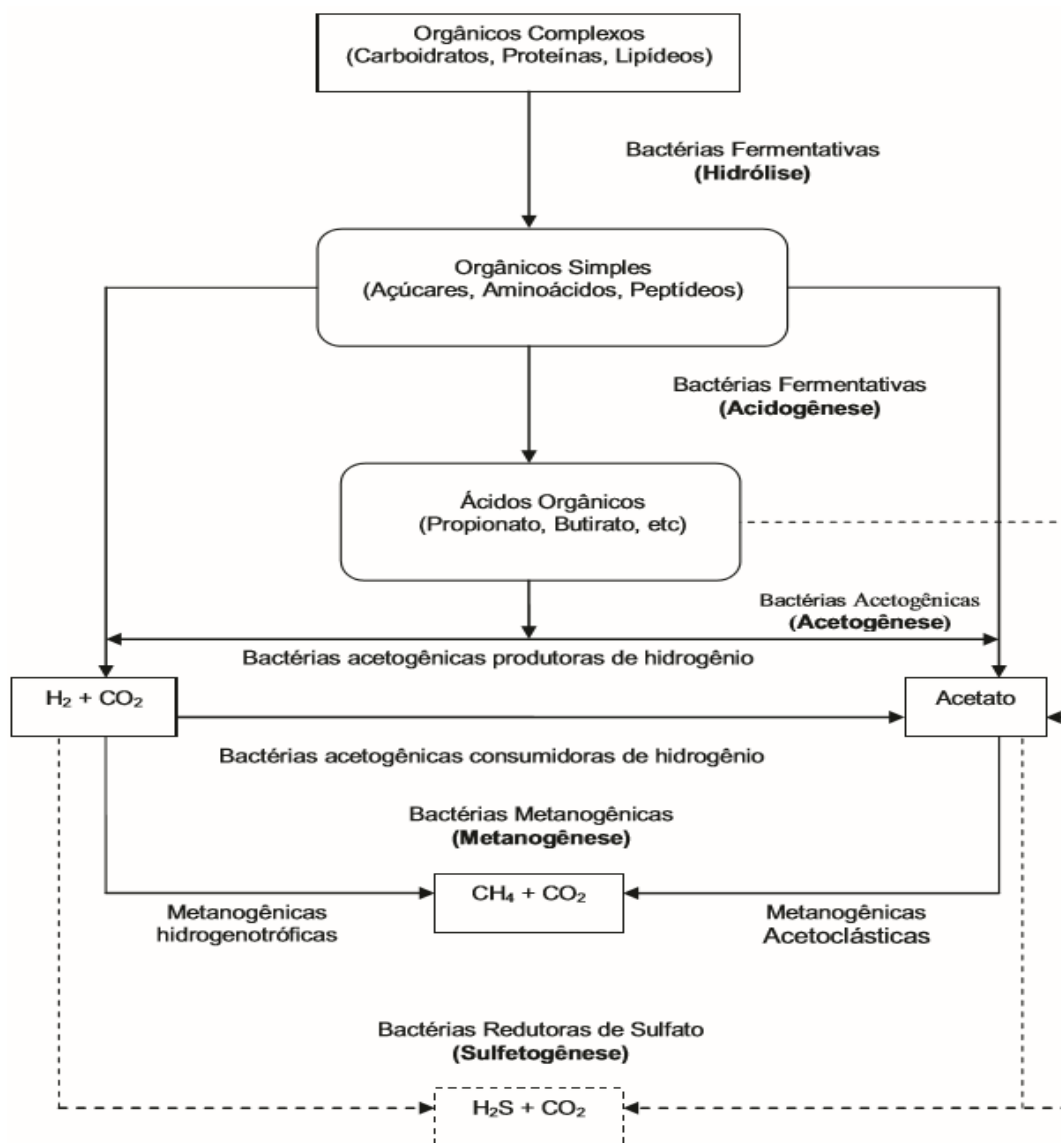
Fonte: Deganutti, 2002.

### 3.2.6 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia consiste na conversão microbiológica de substratos orgânicos a metano e dióxido de carbono, amônia e outros gases em menor quantidade, através de associações simbióticas entre diferentes grupos de bactérias, e na ausência de oxigênio. O processo da digestão anaeróbia está ilustrado na figura abaixo, mostrando basicamente que materiais complexos entram no biodigestor, como carboidratos, proteínas e lipídeos, e no fim estes são transformados em metano e gás carbônico (Figura 6). É importante ressaltar que a constituição dos complexos pode modificar o que vai ser produzido no final do processo (HOBSON; WHEATLEY, 1993).



Figura 6 - Processo da digestão anaeróbia, representados por quatro fases distintas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), e por uma fase instantânea para formação do sulfato (sulfetogênese).



Fonte: Chernicharo (1997).

De acordo com a Figura 6, pode-se ver que a digestão anaeróbia ocorre em 5 etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese. Na primeira etapa, ocorre particularmente a hidrólise de materiais complexos (polímeros) em moléculas menores, as quais são capazes de atravessar os microrganismos fermentativos. Esta etapa só acontece pela presença de exoenzimas excretadas por bactérias fermentativas hidrolíticas. A acidogênese converte as moléculas menores originadas na hidrólise em compostos ainda mais simples, os quais são excretados. Entre os compostos produzidos, encontram-se ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido

lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio. Contudo, os ácidos graxos voláteis são produzidos em maior quantidade, sendo então denominadas bactérias fermentativas acidogênicas as conversoras nessa etapa. (CHERNICHARO, 1997).

Na acetogênese, as bactérias acetogênicas são muito importantes para converter os produtos da acidogênese em substrato para a metanogênese. Dentre esses substratos que vão ser formados, encontram-se principalmente: hidrogênio, dióxido de carbono e o acetato. A fase metanogênica é a final, e em função da afinidade do substrato, se dividem em duas fases, a metanogênica acetoclástica e a metanogênica hidrogenotrófica. A primeira se caracteriza por formar o metano a partir do ácido acético ou metanol, e corresponde por 60 a 70% da produção de metano do processo. Já a hidrogenotrófica faz a produção do metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono, sendo praticamente todas as bactérias metanogênicas capazes de realizar esse processo. (GUEDES et al., 2015).

A sulfetogênese é o processo em que os compostos a base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de materiais orgânicos. Esses compostos a base de enxofre são reduzidos a sulfetos através de microrganismos específicos, denominados bactérias redutoras de sulfato (BRS). Dessa forma, como ocorre a formação de compostos que são tóxicos ao meio ambiente, o gás produzido precisa ser purificado antes de ser utilizado, para a prevenção de inúmeros problemas. (PEREIRA et al., 2015).

### 3.3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

#### 3.3.1 Poluição ambiental

Poluição ambiental é toda prática que vem a causar danos ao meio ambiente de forma não espontânea e que podem desencadear em mudanças mais drásticas ao ecossistema. Os dejetos de animais de produção são uma fonte de poluição do ar, água e ambiente, quando não tratados da maneira adequada. Muitos nutrientes podem ser lixiviados, como o nitrogênio e fósforo, levando a acidificação, e além disso, muitos gases são evaporados, como a amônia e o sulfeto de hidrogênio, podendo contribuir com a formação de chuva ácida e a destruição da camada de ozônio. (HOLM-NIELSEN et al., 2009).

O contato desses resíduos com recursos hídricos pode ser mortal para diversos seres vivos, devido à alta demanda de oxigênio. Além da morte da fauna local, se esses contaminantes atingirem o lençol freático, os danos vão ser ainda mais acentuados. (ASSENHEIMER, 2007).

Desta forma, os resíduos orgânicos são uma parcela da mesma importância no processo produtivo do biogás, pois ele deve passar por tratamentos e filtrações adequados, para que dessa forma possa ser feita uma reciclagem e purificação, tornando-os ao invés de contaminantes, fertilizantes para a agricultura. (ZHAO et al., 2010).

### 3.3.2 Enxofre

O enxofre (S) é um elemento químico, com número atômico 16 e massa 32, sendo insolúvel em água, de coloração amarela e quando em contato com o hidrogênio, libera seu odor característica de ovo podre. Ele é um elemento essencial para a manutenção da vida humana, em conjunto com carbono, oxigênio e hidrogênio. Na natureza é possível de encontrá-lo em 4 diferentes estados de oxidação, na forma de sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), sulfito ( $\text{SO}_3^{-2}$ ) e sulfeto ( $\text{S}^{-2}$ ), podendo alterar seu estado de oxidação. (FONSECA; BACIC, 2009).

Quando combinado com outros elementos na natureza, o enxofre (S) se converte instantaneamente em sulfeto ( $\text{S}^{-2}$ ), sendo mais comum ser combinado com compostos de origem metálica. Entretanto, em alguns casos, esse ânion pode ser combinado com hidrogênio e oxigênio, originando sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), respectivamente. (MATIAS, 2010).

### 3.3.3 Sulfeto de hidrogênio

O Sulfeto de Hidrogênio é um gás mais denso que o ar, incolor, e dessa forma, muito perigoso a saúde humana. Quando em concentrações superiores a 50 ppm já é considerado de risco, e quando em concentrações acima dos 700 ppm, podem levar a morte em poucos minutos. Em pequenas concentrações apresenta cheiro característico, porém seu maior perigo é porque em altas concentrações não apresenta algum odor, sendo fatal aos humanos. (MONTELEONE et al., 2011).

Como características, o  $\text{H}_2\text{S}$  apresenta uma alta inflamabilidade, com

temperatura de ignição de 260°C. Seu ponto de condensação acontece em 62°C, e apresenta-se solúvel em água. Quanto a sua origem, pode ser tanto natural, quanto industrial. Na natureza é disponibilizado em campos de petróleo, jazidas de carvão e sal, jazidas de minérios sulfatados e em regiões de pântanos, sendo, portanto, fruto de reações químicas e biológicas. Já, nas indústrias é encontrado em processos que envolvem fermentações e lavagens de ácidos, e também em tratamentos de efluentes. (MAINER; VIOLA, 2005).

#### 3.3.4 Contaminação por sulfeto de hidrogênio e seus sintomas

Contaminação é o processo em que há uma deposição de partículas em algo que não é capaz de aproveitar aquele tipo de substância, como é o caso de alguns tipos de gases na natureza, entre eles o sulfeto de hidrogênio. No ser humano, ele é capaz de ter alto grau de irritabilidade, sendo rapidamente absorvido pelos pulmões. Sua absorção pela pele é considerada mínima. Quando absorvido, ele é distribuído por todo o corpo, pois vai diretamente para a corrente sanguínea. Outra rota comum do sulfeto de hidrogênio é agir na mucosa intestinal e no fígado. (MONTELEONE, et al., 2011)

Quando inalado em pequenas quantidades, causa uma série de desconfortos, como fadiga, náusea, dores de cabeça, tontura e diarreia. Porém quando entra nos pulmões em altas concentrações (>500 ppm), causa muita falta de ar, inconsciência, paralisia do cérebro, pois o sulfeto irá inibir a oxidação do citocromo, causando um bloqueio no transporte de elétrons da mitocôndria, e dessa forma inibindo a respiração celular, provocando a morte por asfixia. (AD-NETT, 2003).

#### 3.3.5 Toxicidade do sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio afeta diretamente o ambiente de contato, devido principalmente ao seu odor exalado, sua toxicidade e corrosão. Dentro desses três efeitos, o que mais pode ser destacado seria a corrosão, pois dessa forma, muitos equipamentos, como os motores à combustão, bombas, geradores, chaminés, entre outras máquinas metálicas vão ter sua vida útil reduzida, ocasionando então problemas com o seu armazenamento e posteriormente, na produção de energia. (CRISTIANO, 2015).

Sendo assim, a remoção do sulfeto de hidrogênio, na maior parte é realizada por filtros, portanto, é um processo de extrema importância para permitir uma produção limpa de metano e com menores problemas ambientais e mecânicos no sistema. (COLTURADO, 2015).

### 3.3.6 Filtros para remoção do sulfeto de hidrogênio

Os biodigestores anaeróbios produzem em média entre 0,3 a 2% de sulfeto de hidrogênio. Esses valores devem ser diminuídos o máximo possível para minimizar os problemas da emissão de gases. Para que haja um decréscimo no volume de sulfeto de hidrogênio no biogás, métodos de filtragem vêm sendo desenvolvidos. Porém, muitos desses filtros são caros para se instalarem, sendo necessário mais estudos à respeito. (SALOMON, 2007).

É importante escolher uma tecnologia que seja compatível para a purificação do biogás, devendo se atenuar para a qualidade e quantidade do material que será filtrado. Aliado a isso, deve-se conhecer qual a impureza que será removida, a fim de escolher o filtro mais viável (MIYAWAKI, 2014). Na Tabela 3 estão listados algumas impurezas e seus respectivos materiais para limpeza.

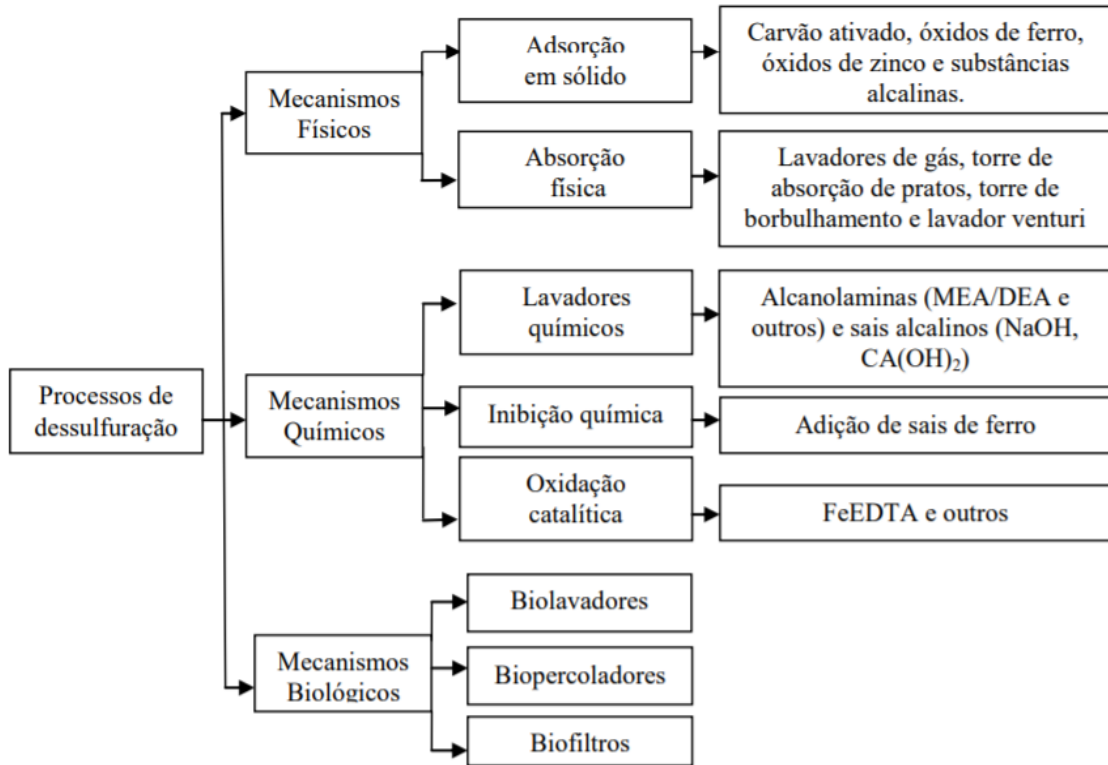
Tabela 3 – Tecnologias de limpeza de diferentes impurezas, por processos químicos e físicos.

