



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**FERNANDA SILVIA DE OLIVEIRA SAMPAIO**

**AVALIAÇÃO DE UNIDADE DE PROCESSAMENTO E PRODUÇÃO DO  
BIOMETANO A PARTIR DO BIOGÁS DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS**

**FORTALEZA**

**2018**

FERNANDA SILVIA DE OLIVEIRA SAMPAIO

AVALIAÇÃO DE UNIDADE DE PROCESSAMENTO E PRODUÇÃO DO BIOMETANO  
A PARTIR DO BIOGÁS DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Trabalho final de curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João José Hiluy Filho

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S183a Sampaio, Fernanda Silvia de Oliveira.

Avaliação de unidade de processamento e produção do biometano a partir do biogás de aterro de resíduos sólidos / Fernanda Silvia de Oliveira Sampaio. – 2018.  
32 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. João José Hiluy Filho.

1. Biogás. 2. Biometano. 3. Enxofre elementar. 4. Dióxido de carbono. 5. Fertilizante. I. Título.

CDD 660

---

FERNANDA SILVIA DE OLIVEIRA SAMPAIO

AVALIAÇÃO DE UNIDADE DE PROCESSAMENTO E PRODUÇÃO DO BIOMETANO  
A PARTIR DO BIOGÁS DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Trabalho final de curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. João José Hiluy Filho (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Eng. e Adm. João Júlio Sombra  
Empresa Marquise Ambiental

---

Eng. Thales Ribeiro Motta Jr.  
Empresa GNR Fortaleza

*Aos meus pais, Silvia e Fernando.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, por terem me proporcionado a oportunidade de cursar uma faculdade e perseguir o sonho de me formar na profissão que eu escolhi e gosto, que é a Engenharia Química. Não só a eles, mas aos meus irmãos por me ajudarem e apoiarem dizendo que vai dar tudo certo, e ao meu namorado pelo suporte, carinho e atenção.

Um agradecimento às amigas remanescentes da época de colégio, Flávia, Natália e Ursulla e aos amigos adquiridos durante a faculdade, Amando, Breno, Camila, Felipe, Nonato, Thiago e Raissa, em especial a última por ter me ajudado a escrever esse trabalho e não só a isso, mas a todas as outras vezes que ela me ajudou durante a faculdade e fora dela também.

Além disso, um agradecimento às empresas Marquise e GNR Fortaleza por terem me proporcionado o estágio e com ele ter adquirido tantos conhecimentos relevantes na minha profissão. E as pessoas que eu conheci nas empresas que me permitiram crescer profissionalmente, transmitindo seus conhecimentos e possibilitando experiências na área industrial.

## RESUMO

Avaliar o processamento e a produção de biometano gerado a partir de aterros de resíduos sólidos urbanos é fundamental para gerar melhorias na unidade, aproveitando toda a capacidade da planta, evitando desperdícios e procurando atingir todo o potencial que o lixo nos permite. Neste trabalho avalia-se dois subprodutos formados durante a produção de biometano, o enxofre e dióxido de carbono. A metodologia utilizada para a dessulfurização foi produção de enxofre por via reator biológico e a metodologia para retirada de dióxido de carbono foi por absorção com solvente orgânico. Para o método de avaliação usou-se de um simples balanço de massa para o cálculo de volume de gás carbônico produzido. Já o cálculo de enxofre foi fornecido pela empresa responsável pela dessulfurização. Os resultados mostraram que existe uma quantidade substancial de enxofre que atualmente não é aproveitada e que poderia ser usada para fertilização. O volume de enxofre não é considerado grande o suficiente para ser usado em escala industrial, mas poderia ser empregado em parcerias com agricultores microempreendedores. Já o volume encontrado de gás carbônico mostrou ser grande o suficiente para ser usado em escala industrial, dependendo apenas da implementação de uma unidade de purificação de CO<sub>2</sub>, que conseguiria deixar o nível de pureza do gás carbônico alto o suficiente para ser comercializado.

**Palavras-chave:** Biogás. Biometano. Enxofre Elementar. Dióxido de Carbono. Fertilizante.

## ABSTRACT

The main concern of this dissertation is to evaluate the processing and production of Biomethane through the capture of landfill biogas so that we can make the most cost efficient unit possible to date. Within two formed waste, Sulfur and Carbon Dioxide. The methodology for desulphurisation was the production of sulfur by biological reactor and for the extraction of carbon dioxide was by an absorption process with organic solvent. The tecnic used for the evaluation was a simple mass balance calculation. With that it was possible to measure the volume of carbon dioxide produced. The sulfur calculation was provided by the company responsible for desulphurisation. The results showed that there is a substantial amount of sulfur wasted and could be used for fertilization, even if the volume of sulfur is not considered large enough to be used on an industrial scale, a partnership could be made with a small company farm. The volume of carbon dioxide found was large enough to be used on an industrial scale, depending only on the proper implementation of a CO<sub>2</sub> purification unit that would be able to leave the carbon dioxide purity level high enough to be marketed.