Impureza	Tecnologia de limpeza
Sulfeto de Hidrogênio	Precipitação/ Absorção química/ Adsorção em carvão
Siloxanos	Resfriamento/ Absorção / Co-separação do H <sub>2</sub> S
Água	Resfriamento/ Compressão/ Absorção/ Adsorção
Oxigênio e Nitrogênio	Adsorção em carvão/ Peneira molecular
Amônia	Na secagem do gás
Particulados	Filtro mecânico

Fonte: Adaptado de Borschiver e Silva, 2014.

Conforme Zhao (2010), com o acompanhamento do material que está impactando negativamente a atmosfera pelo processo da poluição ambiental, para se ter uma energia que condiz com os princípios de “energia limpa”, é preciso remover essas impurezas até o limite superior da legislação. No caso do biogás, é imprescindível retirar o sulfeto de hidrogênio. Esse processo pode ocorrer de forma física, química ou biológica (Figura 7), podendo ainda ser realizado dentro ou até mesmo externamente em relação ao biodigestor, conforme o esquema a seguir. (AL SEADI et al., 2008).

Figura 7 – Esquema demonstrando as diferentes formas do processo de dessulfuração que pode ocorrer por mecanismos físicos, químicos ou biológicos.



Fonte: Colturado, 2015.

### 3.3.7 Principais processos de remoção do sulfeto de hidrogênio

#### 3.3.7.1 Mecanismos físicos

Esta se dá por dois diferentes processos: adsorção em meios sólidos e a adsorção física. (COLTURADO, 2015). A primeira, ocorre na presença de sólidos porosos, sendo um processo em que ocorre, de forma simplificada, a adesão do material que está presente no gás na superfície dos adsorventes, sendo esta técnica utilizada mais comumente para purificar gases sob pressão. (SHIMEKIT; MUKHTAR, 2012).

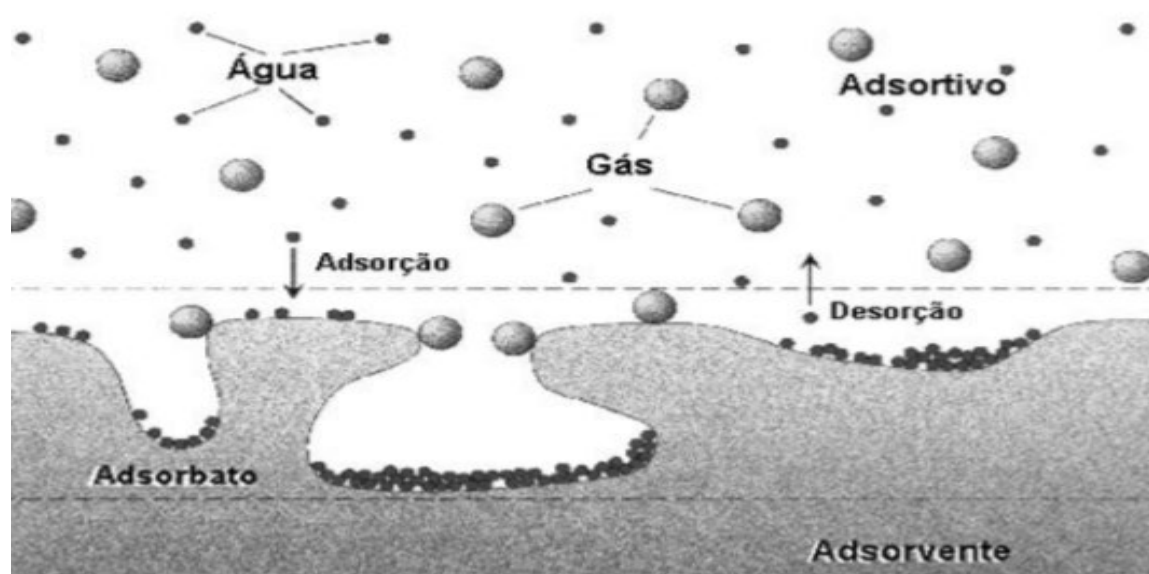
O processo de adsorção sob pressão, também conhecido como PSA (Pressure Swing Adsorption), está de acordo com a teoria de que os gases em efeito de pressão são facilmente atraídos por superfícies sólidas; dessa forma, de maneira diretamente proporcional, quanto maior a pressão, maior será a adsorção dos gases. (ZHAO et al., 2010).

É importante destacar alguns conceitos sobre a adsorção, sendo o adsorvente,

a substância sólida que faz o fenômeno da adsorção; o adsorvente, a substância que entra em contato com o adsorvente e o adsorbato, o elemento que ficará retido pelo adsorvente. Os principais adsorventes são: carvão ativado, sílica-gel, óxidos de ferro, limalha de ferro, entre outros. (NÓBREGA, 2001).

A eficiência desse processo depende muito da área superficial do adsorvente (Figura 8), em que partículas com uma maior área superficial possuem um poder de adsorção mais elevado.

Figura 8 – Processo de adsorção entre as moléculas do adsorvente e o adsorbato, mostrando que quando maior a superfície de contato, maior será a adsorção.



Fonte: Nóbrega, 2001.

O mecanismo do segundo processo é um pouco distinto, uma vez que utiliza água para remover os gases poluentes. Basicamente, como o sulfeto de hidrogênio e o gás carbônico são mais solúveis que o metano, ocorre um processo estritamente físico, em que a água é alimentada com esses gases, enquanto que o metano, por ser praticamente insolúvel, acaba ficando na forma pura. Também, é importante destacar que se pode fazer uma remoção seletiva do sulfeto, pois ele é mais solúvel que o gás carbônico. (BORSCHIVER; SILVA, 2014).

A água utilizada nesse processo também pode ser purificada por um processo de regeneração. Além da água, solventes químicos podem ser utilizados como o polietileno glicol, também pelo mesmo princípio da solubilidade dos materiais. (MIYAWAKI, 2014).

### 3.3.7.2 Mecanismos químicos

Existem três diferentes mecanismos químicos utilizados para a remoção: lavadores químicos, inibição química, e oxidação catalítica. (COLTURADO, 2015).

Nos lavadores químicos, o gás absorvido e o solvente líquido utilizado sofrem reações químicas reversíveis, que melhoram o processo de remoção de  $H_2S$ . Entre os solventes utilizados, podem se citar (dietanolamina, diisopropanolamina, metildietanolamina, amônias, soluções alcalinas e oxidantes). Esse processo é conhecido por ter uma eficiência muito positiva (>99% de metano), e ainda com capacidade de regeneração dos solventes. (ZHAO et al., 2010).

A inibição química ocorre com a adição de compostos que impedem a formação do sulfeto de hidrogênio, podendo ser dentro ou fora do reator. No interior, costuma-se ser adicionado soluções aquosas de sais de ferro, que acabam precipitando o enxofre. Na parte externa, utiliza-se meios alcalinos, como o hidróxido de sódio, o qual, liga-se ao enxofre, tornando-o insolúvel. (AL SEADI et al., 2008).

Por último, a oxidação catalítica é um processo em que são utilizados quelatos, os quais tem a capacidade de se ligar a um metal, e dessa forma impedir, se combinam com o enxofre. (COLTURATO, 2015).

### 3.3.7.3 Mecanismos biológicos

Esse processo ocorre por meio de microrganismos que degradam o  $H_2S$ , podendo ser realizado internamente ou externamente ao biodigestor. Para funcionar no interior, é injetado uma pequena quantia de oxigênio (2-8%), colocando em ação bactérias aeróbias que tem o poder de oxidar o sulfeto. Já na parte externa, esse processo é realizado em colunas de dessulfuração. (AL SEADI et al., 2008).

Existem diversos sistemas de colunas que podem ser citados, mas os principais são os biolavadores, biofiltros e biopercoladores, os quais atuam com pouco gasto energético, e como principal vantagem, a produção de enxofre elementar, que pode ser vendido para ser utilizado como matéria-prima para produção de adubos químicos ou como fonte energética. (MATIELLO, 2017).



### 3.3.8 Removendo o sulfeto de hidrogênio com óxidos de ferro

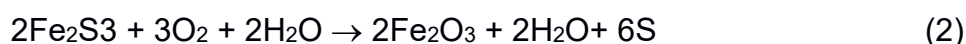
O biogás atravessa colunas com preenchimento de pellets de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), para remoção do sulfeto de hidrogênio. Nesse processo, o gás circula nas colunas, e dessa forma, gradativamente é reduzido, e o  $\text{H}_2\text{S}$  vai ficando aderido as partículas do óxido, conforme a reação química abaixo:



Este processo é muito utilizado devido ao seu baixo custo. Outros métodos podem também ser utilizados, como os óxidos de zinco, e também óxidos de ferro dispostos em outras formas, como as malhas de aço, que também vão atuar da mesma maneira. (PEREIRA, et al., 2015).

É importante recordar que quanto maior a exposição do biogás, melhor será a eficiência do filtro. Apesar do bom preço, esse filtro exige que os materiais ricos em óxidos sejam trocados de tempos em tempos, uma vez que quando o material se encontra oxidado não funciona mais para remoção dos gases sulfídricos. (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010).

A reação ainda é mais interessante pela possibilidade da regeneração do óxido de ferro na presença de oxigênio e água. A reação de regeneração é dada pela seguinte forma. (MACHADO et al., 2015):



### 3.3.9 Filtros de sulfeto de hidrogênio com espumas vítreas

Os filtros de espumas vítreas são confeccionados com vidro moído, entre outras matérias-primas, nos quais geralmente é adicionado materiais espessantes e aditivos. A massa cerâmica é tratada termicamente, liberando gases gerados pela decomposição ou reação dos agentes adicionados. (SOUSA et al., 2009).

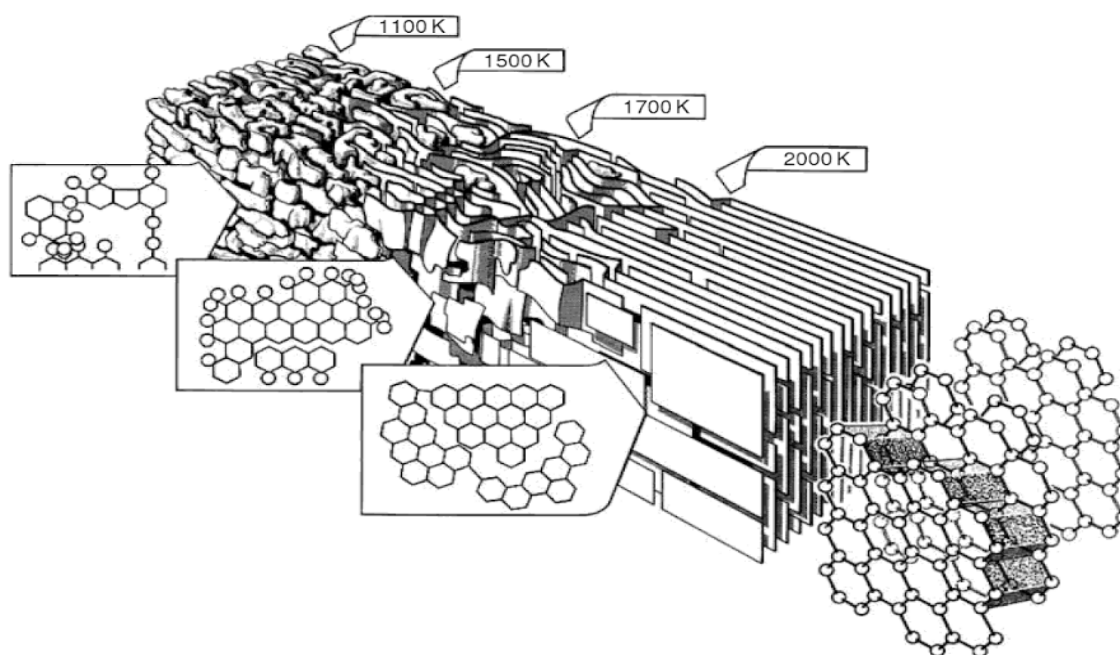
O gás liberado promove a expansão gerando uma matriz porosa. As propriedades das espumas vítreas estão relacionadas com as variáveis durante o processo, que incluem: tipo de matéria-prima utilizada, moagem e controle de granulometria, variação na composição dos agentes espumantes e aditivos, taxa de

aquecimento e temperatura de queima, dentre outros. Além disso, a espuma vítrea é um material poroso e de baixa densidade que se enquadra nos princípios da Química Verde, porque substitui materiais fósseis (utilizados na produção de espumas poliméricas) em sua produção, não sendo produto nocivo ao meio ambiente, possuindo propriedades físicas desejáveis na produção de filtros para biodigestores. (PITTSBURGH, 2015).

### 3.3.10 Filtros de sulfeto de hidrogênio com carvão ativado

Os carvões são tão antigos quanto a própria história, sendo utilizados primeiramente como medicamentos. Posteriormente, o carvão vegetal foi utilizado em máscaras na primeira guerra mundial para proteção dos soldados contra gases tóxicos (gás mostarda, cloro e fósforo). (MARSCH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006; VERVERS et al., 2012). Com esses estudos, foi se conhecendo a natureza dos materiais formados a partir do carvão e percebendo que a sua taxa de adsorção estava intimamente ligada a quantidade de poros e área superficial dos materiais (FIGURA 9). Com isso, o carvão ativado começou a ser produzido a fim de adsorver em maior quantidade os materiais adsorvíveis. (FRANKLIN, 1950; MARSCH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Figura 9 – Mudanças estruturais durante o tratamento térmico do carbono, mostrando que a área superficial e volume de poros aumentam com a ativação do carvão.

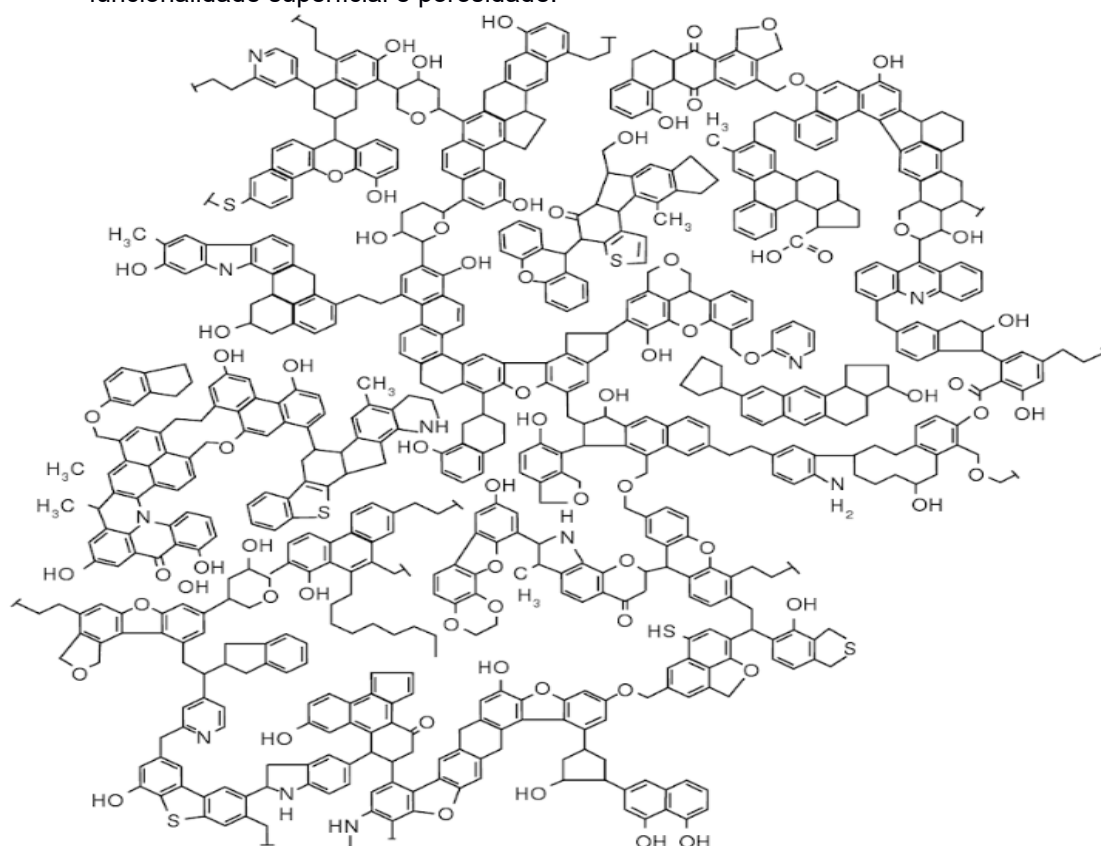


Fonte: Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006.

Conforme Zhao et al. (2010) o carvão ativado é feito por um processo de tratamento térmico, em que os materiais que possuem carbono em sua estrutura, como: madeira, turfa, casca de jervá, casca de coco são decompostos e ativados com vapor de dióxido de carbono em temperaturas específicas, que podem variar entre 700°C e 1.100°C. Esse processo deve ser realizado de maneira cautelosa, uma vez que o processo de ativação será o responsável pela área superficial do material e tamanho dos poros, tendo então ligação direta com a capacidade de adsorção do material.

Esse processo de adsorção nos poros é caracterizado por reações químicas e físicas entre o adsorvente e o adsorvido, onde então os elementos dessa mistura são separados. Dessa forma, a distribuição e o volume dos poros é um fator extremamente importante, pois é isso que vai determinar como será a condução das moléculas por entre os poros, conforme a figura 10. (GUELFÍ; SCHEER, 2007).

Figura 10 – Modelo bidimensional para a macroestrutura do carvão ativado ilustrando a rede, funcionalidade superficial e porosidade.



Fonte: Marsh e Rodriguez-Reinoso (2006).

Os carvões ativados apresentam poros com três tipos de classificação: microporos, mesoporos e macroporos, onde ocorre uma variação no diâmetro, volume

e área superficial dos poros. Os materiais que apresentam uma maior porosidade, possuem uma taxa de adsorção maior. (BOULINGUIEZ; LE CLOIREC, 2010).

O carvão ativado impregnado com o catalisador possui uma eficiência de 0,1 g de H<sub>2</sub>S/g de carvão ativado, e este pode ser regenerado em até três vezes, até que perca sua força na remoção do sulfeto de hidrogênio. (BATISTA, 2012).

Sahota et al. (2018), Pelaez-Samaniego et al. (2018), os quais avaliaram a eficiência de carvão obtido de folhas mortas e resíduos de fibras lácteas, obtiveram 84,2% de remoção de sulfeto de hidrogênio e uma capacidade máxima de adsorção de 0,652 g H<sub>2</sub>S/g carbono, respectivamente. Esses dados são muito interessantes e mostram que os carvões de origem vegetais possuem grande capacidade de serem utilizados como filtros.

### 3.3.11 Removendo o sulfeto de hidrogênio com argilominerais

São materiais que vem sendo bastante estudados. São compostos majoritariamente por silicatos hidratados dispostos em lamelas, formadas por subcamadas de tetraedros (de silício e oxigênio), e subcamadas de octaedros (compostos de alumínio, ferro ou magnésio e oxigênio). A superfície interlamelar se caracteriza pela presença de sítios ativos. Podem ser aplicados na remoção de corantes e de íons metálicos, e constituem uma opção de tratamento de resíduos com um custo menor, devido ao fato de serem abundantes na natureza, e seu preparo não demandar etapas que tenham um gasto energético alto ou reagentes específicos, como o caso do carvão ativado. (SARTORI et al., 2011; PEREIRA et al., 2013; PATRICIO et al., 2014).

## 3.4 JERIVÁ

*Syagrus romanzoffiana*, da família Aracaceae, vulgarmente conhecida no Brasil como Jerivá, é uma palmeira de até 15 m de altura distribuída em toda a América do Sul (FALASCA et al., 2012). *S. romanzoffiana* cresce em locais de clima tropical e tolera altas e baixas temperaturas, suas sementes germinam dentro de seis a oito meses, com 50-79% de potencial de germinação. As árvores podem crescer em matas ciliares, perto da umidade, em áreas abertas e solo degradado, e também pode ser encontrado em solos que apresentam pH neutro, alcalino e ácido. (BERNACCI et al., 2008; COIMBRA; JORGE, 2011).

Seu fruto é de coloração amarela, oval e rico em óleos, os quais podem ser explorados para a produção de biodiesel ou outros materiais de composição com óleo. Este fruto ainda é coberto por uma casca rígida, a qual é rica em hidrocarbonetos, e que é um subproduto do fruto que será utilizado para a produção de biodiesel. Essa biomassa pode ser utilizada na produção de carvão vegetal, uma vez que apresenta uma boa porosidade, característica ideal na adsorção de gases. (LORENZI et al., 2010).

O estudo desse material na cidade de Ponta Grossa começou na Universidade Estadual de Ponta Grossa, em que foi utilizado pelo grupo de pós-graduação em Bioenergia o fruto do jerivá para a produção de biodiesel, e os resíduos orgânicos (casca do fruto) sobraram em grande quantidade, onde surgiu a ideia da utilização para carbonização e posterior uso para filtração de materiais tóxicos ao meio ambiente, como o sulfeto de hidrogênio. (MOREIRA et al., 2013).

### 3.5 ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção ocorre quando a superfície e/ou poros de uma superfície sólida interagem com um soluto líquido ou gasoso, ocorrendo uma transferência física do mesmo, em que o soluto não se dissolve no sólido. (FOUST, 2012).

Essa interação pode ocorrer de duas formas, sendo classificadas como: física (fisissorção), ou química (quimissorção). Os dois tipos de adsorção são diferenciados pelo tipo de interação existente entre soluto e o sólido. Na adsorção física, a ligação do adsorvato na superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída a forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. De outra forma, a adsorção química envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química, e com isso, em uma nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. (AYIANIA et al., 2019; LEVINE, 2012).

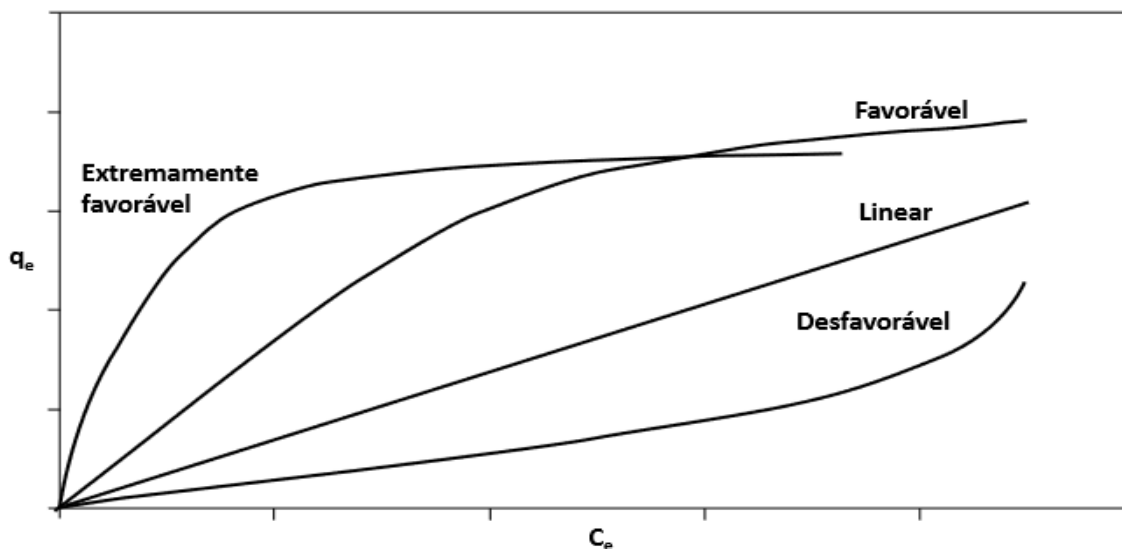
Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica. Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada.

Entre os fatores que podem influenciar o processo de adsorção, podemos citar a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura, pH e potencial de carga zero (PCZ). (LIN et al., 2011; NASCIMENTO, 2014; HOSSEINI HASHEMI et al., 2018).

### 3.5.1 Isotermas de adsorção

Para a determinação da quantidade de material adsorvido, os dados de equilíbrio de adsorção tornam-se fundamentais, para isso foi estabelecido uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a pressão ou concentração de equilíbrio, mantendo a temperatura constante, as chamadas isotermas de adsorção. A partir destas tenta-se manter condições de adsorção do material. (JEAN ROUQUEROL, 2013). Os gráficos obtidos a partir desta correlação pode informar pontos importantes acerca do sistema de adsorção em questão, como mostra a figura 11.

Figura 11 – Formas possíveis de isotermas de adsorção: extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável.



Fonte: Nascimento, 2014.

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo. A isoterma linear nos diz que a quantidade de adsorvato retida no adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio. Com relação as isotermas favorável e extremamente favorável, estas nos dizem que a taxa de adsorvato retida nos adsorventes é alta (favorável) e muito alta (extremamente favorável) para uma baixa concentração de adsorvente. A isoterma desfavorável

apresenta uma característica adversa, em que, a massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato. (NASCIMENTO, 2014).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de  $q_e$  versus  $C_e$ . Dentre essas, podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich. (SOUSA NETO, 2011). Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se a equação de Langmuir. Sua maior utilização é devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de apresentar dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização.

### 3.5.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi o primeiro modelo proposto, e assume que a adsorção ocorre em superfície homogênea, em que a energia de adsorção é constante em todos os sítios, sendo considerada localizada, não havendo mobilidade das moléculas, e portanto, específica entre os sítios de ligação. Este modelo permite apenas a formação de monocamada do adsorvato. (CORREA et al., 2011; LUCENA et al., 2013; TONGHUAN et al., 2013).

A representação matemática da isoterma pode ser feita pela quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato conforme equação 3, e a forma linearizada de acordo com a equação 4. (NASCIMENTO, 2014).

$$q_e = \frac{Q K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$C_e \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q} C_e + \frac{1}{Q K_L} \quad (4)$$

Onde:

$q_e$  (mg g<sup>-1</sup>): quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio;

$Q$  (mg g<sup>-1</sup>): capacidade máxima de adsorção;

$K_L$  (L mg<sup>-1</sup>) constante de interação adsorvato/adsorvente;

$C_e$  (mg L<sup>-1</sup>): concentração do adsorvato no equilíbrio.

O estado de equilíbrio citado é atingido quando se tem uma solução em contato

com o adsorvente, e a velocidade de adsorção iguala-se a velocidade de dessorção das moléculas na superfície do adsorvente em questão. (JEAN ROUQUEROL, 2013).

Como essa reação encontra-se em estado de equilíbrio, podemos escrevê-la da seguinte forma (LANGMUIR, 1916):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e}$$

Dessa forma é possível encontrar os valores de  $q_{max}$ , o qual é o valor máximo que  $q_e$  pode atingir com o aumento de  $C_e$ , ou seja, onde todos os sítios da superfície do adsorvente foram preenchidos. Pode-se dizer ainda que o  $q_{max}$  é a capacidade máxima do adsorvente em adsorver a substância preenchida. (ITODO; GAFAR, 2010).

No presente trabalho, estudou-se a obtenção de carvão a partir de uma biomassa residual. O carvão obtido foi caracterizado por diversas técnicas e após montou-se filtros para adsorção de  $H_2S$  de biogás. A influência da interação com íons ferro sobre o carvão também foi avaliado. Para avaliação da eficiência da filtragem, comparou-se com outros materiais adsorventes comerciais.



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

O experimento em laboratório foi desenvolvido no departamento de química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa (PR), com o auxílio dos técnicos responsáveis.

O experimento no campo foi localizado na região dos Campos Gerais– PR (Ponta Grossa, Carambeí e Castro), na fazenda Vale do Jotuva<sup>®</sup> – Carambeí, em um biodigestor com dejetos provenientes de atividade leiteira. A região dos Campos Gerais possui classificação climatológica segundo Köppen, como clima Cfb, sendo temperado, com verões amenos, e chuvas bem distribuídas, com temperaturas médias no mês mais quente inferiores a 22°C. (ITCG, 2008).

### 4.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NOS FILTROS.

Foram utilizados carvão ativado comercial (Alphacarbo<sup>®</sup>), além de uma argila expansiva e carvão de jerivá. Para a produção do carvão de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), primeiro foi retirada a casca do fruto, que posteriormente foi moída em moinho industrial (Figura 12).

Figura 12 - Moagem da casca do fruto do jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), em aparelho de moagem, Laboratório de Agronomia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.



Fonte: O autor.

Para a obtenção desse material de jerivá, foi moído a casca do fruto do jerivá, provenientes de árvores da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Após esse processo, o carvão foi obtido pelo processo de carbonização em forno mufla, da marca Zezimaq®, no qual o material permaneceu por 3h em uma temperatura constante de 410°C, em cadinhos de porcelana com tampa e atmosfera autogerada (Figura 13).

Figura 13 – Forno mufla Zezimaq® para o processo de carbonização do carvão de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), laboratório de química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.



Fonte: O autor.

Após a realização da carbonização da casca de jerivá, os materiais foram armazenados em dessecador, para que não tivessem contato com o ar ambiente, para evitar contaminação e umidificação. Os materiais foram submetidos a análise de caracterização estrutural por meio do equipamento de DRX. Além disso, foi realizado análise termogravimétrica (TG e DTG), análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC), e o carvão de jerivá passou por análise imediata (como mostra a figura 13) e análise de sua área superficial pelo método de fisissorção de nitrogênio e tratamento dos dados com modelo de BET.

Para a impregnação com ferro, os materiais, foram colocados em uma solução de nitrato de ferro, de concentração 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a qual foi pesada uma massa de 20,2 g de nitrato de ferro hexahidratado para 0,10 L de água destilada. Foi utilizado um balão de fundo redondo para preparar a solução de 0,25 L.

Colocou-se em torno de 0,20 kg dos materiais em contato com a solução, sob agitação por 3,0 h a 300 rpm, em agitador mecânico Fisatom®, para que a impregnação ocorresse. Após a agitação, o material foi filtrado, com filtros de rápida filtração, e colocados em estufa por 12h a 100°C, conforme a figura 14. Após isso, os materiais foram colocados em dessecadores até a montagem dos filtros.

Figura 14 – Processo de filtragem dos materiais após processo de adsorção com cloreto de ferro, realizada com filtros de filtragem rápida em laboratório de química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.



Fonte: O autor.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.3.1 Fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>)

Foi realizado essa análise para caracterizar a área superficial, volume de poros e raio de poros do carvão de jervá, do carvão comercial Alphacarbo® e da argila expansiva. Desta forma pôde-se comparar os três materiais, já que o volume de poros está intimamente ligado com a taxa de adsorção.

Foi utilizado o equipamento Quantachrome Instruments® modelo Novatouch 2 LX. Para a análise, a amostra foi submetida à uma limpeza de sua superfície, em que foi aquecida a 200 °C por três horas sob vácuo. Após isso, a amostra foi analisada pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>), com a amostra submetida a um banho térmico de nitrogênio líquido (-196°C). Com a avaliação do volume de gás nitrogênio adsorvido na amostra é possível obter as isotermas de adsorção ou fisissorção. Com a utilização dos modelos matemáticos, é possível então obter a área superficial

específica (método BET), e volume e tamanho de poros (método BJH).

#### 4.3.2 Difractometria de raios X

As análises de DRX foram realizadas em difratômetro de Raios X, de marca Shimadzu, modelo XRD-6000, equipado com monocromador curvado de grafite e ânodo de cobre, radiação  $K\alpha$  (1,54060 Å). O equipamento foi operado a 40 kV e 30 mA, com fendas de divergência e dispersão com 1° e fenda de recebimento com 0,3 mm.

A análise então foi realizada com velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup>, no eixo de movimento Theta – 2 Theta. As amostras foram preparadas com a maceração do material para obtenção de um pó fino com espessura menor que 1 mm, que é adequado para a análise de DRX.

#### 4.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica TG foi realizada com o intuito de se conhecer a variação de massa da amostra conforme o aquecimento/resfriamento em temperatura controlada. No caso do carvão e da casca de jervá foi realizado o teste para saber em qual temperatura se dá a perda de materiais voláteis, combustão do carbono fixo, e por último a formação das cinzas.

As amostras foram submetidas a um aquecimento até 800 °C, em uma taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup> no equipamento Setaram Intrumentation e de modelo Labsys EVO DTA/DSC. A argila não foi avaliada pois a mesma já se encontra calcinada a 1300 °C, sendo assim, está estável termicamente.

#### 4.3.4 Análise de calorimetria exploratória diferencial

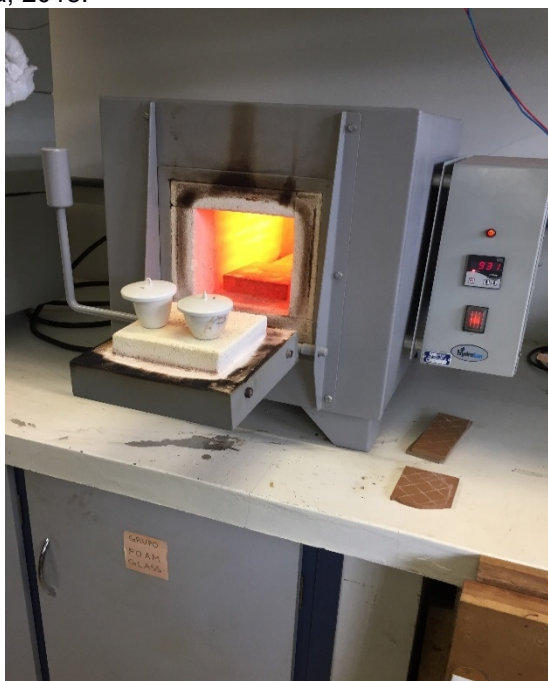
É uma técnica em que se mede a diferença de energia fornecida a amostra em função à uma temperatura controlada. Este teste foi realizado para verificar o comportamento térmico do material.

As amostras de carvão e casca de jervá foram aquecidas, até as massas atingirem 800°C, em uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> no equipamento Setaram Intrumentation e de modelo Labsys EVO DTA/DSC.

#### 4.3.5 Análise imediata

Foram analisados o carvão e a casca do Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) fisicamente (teor de umidade) e quimicamente (materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) pelas normas ABNT (NBR 8112, NBR 6923 e MB 15), com a utilização de um forno mufla modelo Zezimaq® em um laboratório de química na Universidade Estadual de Ponta Grossa (Figura 15).

Figura 15 – Processo de análise imediata do carvão de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), realizado em forno mufla modelo Zezimaq®, laboratório de química, Universidade Estadual de Ponta Grossa (PR), para quantificar os teores de voláteis, cinzas, umidade de carbono fixo do carvão de jerivá, 2018.



Fonte: O autor.

##### 4.3.5.1 Determinação do teor de umidade

Foi aferido um grama do material em balança de precisão em um cadinho sem tampa. Após isso, o material foi colocado em estufa a  $105^{\circ} \pm 5^{\circ}$  durante uma hora e meia. Retirou-se da estufa o material e colocou-o em dessecador para esfriar. O último processo foi novamente aferir a massa para calcular a umidade que o material havia perdido.

#### 4.3.5.2 Determinação do teor de matéria volátil

Colocou-se um grama do material sem umidade em cadinho com tampa. Esse material foi levado até a porta do forno mufla modelo Zezimaq<sup>®</sup>, onde permaneceu por três minutos à uma temperatura de 980 °C.

Após esse tempo, colocou-se o cadinho no meio da mufla por sete minutos com a porta fechada. A última etapa foi retirar esse cadinho do forno mufla, colocar em dessecador e determinar após o resfriamento a massa em balança de precisão.

#### 4.3.5.3 Determinação do teor de cinzas

Colocou-se um grama do material sem umidade em cadinho sem tampa. Esse material foi colocado em forno mufla marca Zezimaq<sup>®</sup> à uma temperatura de 700 °C até que o carvão se queime completamente.

Após o término do processo de combustão, retirou-se o cadinho do forno, colocou-o em dessecador para resfriamento, e por último verificou sua massa em balança de precisão.

#### 4.3.5.4 Determinação do teor de carbono fixo

Foi determinado pela diferença entre as somas dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e 100%.

### 4.4 TESTE DE NÚMERO DO AZUL DE METILENO (MBN)

Em laboratório foi testado o Número do Azul de Metileno (MBN), em que este é definido pela máxima quantidade de corante adsorvido em um grama de adsorvente. Este teste foi realizado com 1,0 g de cada material (carvão de jerivá, carvão de jerivá impregnado com ferro, argila, argila impregnada com ferro, carvão Alphacarbo<sup>®</sup> e carvão Alphacarbo<sup>®</sup> impregnado com ferro) foi colocado em contato com uma solução de azul de metileno em diferentes concentrações (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup>) por 24h em temperatura ambiente. As concentrações remanescentes de azul de metileno foram analisadas em espectrofotômetro UV/Vis em 660 nm.

A quantidade de azul de metileno foi calculada pela seguinte equação:

$$q_{eq} (\text{mg g}^{-1}) = (C_o - C_e) \times V/M \quad (6)$$

em que:

$C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) – concentração do azul de metileno no tempo inicial;

$C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) – concentração de azul de metileno no tempo de equilíbrio;

$V$  (L) – volume da solução tratada

$M$  (g) – massa do adsorvente colocada em contato com o corante.

Além disso, foi determinado o número de azul de metileno pelo teste de Langmuir, colocando  $q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em função de  $C_e$ . Os parâmetros do teste de Langmuir ( $q_{max}$  e  $K_L$ ) foram encontrados por regressão das quadráticas.

As concentrações foram determinadas em espectrofotômetro UV/Vis Varian Cary 50 Conc disponível no C-Labmu. As intensidades de absorbância foram determinadas em 660 nm.

#### 4.5 CONSTRUÇÃO DOS FILTROS

Para a produção dos filtros, cada material (carvão de jerivá, carvão ativado comercial Alphacarbo<sup>®</sup>, e argila expansiva) foi colocado dentro de um recipiente de PVC fechado, onde foi adaptado tampas com tubos de cobre para a passagem de gás. A massa estabelecida do material foi de 10 g de cada material por filtro (Figura 16).

Figura 16 – Processo de construção dos filtros para remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  em gás produzido por biodigestor alimentado com resíduo de bovinocultura, laboratório de química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

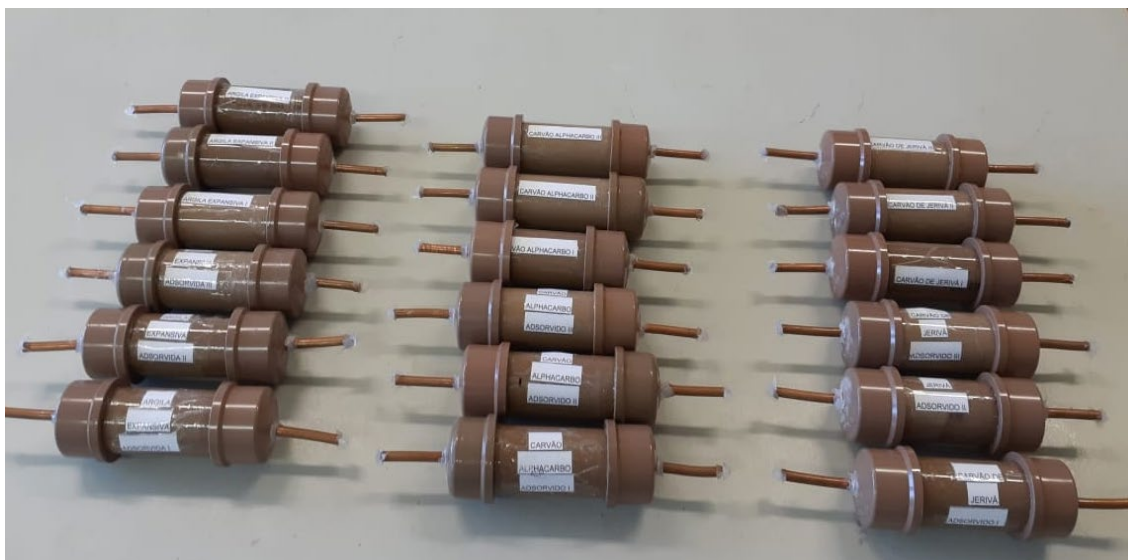


Fonte: O autor.

Após colocar os materiais dentro do filtro, estes foram fechados com cola específica para cano PVC, e os bicos foram lacrados com fita própria para evitar umidificação dos materiais e também contaminação com o gás ambiente (Figura 17).

Os filtros foram colocados na saída de gás do sistema que a propriedade possuía, onde foi utilizado um tripé para segurar o filtro de forma vertical, em conjunto com a bomba de sucção de gases, e o aparelho medidor portátil da quantidade de sulfeto de hidrogênio. Para quantificar o volume de gás que passava pelo filtro, foi utilizado um fluxômetro, de modelo hospitalar, da marca Protec® de capacidade de 15 L h<sup>-1</sup>.

Figura 17 - Filtros prontos para serem utilizados para a remoção do H<sub>2</sub>S em gás produzido por biodigestor alimentado com resíduo de bovinocultura, construídos com tubulação de água de PVC, de 25 mm, e com pontas de cobre para a não contaminação do gás coletado, Ponta Grossa, 2018.



Fonte: O autor.

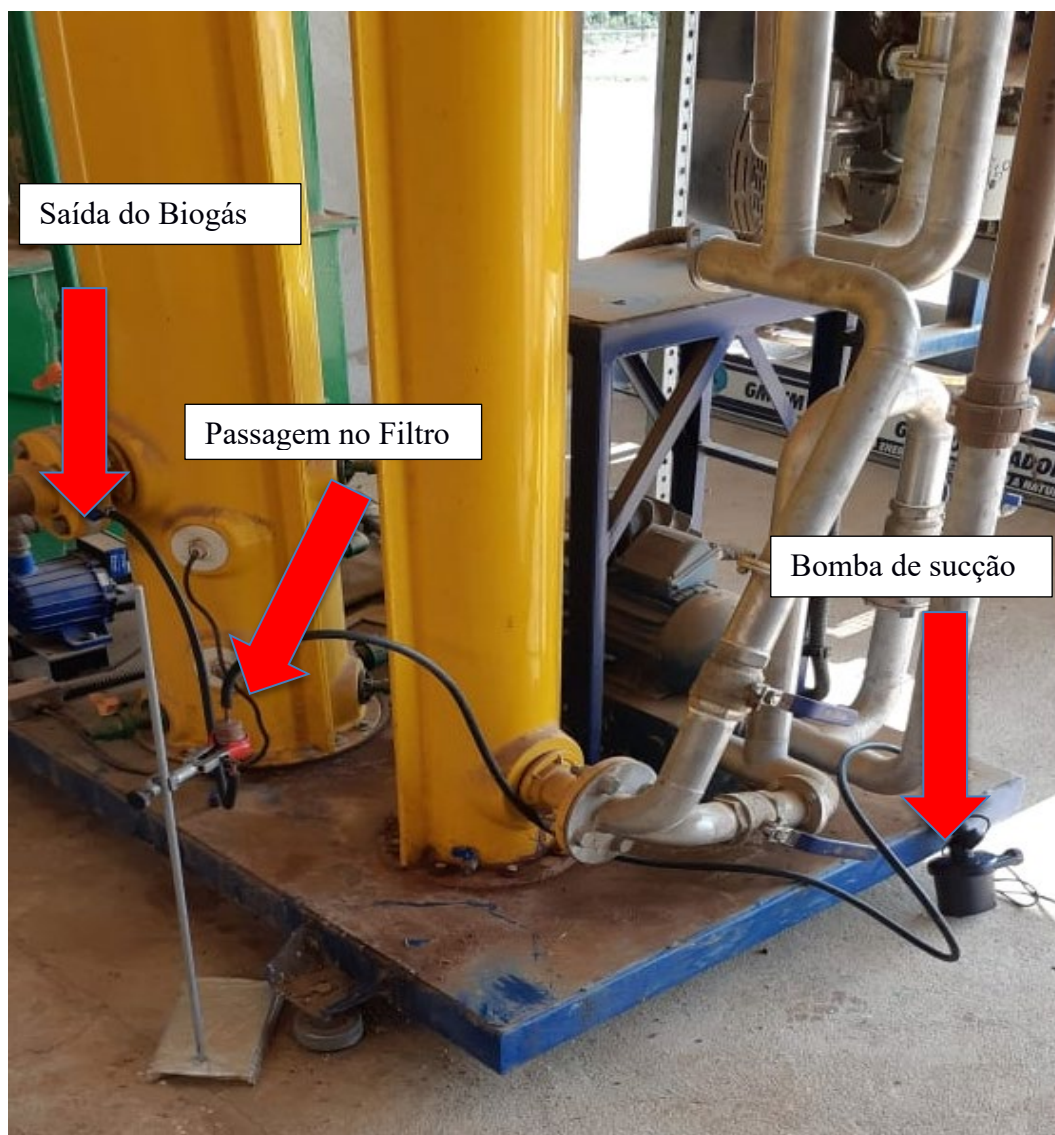
#### 4.6 DEJETOS E COLETA DO BIOGÁS

Os dejetos escolhidos foram de propriedade Vale do Jotuva®, propriedade com produção de bovinos de leite, os quais tiveram suas características físico-químicas avaliadas.

O biogás foi coletado diretamente do local, onde foi criado um sistema de passagem de gás pelos filtros, com a utilização de uma bomba de sucção de ar; a qual teve a responsabilidade de manter um fluxo constante de gás aos filtros (7,0 L min<sup>-1</sup>). Dessa forma, a vazão de gás que passava nos filtros foi controlada, permitindo um cálculo preciso da capacidade de filtragem (Figura 18).



Figura 18 – Sistema montado com o filtro e a bomba para manter a passagem de gás em um fluxo constante, Carambeí, 2018.



Fonte: O autor.

## 4.7 ANÁLISES A CAMPO

### 4.7.1 Delineamento experimental

O delineamento experimental foi inteiramente aleatorizado, com oito tratamentos e três repetições. Os tratamentos foram constituídos pelo controle (sem filtro), filtro de limalha de ferro (comercial da empresa ERBR – Bioenergia), filtros para redução de sulfeto de hidrogênio de carvão de Jerivá; carvão ativado comercial Alphacarbo® e

argila expansiva, com e sem impregnação de ferro. As repetições foram os três filtros para cada tratamento.

Os filtros foram avaliados na propriedade da seguinte forma: cada filtro foi testado por um período de 60 minutos, em que, foi realizado uma medição no tempo zero, e após isso, uma medição a cada 6 minutos, totalizando, por filtro, 11 medições. No total, foram analisados 21 filtros para o resultado final, além do tratamento controle. Considerou-se como controle, ao invés do filtro, um sistema com passagem direta do biogás por um fio de cobre, onde foi realizado a medição da concentração de H<sub>2</sub>S pelo aparelho.

Os valores registrados foram analisados pelos testes de Hartley, para verificação da homocedasticidade das variâncias, e Shapiro-Wilk, para examinar a normalidade dos dados. As variáveis mensuradas foram submetidas à análise de variância pelo teste Fisher-Snedecor e os valores médios comparados pelo teste de Duncan, com um grau de confiança superior a 95% de probabilidade ( $p < 0,05$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 5.1.1. Fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>)

As amostras de carvão Alphacarbo<sup>®</sup>, carvão de jerivá e argila foram submetidas a análise da sua área superficial, uma vez que essa é diretamente proporcional ao poder de adsorção dos materiais. (NASCIMENTO, 2014).

O carvão Alphacarbo<sup>®</sup> obteve uma área superficial específica de 816,58 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, valor muito mais elevado quando comparado com o carvão de jerivá, em que apresentou uma área de 26,64 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. A argila apresentou o resultado de área superficial mais baixo, com 1,48 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. (Tabela 4).

Os resultados corroboram com as afirmações de Boulinguez e Le Cloirec (2010), em que verificaram em seus estudos que o carvão ativado possui uma área superficial muito mais elevada. Com isso, seu poder de adsorção será proporcional a sua área superficial, concordando com os estudos de SAHOTA et al. (2018).

Rocha et al. (2006) e Ramos et al. (2009) também chegaram a resultados semelhantes com endocarpo de macadâmia, sementes de goiaba e grãos de café, em que encontraram 418, 3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 323,4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e 516 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente para a área superficial desses materiais, e um aumento de no mínimo 20% em área, quando esses materiais sofreram ativação.

Tabela 4 - Análise superficial específica e volume de poros do carvão ativado Alphacarbo<sup>®</sup>, do carvão de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) e argila, Universidade Estadual de Ponta Grossa (PR), 2018.

	Área Superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Constante C <sup>1</sup>	Volume poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Raio poros (nm)
Alphacarbo <sup>®</sup>	816,58	-91	0,0459	1,67
Carvão Jerivá	26,64	-117	0,0033	1,65
Argila	1,48	-5,999	0,00037	1,66

1 – Constante C mede a interação entre o gás nitrogênio e o sólido, sendo valores baixos, característicos de adsorção fraca, como sólidos com baixa área superficial.

Fonte: O autor.

Com relação ao volume de poros, o carvão de jerivá apresenta um número muito inferior ao do carvão ativado, com 0,0033 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> contra 0,0459 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, e a argila ainda

mais baixo, com  $0,00035 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , sendo um volume de poros 13 e 131 vezes mais baixo que o carvão Alphacarbo<sup>®</sup>, respectivamente.

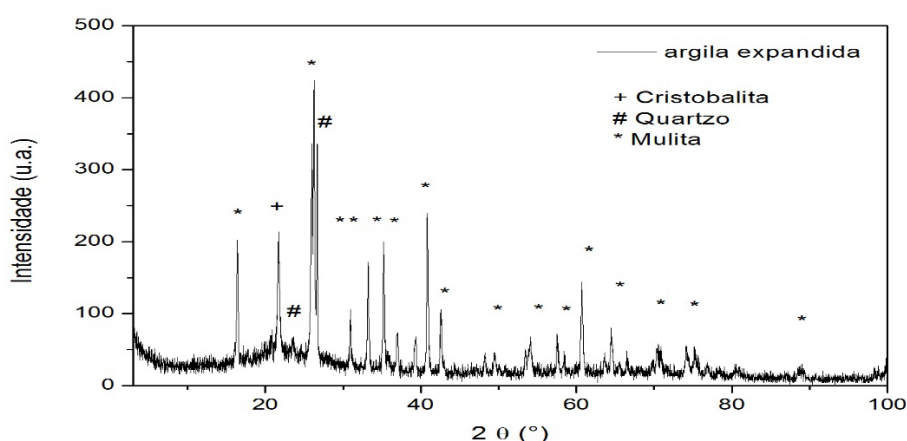
Tal fator pode limitar a porcentagem de material adsorvido, uma vez que o volume de poros é outra característica importante para relacionar com a taxa máxima de adsorção. (ZHAO et al., 2010).

### 5.1.2 Análise de difratometria de raios X

Através dos difratogramas gerados pelo cruzamento dos dados de intensidade e ângulo de coleta da radiação determinou se o material estudado possui estrutura amorfa ou cristalina.

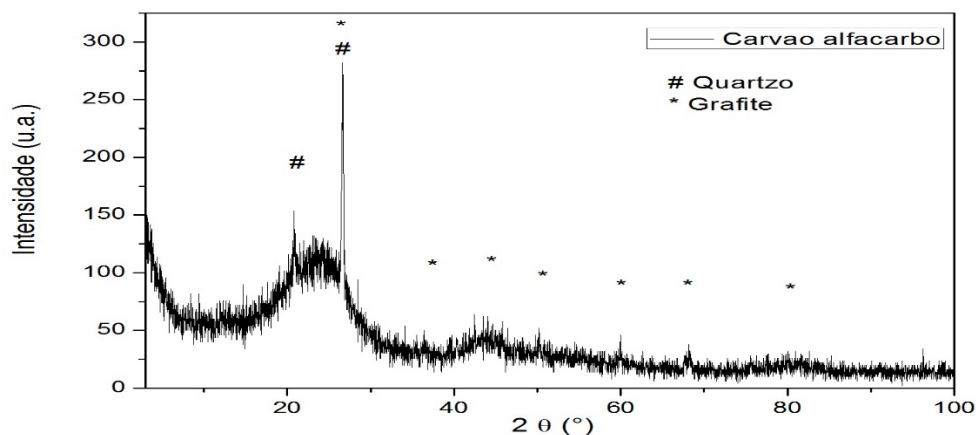
O material argiloso representado pela figura 19 apresenta vários picos, referente aos minerais encontrados em sua composição, como por exemplo o quartzo e a mulita. Esses resultados são semelhantes a biografia de Mariani et al. (2013), os quais também encontraram resultados para materiais argilosos com picos em posições semelhantes. Os carvões Alphacarbo<sup>®</sup> e de jerivá, representados pelas figuras 20 e 21 apresentam estrutura amorfa. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Moraes (2014), em que o autor encontrou resultados semelhantes para carvões com e sem ativação.

Figura 19 - Difratograma da argila utilizada nos filtros confeccionados para retirar o sulfeto de hidrogênio, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.



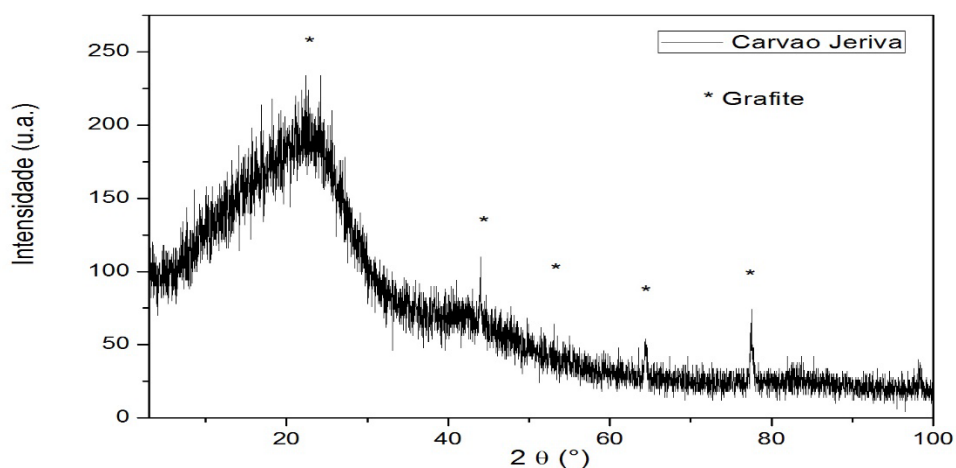
Fonte: O autor.

Figura 20 - Difratoograma do carvão Alfacarbo® utilizado nos filtros confeccionados para retirar o sulfeto de hidrogênio, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.



Fonte: O autor.

Figura 21 - Difratoograma do carvão de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) utilizado nos filtros confeccionados para retirar o sulfeto de hidrogênio, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.

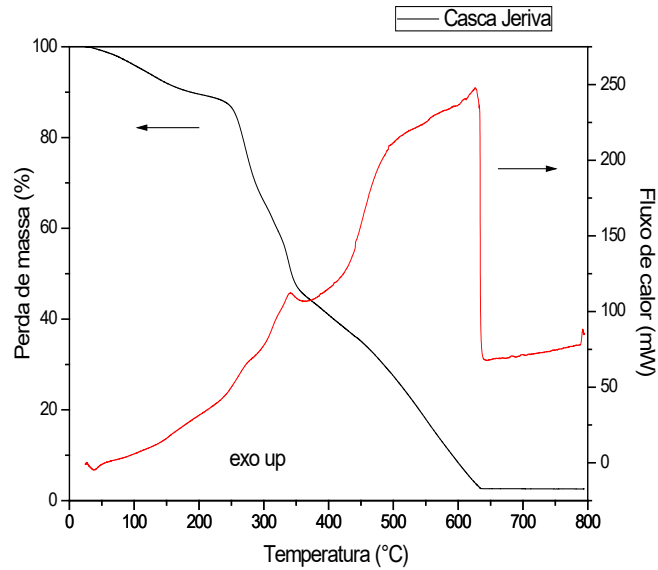


Fonte: O autor.

### 5.1.3 Análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Segundo a análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial exploratória (TG/DSC) da casca de jerivá, como mostra a figura 22, observa-se uma perda de massa bem definida (10,60%) até 205°C, referente a perda de umidade do material. Entre os 205°C e 374°C observa-se mais 2 picos exotérmicos (205°C – 301°C e 301°C – 374°C) referente a saída de voláteis, com uma perda de massa de 45,42%.

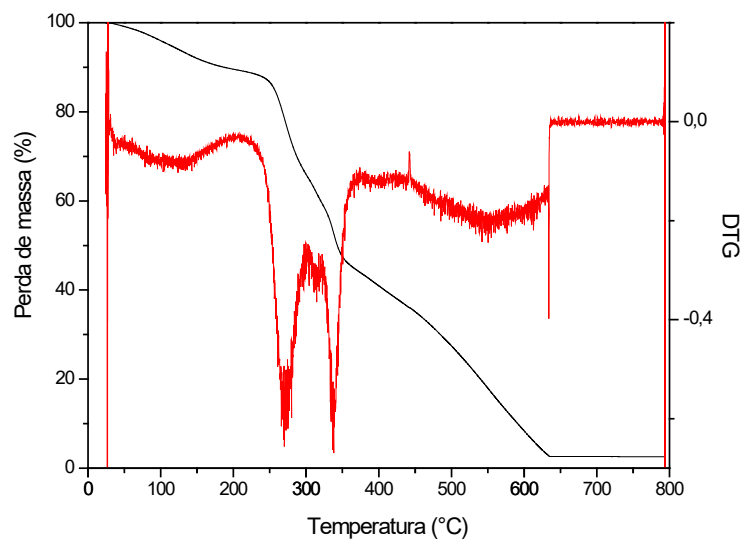
Figura 22 - Análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da casca de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.



Fonte: O autor.

A partir dos 374°C até 635°C tem-se mais um evento exotérmico, relacionado à pirólise do carbono, com uma importante perda de massa de 41,34%, dados que condizem com Gonzales et al. (2013). Ainda, após 635°C, todo o material foi transformado em energia, resultando em 2,64% de cinzas. Os resultados de DTG conforme a figura 23, comprovam os cinco picos exotérmicos do carvão de jerivá.

Figura 23 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) da casca de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018

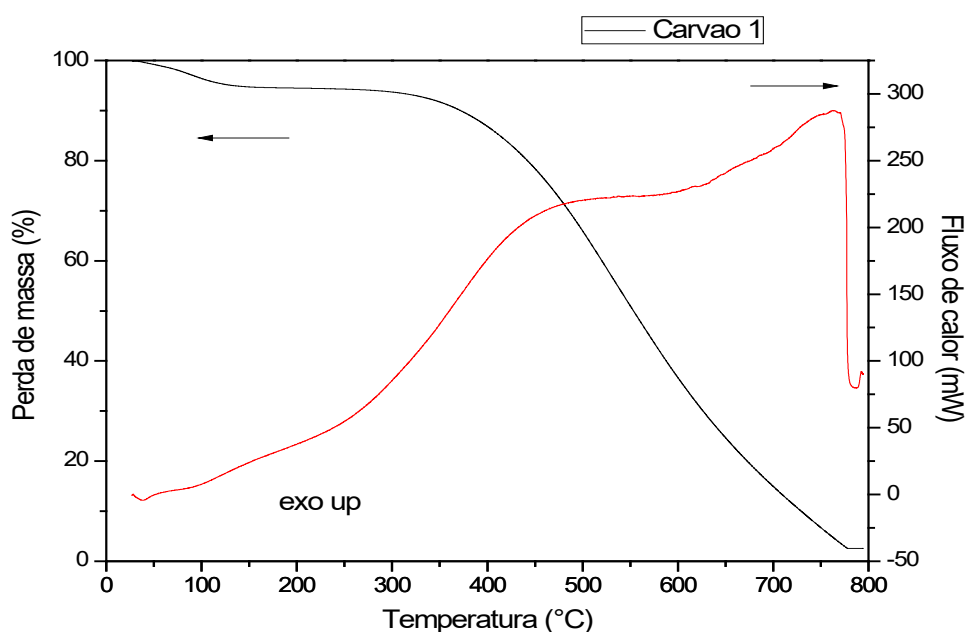


Fonte: O autor.

Analisando termogravimetricamente (TG/DSC) o carvão do jerivá, observa-se conforme a figura 24 que surgem 2 picos de perda de massa. O primeiro com uma perda de massa de 5,06% até 150°C, referente a perda de umidade, e o segundo evento exotérmico entre 150°C e 780°C; referente à pirólise do carbono fixo, com uma perda de massa de 92,38%. Acima da temperatura de 780°C, o material se transforma em cinzas, na proporção de 2,56%.

Esses dados estão de acordo com Sulaiman (2011), Razuan (2011), Ortiz (2013) e Santos et al. (2019), em que também encontraram dados semelhantes, com o aparecimento de 2 picos exotérmicos, e quanto em contato com uma temperatura mais elevada, cinzas.

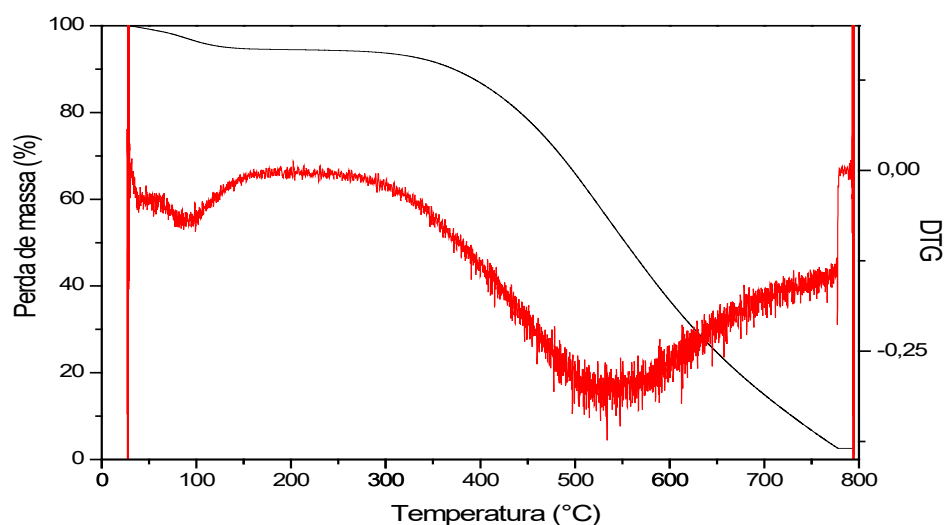
Figura 24 – Análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do carvão de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), Universidade Estadual de Ponta Grossa (PR), 2018.



Fonte: O autor.

A figura 25 tem como importância dimensionar quantas etapas para que ocorra totalmente a decomposição térmica. Nesse caso, foram 2 etapas, até todo o material ser transformado em energia e cinzas.

Figura 25 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) do carvão de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), Universidade Estadual de Ponta Grossa (PR), 2018.



Fonte: O autor.

Os resultados encontrados para análise termogravimétrica estão de acordo com os dados encontrados na análise imediata (Tabela 5) deste trabalho. Na análise termogravimétrica do carvão de jerivá foi encontrado valores de 5,06%, 92,38% e 2,56%, para umidade, carbono fixo e cinzas, respectivamente.

Já na análise imediata, 0,540%, 34,941%, 65,146% e 0,372% para umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas respectivamente. Esses dados são bem semelhantes, uma vez que na análise termogravimétrica os dados de materiais voláteis e carbono fixo estão juntos. A pequena diferença encontrada entre os dois métodos é devido a uma diferença de massa e condições entre os testes, já que a análise imediata é realizada com uma massa 100 vezes maior que a análise termogravimétrica (1g:1mg).

Para a casca de jerivá encontra-se o mesmo seguimento, na análise termogravimétrica 10,60%, 45,42%, 34% e 2,64% para umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas, respectivamente, enquanto que a análise imediata 11,190%, 75,548%, 12,856% e 0,408% para as mesmas análises. Esses dados possuem certa diferença uma vez que a análise imediata foi realizada com uma massa muito superior e em condições diferentes.

#### 5.1.4 Análise Imediata

Com relação aos teores de cinza, tanto da casca, quando do carvão de jerivá,



estes são considerados baixos (Tabela 5), uma vez que deram valores menores que 7%, como sugere a literatura de Tienne et al. (2004), Oliveira Júnior et al. (2007) e Vale et al. (2011). Estes valores são baixos, uma vez que a quantidade de cinzas está relacionada aos minerais provenientes de adubação química, e as cascas foram coletadas de áreas nativas, em que não se faz o uso de agroquímicos em geral.

O teor médio de materiais voláteis da casca de jerivá está próximo a 75%, estando dentro da faixa esperada que é de 65 a 83%. (CORTEZ; LORA, 1997). Com relação aos materiais voláteis do carvão de jerivá (Tabela 5), os valores estão próximos a 35%, valores que estão de acordo com aqueles encontrados por Vale et al. (2011) e por Andrade et al. (2004). Os valores de umidade (11,190% para a casca e 0,540% para o carvão de jerivá) também se encontram em níveis considerados normais e condizem com dados da literatura (ANDRADE et al., 2004).

Os valores de carbono fixo da casca de jerivá estão de acordo com dados obtidos por Vale et al. (2011), o qual encontrou em torno de 13% para epicarpo de pinhão manso e de 14% para a torta de pinhão manso.

No que se refere ao carbono fixo do carvão de jerivá, estes dados também estão de acordo com Scremin (2012), o qual encontrou para carvões vegetais que passaram pelo processo de carbonização em temperaturas similares resultados próximos de 64%, que são equivalentes aos encontrados neste trabalho.

Tabela 5 – Resultados de análise imediata para amostras de casca e carvão de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*).

Material	% Cinzas	% Materiais voláteis	% Umidade	Carbono Fixo (CF)
Casca de jerivá	0,408	75,548	11,19	12,856
Carvão de jerivá	0,372	34,941	0,54	64,146

Fonte: O autor.

#### 5.1.5 Testes em azul de metileno em laboratório

Para os ensaios em laboratório utilizando o teste de azul de metileno foi estipulada uma curva de calibração, para saber exatamente qual era a concentração das soluções de origem (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg g<sup>-1</sup>). Com esses dados analisados em espectrofotômetro UV/Vis, foi possível criar um modelo para calcular os valores que tinham sido adsorvidos pelos materiais (carvão de jerivá, carvão alphacarbo® e argila, com e sem impregnação de ferro).

Observa-se, de acordo com a figura 26, como foram feitas as análises, em que

as curvas P1, P2, P3, P4, P5, P6 e P7 seriam as soluções de azul de metileno (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg g<sup>-1</sup>), e os picos na figura seriam os comprimentos de onda em que observa-se a adsorção de azul de metileno. Os valores de absorvância expressos na figura, são os verificados no aparelho de medição.

Com a curva de calibração foi possível então criar um gráfico de calibração, em que o eixo x foi representado pela concentração das soluções, e o eixo y pela absorvância do equipamento de medição, como mostra a figura 27, a qual obteve um R<sup>2</sup> superior a 99%.

Figura 26 – Curvas de absorvância para a curva de calibração com azul de metileno, sendo utilizado sete diferentes soluções de azul de metileno com diferentes concentrações (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg g<sup>-1</sup>), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.

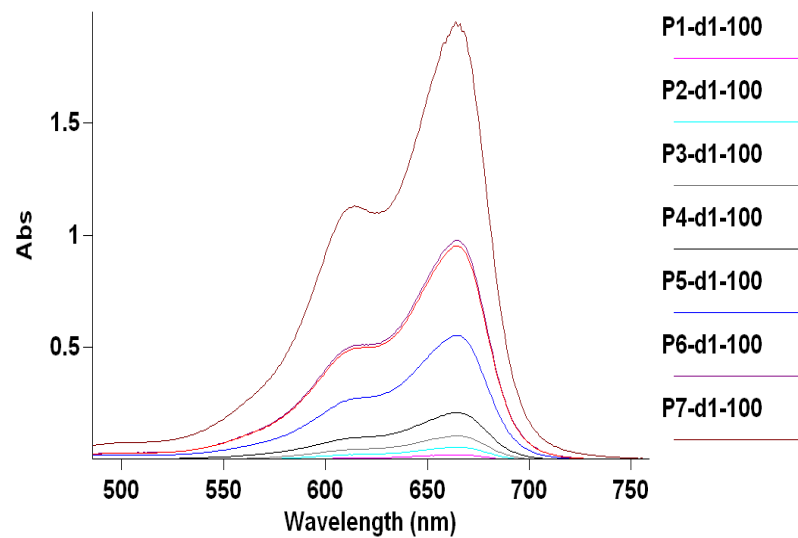
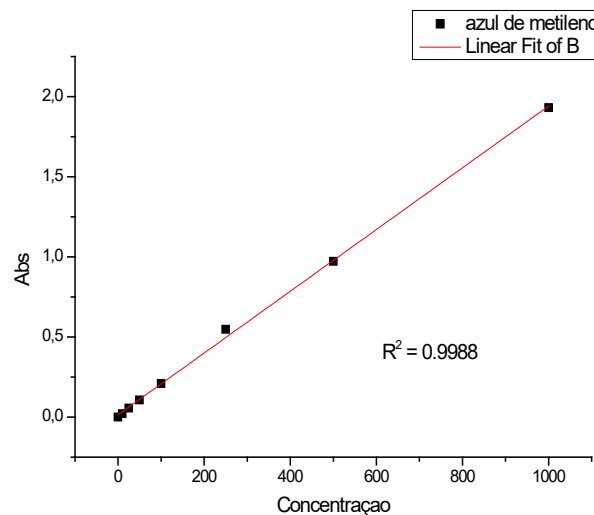
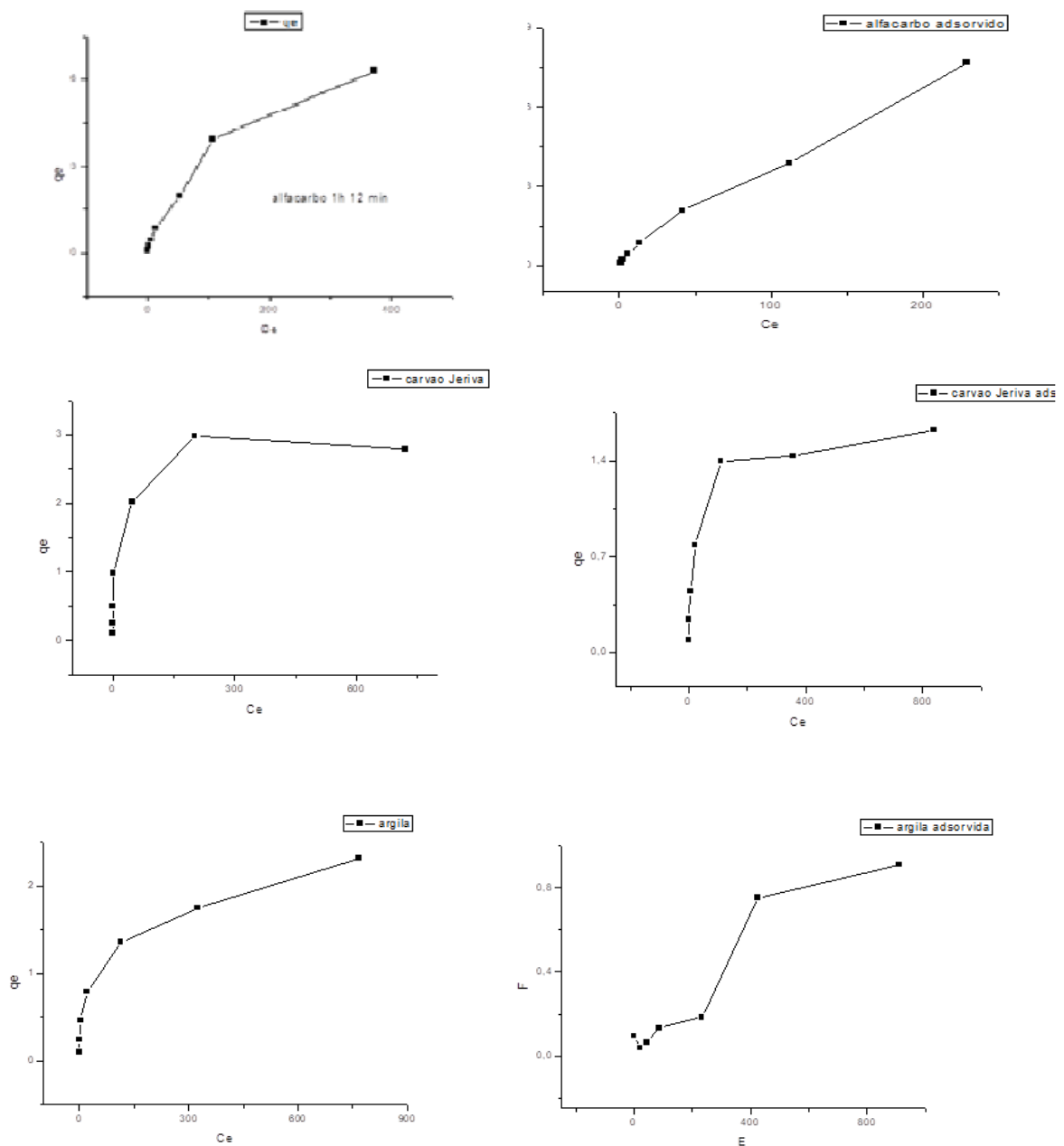


Figura 27 – Curva de calibração das soluções de azul de metileno, com as variáveis concentração e absorvância em função para comparar com os dados das curvas dos materiais testados nos filtros (carvão de jervá, carvão Alphacarbo® e argila expansiva), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018).



Para os ensaios com variação de massa plotou-se os gráficos de  $C_e$  versus  $q_e$ , obtendo-se assim as isotermas de adsorção, como mostra a figura 28. Com relação aos ensaios do carvão Alphacarbo®, com e sem impregnação de ferro, as isotermas se mostraram extremamente favoráveis e favoráveis, respectivamente, ou seja, isso significa que quanto mais adiciona-se material, isso afetará em ganhos de adsorção ao material, de acordo com Nascimento (2014).

Figura 28 – Isotermas de adsorção calculadas pelo método de Langmuir para carvão Alphacarbo®, carvão de jerivá e argila; sem impregnação de ferro, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.



Fonte: O autor.

Do mesmo modo com as isotermas de adsorção do carvão de jerivá, estas se mostram extremamente favoráveis, sendo um ótimo resultado encontrado. Isso quer dizer que a adsorção responde profundamente quando ocorre uma adição de material poroso dessa natureza, ou seja, quanto mais carvão de jerivá o filtro possuir, maior será sua capacidade de adsorção.

Aliado a esse resultado, para as argilas e argilas adsorvidas com ferro, os resultados são favoráveis e extremamente favoráveis respectivamente, conforme os parâmetros de Nascimento (2014), o que também coloca esse material em uma boa posição, uma vez que sua taxa de adsorção seria proporcional a quantidade desse material nos filtros.

Esses resultados corroboram com a literatura de Lin et al. (2011), Nascimento (2014) e Hosseini Hashemi et al. (2018), os quais em seus trabalhos dissertaram que os materiais com maior taxa de porosidade e área superficial específica irão ter um maior poder de adsorção, da mesma forma que está ocorrendo nesse trabalho. Como o carvão de jerivá possui uma maior porosidade que a argila, sua taxa de adsorção será maior, e dessa forma, esse material será mais favorável.

Os resultados encontrados na tabela 6 são para valores de  $q_{max}$ , que significam os valores máximos em miligramas que o material é capaz de adsorver por grama de material adsorvente. Foram encontrados valores de  $1,0772 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $0,915 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $18,562 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $11,3084 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $0,6829 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $0,1058 \text{ mg g}^{-1}$ , para respectivamente carvão de jerivá, carvão de jerivá adsorvido, carvão Alphacarbo<sup>®</sup>, carvão Alphacarbo<sup>®</sup> adsorvido, argila e argila adsorvida.

Tabela 6 – Valores de  $q_{max}$  para os diferentes materiais testados na Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.

Materiais	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )
Carvão de Jerivá	1,0772
Carvão de Jerivá Adsorvido	0,9150
Carvão Alphacarbo <sup>®</sup>	18,5620
Carvão Alphacarbo <sup>®</sup> Adsorvido	11,3084
Argila	0,6829
Argila Adsorvida	0,1058

$q_{max}$  – são valores máximos de adsorção por grama de material adsorvente

Fonte: O autor.

Com esses dados pode ser interpretado que o carvão Alphacarbo<sup>®</sup> e carvão

Alphacarbo<sup>®</sup> adsorvido foram os materiais que apresentaram o maior poder de adsorção no teste em laboratório, sendo quase 20 vezes e 11 vezes mais eficiente que o carvão de jerivá, respectivamente.

Observa-se que o carvão de jerivá foi o segundo melhor material e a argila em terceiro lugar. É possível ainda entender que os materiais com impregnação de ferro foram piores para a adsorção nesse teste, uma vez o sítio ocupado pelo ferro não é identificado nesse teste, apenas no teste a campo.

É importante mencionar que o carvão alphacarbo<sup>®</sup> possui uma maior adsorção devido a processos estritamente físicos, uma vez que sua área superficial é aproximadamente 30 vezes maior que a do carvão de jerivá e o volume de poros cerca de 15 vezes maior (Tabela 4). Seguindo o mesmo pensamento, tanto o carvão Alphacarbo<sup>®</sup> quanto o carvão de jerivá apresentam maior porosidade e área superficial que a argila testada.

Os resultados corroboram com Yao et al. (2013), Zhang et al. (2012), que também encontraram resultados semelhantes.

#### 5.1.6 Testes a campo com os filtros

Os testes de Hartley, para verificação da homocedasticidade, e Shapiro-Wilk, para examinar a normalidade dos dados, não foram significativos; dispensado a transformação dos dados para aplicar a análise de variância e os testes de Duncan e regressão polinomial.

Com a significância do teste de Fisher-Snedecor, comparou-se a retenção de H<sub>2</sub>S por Duncan (Tabela 8). Os valores que chegaram ao limite da leitura do aparelho foram os tratamentos controle (sem filtro) e limalha de ferro. Posteriormente, a sequência de retenção do H<sub>2</sub>S pelos filtros seguiu a seguinte ordem decrescente: argila, carvão jerivá adsorvido, carvão jerivá, carvão alphacarbo, argila adsorvida e carvão Alphacarbo<sup>®</sup> adsorvido.

Tabela 7 - Quantidade de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), em partes por milhão (ppm), coletado após diferentes tipos de filtros acoplados em um circuito gasoso gerado por biodigestão de resíduo oriundo da bovinocultura de leite, por um período de uma hora, 2018, Carambeí (Paraná – Brasil).

Tipos de filtros	Sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S) em partes por milhão (ppm)
Argila	95 B <sup>1</sup>
Argila Adsorvida	62 F
Carvão Alphacarbo®	67 E
Carvão Alphacarbo® Adsorvido	28 G
Carvão Jerivá	71 D
Carvão Jerivá Adsorvido	80 C
Limalha de ferro	100 A
Sem filtro	100 A
Coeficiente de Variação (%)	5,4

1 - Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Duncan (P > 0,05)

Fonte: O autor.

Os testes a campo seguiram os mesmos moldes do teste em laboratório, em que o carvão Alphacarbo® adsorvido foi o material que apresentou maior retenção do H<sub>2</sub>S. De maneira diferente, os materiais com impregnação com ferro neste teste foram superiores na adsorção do gás sulfídrico, uma vez que o sítio ocupado pelo ferro nesses materiais teve papel de adsorver o gás, e no outro teste estava apenas ocupando um espaço que iria ser preenchido por enxofre.

Do mesmo modo que no experimento em laboratório, o filtro construído por carvão Alphacarbo® apresentou melhor resultado uma vez que suas características físicas são superiores a adsorção de gases do que os outros materiais, como mostra a tabela 4.

Os dados encontrados nesse experimento estão de acordo com as conclusões de Sahota et al. (2018), Pelaez-Samaniego et al. (2018), e Hussaro (2014), os quais avaliaram a eficiência de carvão obtido de folhas mortas, resíduos de fibras lácteas e de dendê, respectivamente.

Apesar das condições de experimento terem sido diferentes, tais como, materiais, carbonização, condições de experimento, concentração de H<sub>2</sub>S, as análises realizadas em todos esses trabalhos foram similares, tanto para caracterizar fisicamente, quanto para quantificar as taxas de H<sub>2</sub>S retidas nos filtros. Dessa forma, todos os trabalhos concluíram que os filtros que possuíam uma maior área superficial foram os mais eficientes no poder de remoção do gás sulfídrico, chegando a um poder de remoção maior que 80% em alguns casos.

Para aumentar a eficiência do filtro de carvão de jerivá seria necessário repetir o processo de carbonização com uma temperatura diferente e refazer a ativação desse filtro, para que dessa forma, fosse possível aumentar sua área superficial e volume de

poros. Apesar disso, esse material apresentou um bom rendimento, visto que foi produzido de uma planta nativa da região dos Campos Gerais, e que foi utilizado de um subproduto da geração do Biodiesel (fruto do Jerivá).

## 6 CONCLUSÃO

Concluiu-se que o filtro de carvão Alphacarbo<sup>®</sup> adsorvido foi o mais eficaz na retirada de sulfeto de hidrogênio do biogás, ficando o filtro de casca de jervá em posição intermediária entre os tratamentos.



## REFERÊNCIAS

ABDESHAHIAN, P; et al. Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 60, p. 714-723, 2016.

AD-NETT. Anaerobic Digestion of Agro- Industrial Wastes: Information Networks. **Technical Summary on Gas Treatment**. Netherlands, p. 3-24, 2000.

ANP, 2015. **Resolução ANP nº8 de 30 de janeiro de 2015- Biometano**. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO Brasília, 2015. Disponível em: RESOLUÇÃO Nº 8, DE 30 DE JANEIRO DE 2015 - RESOLUÇÃO Nº 8, DE 30 DE JANEIRO DE 2015 - DOU - Imprensa Nacional (in.gov.br). Acesso em: 01/09/2018.

ANDRADE, A. M. de; PASSOS, P. R. de A.; MARQUES, L. G. da C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. das D. de S. Pirólise de resíduos do Coco-da-Baía (Cocos nucifera L.) e análise do carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 5, p. 707-714, 2004.

ANDRADE, H., O.; PINHEIRO, G., D.; PEREIRA, A., I., S.; FERREIRA, J., C., S., F.; BORGES, M., V., F. **Aspectos Teóricos na Produção de Biogás e Biofertilizante pelo Mecanismo de Biodigestão e Geração de Energia Elétrica Limpa Através de um Gerador Específico**. VII CONNEPI- Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação. Palmas, Tocantins, Brasil, 2012.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2. ed. Brasília, 2008.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **PROINFA – Programa de Incentivo as fontes alternativas de energia elétrica**. 2012. Disponível em: [http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/audiencia/arquivo/2012/078/documento/submodulo\\_5\\_3-proinfa\\_v13.pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/audiencia/arquivo/2012/078/documento/submodulo_5_3-proinfa_v13.pdf). Acesso em: 01/09/2018.

ASSENHEIMER, A. **Tratamentos de dejetos bovinos em sistema intensivo de produção de leite com aeração mecânica**. 2007, 95 f. Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Marechal Cândido Rondon, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Marechal Cândido Rondon, 2007.

AYIANIA, M.; CARBAJAL-GAMARRA, F. M.; GARCIA-PEREZ, T.; FREAR, C.; SULIMAN, W.; GARCIA-PEREZ, M. Production and characterization of H<sub>2</sub>S and PO<sub>4</sub>-3 carbonaceous absorbents from anaerobic digested fibers, **Biomass and Bioenergy**, vol. 120, p. 339-349, 2019.

BARRERA, P. **Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural**. São Paulo, 2 ed, p. 106, 2003.

BATISTA, L. C. D. **Aplicação de argila branca comercial pura e modificada para adsorção de sulfeto de hidrogênio**. 2012, 77 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 2012.

BEN. **Empresa de Pesquisa Energética**. Disponível em: [http://Ben.epe.gov.br/downloads/Relatório\\_Final\\_BEN\\_2014.pdf](http://Ben.epe.gov.br/downloads/Relatório_Final_BEN_2014.pdf). Acesso em: 15/01/2017.

BERNACCI, L.C., MARTINS, F.R., MAËS DOS SANTOS, F.A. Estrutura de estádios ontogenéticos em população nativa da palmeira *Syagrus romanzoffiana* (Cham.) Glassman

(Arecaceae). **Acta Bot. Bras**, vol. 22, n. 1, p. 119–130, 2008.

BORSCHIVER, S.; SILVA, A.L.R. Mapeamento tecnológico para purificação de biogás e seu aproveitamento: panorama mundial e iniciativas nacionais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ, 20, 2014, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis, SC: 2014. 9 p.

BOULINGUIEZ, B.; LE CLOIREC, P, Adsorption on activated carbons of five selected volatile organic compounds present in biogas: comparison of granular and fiber cloth materials. **Energy Fuels**, v. 24, p. 4756–4765. 2010.

CAETANO, L. **Proposição de um sistema modificado para quantificação de biogás**, Dissertação (Mestrado) - UNESP, Campus de Jaboticabal, p. 130, 1995.

CASSINI, T. S. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Rio de Janeiro, ABES, 2003.

CASTANHO, D., S.; ARRUDA, H., J. **Biodigestores**. VI Semana de Tecnologia em Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, Paraná, Brasil, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: biodigestores anaeróbios**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG, vol. 5, 1997.

COIMBRA, M.C., JORGE, N. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. **Food Res. Int**, vol. 44, p. 2139–2142, 2011.

COLTURATO, L. F. D. B. **Dessulfuração de Biogás da Metanização da vinhaça: uma nova abordagem para remoção de altas concentrações de H<sub>2</sub>S**. 2015. 224 p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Belo Horizonte. 2015.

COSTA, David Freire. **Geração de energia elétrica a partir do biogás do tratamento de esgoto**. 2006. 194 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

COSTIGAN M. G. Hydrogen sulfide: UK occupational exposure limits. **Occupational and Environmental Medicine**. Vol. 60, p. 308–312, 2003.

CORREA, R. M.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; ROCHA, A. T. D. Adsorção de fósforo em dez solos do estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v.33, p. 153-159, 2011.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. **Tecnologia de conversão energética da biomassa**. Manaus: Universidade do Amazonas, 1997. 19 p.

CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S., GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. São Paulo: UNICAMP, 2008.

CRISTIANO, D.M. **Remoção de H<sub>2</sub>S com óxido de ferro nanoestruturado para fins de purificação de biogás**. 2015, 160 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015.

DEGANUTTI R., PALHACI M. C. J., ROSSI M., TAVARES R., SANTOS C. **Biodigestores**

**Rurais: modelo indiano, chinês e batelada.** Bauru: UNESP, 2002. Disponível em: <<http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2002/pdf/0004.pdf>>. Acesso em: 05/04/2018.

DUPONT, F. H.; GRASSI, F.; ROMITTI, L. Energias renováveis: buscando por uma matriz energética sustentável. **Revista eletrônica em gestão, educação e tecnologia ambiental**, v. 19, p. 70-81, 2015.

EMBRAPA. Anuário Leite 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/gado-de-leite>. Acesso em: 10/10/2018.

EMBRAPA. Anuário Leite 2012. Disponível em: <https://www.embrapa.br/gado-de-leite>. Acesso em: 10/10/2018.

FALASCA, S.L., MIRANDA DEL FRESNO, C., ULBERICH, A. Possibilities for growing queen palm (*Syagrus romanzoffiana*) in Argentina as a biodiesel producer under semi-arid climate conditions. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 14843–14848, 2012.

FILHO, I., O., S. **Avaliação da Toxicidade e Remoção de Matéria Orgânica de Efluente de Biodigestor de Resíduos Sólidos Orgânicos Tratado em Wetlands.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco. Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Caruaru, 2014.

FONSECA, D.S. & BACIC, I.R. **Enxofre.** In: RODRIGUES, A.F.S., ed. Economia mineral do Brasil. 2.ed. Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral,. p.126-141. 2009.

FOUST, A. S. **Princípio das operações unitárias.** Rio de Janeiro, LTC, 2012.

FRANKLIN, R. E. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbono. **Acta Crystallographica**. Vol. 3, p. 107-121, 1950.

FRIGO, K. D. A., FEIDEN, A., GALANT, N. B., SANTOS, R. F., MARI, A. G., FRIGO, E. P. Biodigestores: seus modelos e aplicações. **Acta Iguazu**, vol. 4, n. 1, p. 57-65. Cascavel, 2015.

GASPAR, R., M., B., L. **Utilização de Biodigestores em Pequenas e Médias Propriedades Rurais, com Ênfase na Agregação de Valor: Um Estudo de Caso na Região de Toledo-PR.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Florianópolis, 2003.

GONZALEZ, M. R.; PEREYRA, A. M.; TORRES SANCHEZ, R. M.; BASALDELLA, E.I. Chromium removal by zeolite-rich materials obtained from na exhausted FCC catalyst: Influence of chromium incorporation on the sorbent structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 409, p. 21-24, 2013.

GUEDES, M. F.; SANTO, L.S.E.; PEREIRA, V.; MARTINEZ, G.A.S.; TOMACHUK, C.R.; Sistema anaeróbico caseiro para produção de biogás a partir de biomassa de arroz. **Anais... do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3.) ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, 2015.

GUELFY, L. R. SCHEER, A. P. **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera.** 2007. 44 f. Monografia, Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2007.

HOBSON, P. N., WHEATLEY, A. Anaerobic Digestion: Modern Theory and Practice. **Elsevier Applied Science**. London, 1993.

HOLM-NIELSEN, J. B., AL SEADI, T., OLESKOWICZ-POPIEL, P. The future of anaerobic

digestion and biogás utilization. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5478-5484, novembro, 2009.

HUSSARO, K. Preparation of activated carbono from palm oil shell by chemical activation with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$  as impregnated agentes for  $\text{H}_2\text{S}$  adsorption. **American Journal of Environmental Sciences**, vol 10, p. 336-346, 2014.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Pecuária Municipal**, 2016. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>> Acesso em: 13/09/2017.

IPCC – INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2011. Disponível em <https://www.ipcc.ch/>. Acesso em: 10/10/2018.

ITCG – INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E GEOLOGIA DO PARANÁ. 2008. Disponível em: [http://www.itcg.pr.gov.br/arquivos/File/Produtos\\_DGEO/Mapas\\_ITCG/PDF/Mapa\\_Climas\\_A3.pdf](http://www.itcg.pr.gov.br/arquivos/File/Produtos_DGEO/Mapas_ITCG/PDF/Mapa_Climas_A3.pdf). Acesso em: 15/02/2018.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010.

JORGE, L., H., A.; OMENA, E. **Biodigestor**. Dossiê Técnico. SENAI/ AM- Escola SENAI Antônio Simões. Março, 2012.

JEAN ROUQUEROL, F.R.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids. San Diego: **Academic Press**, 2ª edição, 627p, 2013.

KUNZ, A., DE OLIVEIRA, P. A. V. Aproveitamento de dejetos de animais para geração de biogás. **Revista de Política Agrícola**. Ano XV, n° 3, julho/agosto/setembro, 2006.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916.

LEUCENA, G.L.; SILVA, A. G. D.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, p. 144-154, 2013.

LEVINE, I. N. **Físico – Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 490p.

LORENZI, H., KAHN, F., NOBLICK, L.R., FERREIRA, E. Flora Brasileira Arecaceae (Palmeiras), vol. 347. **Instituto Plantarum**, Nova Odessa, SP, 2010.

MACHADO, N. C., DA SILVA, J. N., DE OLIVEIRA, M. V. M., COSTA, J. M., BORGES, A. C. Remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos utilizando óxido de ferro, hidróxido de cálcio e carvão vegetal. **Revista Energia na Agricultura**. Botucatu, vol. 30, p. 344-356, 2015.

MAINIER, F. B. e VIOLA, E. D. M. **O Sulfeto de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e o Meio Ambiente**. Universidade Federal Fluminense e INMETRO/LATEC (UFF). II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2005.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F.J. Caracterização estrutural de argilas utilizando DRX com luz síntron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. Vol. 5, n. 4, p. 249-256, 2013.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1 ed. UK: Elsevier Science Books, 2006. ISBN: 0080444636.

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

MATIELLO, S. **Avaliação da Eficiência de um Filtro de Adsorção com Carvão Ativado na Purificação de Biogás Proveniente da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Dissertação, Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente. Fundação Universidade Federal de Rondônia, Porto Velho, RO, 2017. 75p.

MAZZUCCHI, O. A. **Biodigestor rural**. São Paulo, CESP. 29, 1980.

METCALF, A., EDDY, M. S. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1819p, 2003.

MIYAWAKI, B. **Purificação de biogás através de cultivo de microalgas em resíduos agroindustriais**. 2014. 137 p. Dissertação, Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2014.

MONTELEONE, G., et al. Deep H<sub>2</sub>S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. **Chemical Engineering Journal**, vol. 173, p. 407-414, 2011.

MORAIS, E. D. **Produção de carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-bahia (*cocosnuciferalinn*) utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa e KOH como ativantes**. 2014, 70 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em engenharia química, Rio Grande do Norte.

MOREIRA, M. A. C., PAYRET ARRUA, M. E., ANTUNES, A. C., FIUZA, T. E. R., COSTA, B. J., WEIRICH NETO, P. H., ANTUES, S. R. M. Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, v. 48, p. 57-60. Ponta Grossa, 2013.

MURTO, M., BJORNSSON, L., MATTIASSON, B. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. **Journal of Environmental Management**, vol. 70, p. 101-107, 2004.

NASCIMENTO, C.R.; SOBRINHO, E. M. O.; ASSIS, R. B.; FAGUNDES, R. F.; BIESEKI, L.; PERGHER, S.B.C. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio. **Cerâmica**. V. 60, p. 63-68, 2014. ISSN: 0366-6913.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**. 2001. 85 p. Monografia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2001.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: A alternativa energética**. Nobel, 93p. São Paulo, 1992.

OLIVEIRA JÚNIOR, J. B.; MARCELA, D. N.; FRAGA, A. C.; CASTRO NETO, P. Determinação dos nutrientes presentes na casca e torta de pinhão-manso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 4., 2007, Varginha. **Anais....**, p. 1763-1770.

OLIVER, A. P. M. Manual de Treinamento em Biodigestão. **Instituto de Estudos Del Hambre**.

2008 Disponível em < [http://www.ieham.org/html/docs/Manual\\_Biodigestao.pdf](http://www.ieham.org/html/docs/Manual_Biodigestao.pdf)> Acesso em: 20/06/2008.

ORTIZ, L. A.; SEGURA, N. F. J.; JABALERA, S. R.; PAULA, M. M.; CAMPO, D. A. E.; GUTIÉRREZ, S. J.; BRETADO, E. A. M.; MARTÍNEZ, C. V. Low temperature sugar cane bagasse pyrolysis for the production of high purity hydrogen through steam reforming and CO<sub>2</sub> capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, v. 38, n. 28, p. 12580-12588, 2013.

PELAEZ-SAMANIEGO, M. R.; SMITH, M. W.; ZHAO, Q.; GARCIA-PEREZ, T.; FREAR, C.; GARCIA-PEREZ, M. Charcoal from anaerobically digested dairy fiber for removal of hydrogen sulfide within biogas. **Waste management**, vol. 76, p. 374-382, 2018.

PALHARES, J.C.P. **Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos: aprendendo com o passado para entender o presente e garantir o futuro**. 2008. Disponível em: <[http://www.infobibos.com/Artigos/2008\\_1/Biodigestao/index.htm](http://www.infobibos.com/Artigos/2008_1/Biodigestao/index.htm)>. Acesso em: 26/07/2017.

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. D. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p. 171-178, 2014.

PEREIRA, E. R.; DEMARCHI, J. J. A. A.; BUDIÑO, F. E. L. **Biodigestores- Tecnologia para o manejo de efluentes da pecuária**. Disponível em: <http://www.iz.sp.gov.br/pdfs/1255981651.pdf>. 2009. Acesso em: 21/06/2018.

PEREIRA, P. M.; LEMOS, V. P.; RODRIGUES, E.; FAIAL, K. C. F. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e ureia. **Cerâmica**, v. 59, p. 170-180, 2013.

PEREIRA, V.; FERREIRA-JUNIOR, J. M.; MARTINEZ, G. A. S.; TOMACHUK, C. R. Avaliação de Sistema de colunas para remediação de biogas a partir de biomassa não digerida. **Holos**, ano 31, v. 8, p. 242-251, 2015.

PETERSSON, A., THOMSEN, M. H., HAUGGAARD-NIELSEN, H. Potencial bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape, and faba bean. **National Laboratory**, box. 49, Denmark, 2007.

PETERSSON, M., WELLINGER, A. Biogas Upgradings Technologies – Developments and Innovation. **IEA Bioenergy**, 2009.

PITTSBURGH. **Corning Foamglass Insulation**. Disponível em: <<http://www.foamglasinsulation.com>>. Acesso em 15/01/2017.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, vol. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

RAZUAN, R.; FINNEY, K. N.; CHEN, Q.; SHARIFI, V. N.; SWITHENBANK, J. Pelletised fuel production from palm kernel cake. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 609-615, 2011.

Revista da terra. Reportagem: O lixo virou lucro. Disponível em: <[http://www.revistadaterra.com.br/view.php?id=su49&id\\_c=578](http://www.revistadaterra.com.br/view.php?id=su49&id_c=578)>. Acesso em: 26/06/2017.

RIZZONI, L. B., TOBIAS, A. C. T., DEL BIANCHI, M., GARCIA, J. A. D. Biodigestão anaeróbia no tratamento de dejetos de suínos. **Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária**, nº 18, 2012.

ROCHA, W. D.; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C.; BRUÑA-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz de macadâmia e de semente de goiaba. **Revista Escola de Minas**, vol. 59, n.4, 2006.

RUIZ, R. L. **Microbiologia Zootécnica**. Roca, 314p. São Paulo, 1992.

SAHOTA, S.; VIJAY, V. K.; SUBBARAO, P. M. V.; CHANDRA, RAM.; GHOSH, P.; SHAH, G.; KAPOOR, R.; VIJAY, V.; KOUTO, V.; SHEKHAR, I.; THAKUR, I. S. Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 635-641, 2018.

SALOMON, K. R. **Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica– Universidade Federal de Itajuba. Itajubá, 2007.

SANTOS, O. R.; CORRÊA, N. C. F.; FRANÇA, L. F. Processo de transformação termoquímica da torta do mesocarpo do dendê para obtenção de biocombustíveis. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 62, p.1-7, 2019.

SARTORI, R. A.; MORAIS, L. C.D.; CONSOLIN-FILHO, N.; MARQUES, D. D.; GESSNER, F. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilomirais: análise dos tamanhos das partículas. **Química Nova**, v. 34, p. 584-588, 2011.

SASSE, Ludwig. **Biogas Plants. Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien – GATE**. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, 1988.

SEADI, et al. **The Biogas Handbook**. Esbjerg, University of Southern Denmark, 2008, 125p.

SCREMIN, A. L. T. **Estudo energético e fisicoquímico do carvão vegetal de *Eucalyptus dunnii* Maiden**. Dissertação (Mestrado). 2012, 103 f. Programa de Pós-graduação em Bioenergia – Unicentro, 2012.

SHIMEKIT, B.; MUKHTAR, H. Natural Gas Purification Technologies – Major Advances for CO<sub>2</sub> Separation and Future Directions. Chapter 9, in Al-Megren, H. (ed) **Advances in Natural Gas Technology**. InTech, Rijeka, Croatia, p. 235 – 270. 2012.

SILVA, C. L., RABELO, J. M. O., BOLLMANN, H. A. Energia no Lixo: Uma avaliação da viabilidade do uso do biogás a partir de resíduos sólidos urbanos. IV Encontro Nacional da Anppas – Brasília, 2008.

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

SOARES, R. C.; DA SILVA, S. R. C. M. Evolução Histórica do Uso de Biogás como Combustível. **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso – IFT**, Cuiabá, 2010.

SOUSA, E.; RAMBO, C. R.; ORTEGA, F. S.; OLIVEIRA, A. P. N.; PANDOLFELLI, V. C. Espumas vítreas do sistema Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzidas pelo processo gelcasting. **Cerâmica**, v. 55, p. 157-162, 2009.

SOUSA NETO, V. O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Bioresources and technology**, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaerobia. **Revista DAE**, v.44, p. 88-94, 1984.

SULAIMAN, F.; ABDULLAH, N. Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm empty fruit bunches. **Energy**, Amsterdam, v. 36, n. 5, p. 2352-2359, 2011.

SOUZA, J. S. I., PEIXOTO, A. M., TOLEDO, F. F. **Enciclopédia Agrícola Brasileira**, v.1, p. 508, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1995.

TIENNE, L.; DESCHAMPS, M. C.; ANDRADE, A. M. Produção de carvão e subprodutos da pirólise da casca e do bagaço da laranja (*Citrus sinensis*). **Biomassa & Energia**, Viçosa, v. 1, n. 2, p. 191-197, 2004.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in a packed column reactor. **Energy**, v.35, p.4531-4535. 2010.

TONGHUAN, L.; XIAOJIANG, D.; GUOJIAN, D.; WANGSUO, W.; YING, Y.; HONGXIA, Z. Adsorption of Uo<sub>2</sub><sup>2+</sup> on poly(N,N-diethylacrylamide-co-acrylic acid): effects of pH, ionic strength, initial uranyl concentration, and temperature. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 298, n.1, p. 571-580, 2013.

VALE, A. T.; MENDES, R. M.; AMORIM, M. R. S.; DANTAS, V. F. S. Potencial energético da biomassa de carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*). **Cerne**, Lavras. V. 17, n.2, p. 267-273, 2011.

VERVERS, T.; NEIJZEN, R.; VAN ARDENNE, P.; SIKMA, M.; VAN MAARSEVEEN, E. Activated charcoal for GHB intoxication: an in vitro study. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 47, p.801-803, 2012.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**. Vol. 85, p. 849-860, 2010.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN J.; ZHANG, M.; INYANG, M. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: characterization and phosphate removal potential, **Bioresources Technology**, v. 138, 2013.

ZHANG M., GAO B. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/ AlOOH nanocomposite, **Chemistry Engineering Journal**, v. 226, 2013.

ZHAO, Q.; LEONHARDT, E.; MACCONNELL, C.; FREAR, C.; CHEN, S. Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion. **CSANR Research Report**, v.1, Ch. 9, Climate Friendly Farming. 24 p. 2010.