Palavras-chave: Landfill biogas. Biomethane. Sulfur. Carbon dioxide. Fertilizer.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Processo de remoção de H <sub>2</sub> S.....	21
Figura 2 – Retirada de siloxanos e VOC's do biogás. ....	22
Figura 3 – Retirada de dióxido de carbono do biogás.....	22

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Carga de Enxofre referente aos meses de janeiro e fevereiro.....	24
Gráfico 2 – Carga de Enxofre referente aos meses março e abril.....	24
Gráfico 3 – Gráfico da Carga de Enxofre referente aos meses maio, junho e julho.....	25
Gráfico 4 – Média de Vazão de biogás, H <sub>2</sub> S que entra na planta e carga de enxofre que deixa a planta.....	26
Gráfico 5 – Gráfico da quantidade de dióxido de carbono que foi liberado no período de Janeiro a Fevereiro.....	26
Gráfico 6 – Gráfico da quantidade de dióxido de carbono que foi liberado no período de Março a Abril. ....	27
Gráfico 7 – Gráfico da quantidade de dióxido de carbono que foi liberado no período de maio, junho e julho. ....	27

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Média de Vazão de biogás, H <sub>2</sub> S que entra na planta e carga de enxofre que deixa a planta.....	25
Tabela 2 – Média de Vazão de biogás, porcentagem de gás carbônico que entra na planta e quantidade de dióxido de carbono liberado para atmosfera.....	27

## LISTA DE ABREVIATURAS

ASMOC	Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia
BM1	Balço de Massa 1
BM2	Balço de Massa 2
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
E <sub>biogás</sub>	Entrada de Biogás em Nm <sup>3</sup> /h;
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa em Agropecuária
H <sub>2</sub> S	Ácido Sulfídrico
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
S <sup>0</sup>	Enxofre Elementar
S <sub>CH4</sub>	Saída de Biometano em Nm <sup>3</sup> /h;
S <sub>CO2</sub>	Saída de Dióxido de Carbono em Nm <sup>3</sup> /h;
x <sub>1</sub>	Composição de entrada de metano;
x <sub>2</sub>	Composição de metano na saída de Biometano;
x <sub>3</sub>	Composição de metano na saída de Dióxido de Carbono.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>14</b>
<b>1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Biogás.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Purificação do Biogás.....</b>	<b>15</b>
<b>2.3 Métodos de Purificação do Ácido Sulfídrico.....</b>	<b>15</b>
<i>2.3.1 Método via reator biológico.....</i>	<i>15</i>
<i>2.3.2 Método via óxido de ferro.....</i>	<i>16</i>
<b>2.4 Purificação de Dióxido de Carbono.....</b>	<b>17</b>
<i>2.4.1 Método via absorção física.....</i>	<i>17</i>
<i>2.4.2 Método via absorção química.....</i>	<i>17</i>
<b>2.5 Resíduos Gerados na Purificação do Biogás.....</b>	<b>18</b>
<b>2.5.1 Dessulfurização.....</b>	<b>18</b>
<b>2.5.2 Remoção de Dióxido de Carbono.....</b>	<b>19</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Local de Estudo.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Retirada de ácido Sulfídrico.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3 Remoção de Gás Carbônico.....</b>	<b>21</b>
<b>3.4 Cálculo para valores de Enxofre e Dióxido de Carbono.....</b>	<b>22</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1 Resultados do Enxofre Elementar .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2 Resultados do Dióxido de Carbono.....</b>	<b>26</b>
<b>4.3 Discussões.....</b>	<b>28</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>6 TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>31</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>32</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente sabe-se que a situação do planeta tem piorado a cada ano, no *site* da Revista Super Interessante tem-se que “A Organização Mundial do Comércio (OMC) afirma em seu relatório World Trade Report – Natural Resources que recursos naturais são “estoques de materiais existentes em ambiente natural que são escassos e economicamente úteis”. Ou seja, se forem usados de forma excessiva (e estão sendo) terminarão e teremos (já temos um) problema dos grandes. Nesses recursos naturais não estão incluídos apenas petróleo, gás natural ou carvão.”

O *site* da Agência Brasil, escreveu uma reportagem em que diz que “a humanidade está exaurindo a natureza 1,7 vezes mais rápido do que os ecossistemas conseguem se regenerar. “É como se estivéssemos utilizando o equivalente a 1,7 Terras”, diz o comunicado da Global Footprint Network, organização internacional de pesquisa pioneira na contabilização da pegada ecológica, que é a quantidade de recursos naturais renováveis para manter o estilo de vida das pessoas. O sequestro de carbono (absorção de grandes quantidades gás carbônico da atmosfera) representa 60% da demanda dos seres humanos pelos recursos naturais do planeta.”.

Nesse contexto aumentou-se a conscientização das pessoas e conseqüentemente das indústrias químicas que procuram de toda forma diminuir a produção de resíduos ou até reaproveita-los como matéria prima para a produção de novos produtos, como é o caso das cervejarias que reaproveitam o dióxido de carbono de um de seus processos para usar no processo de gaseificação de refrigerantes ou o caso da indústria de biodiesel que reaproveita a glicerina para a produção de sabão.

Uma das grandes problemáticas é o que fazer com os resíduos gerados pelo ser humano, pois o homem sempre estará gerando lixo, mesmo com as políticas ecológicas de reciclagem e/ou desenvolvimento sustentável. Além de onde colocar o resíduo sólido urbano, tem-se que ter a preocupação com os gases gerados a partir da concentração de lixo urbano, pois quando colocados em aterros geram o biogás.

No começo, antes da conscientização das pessoas para com a destruição de recursos, esse biogás não era aproveitado como fonte de energia, mas com o surgimento de políticas de energias renováveis, passou-se a aproveitar esse biogás, como fonte de energia

elétrica, sem nenhum tipo de processamento, ou como Biometano, retirando todas as impurezas presentes e deixando uma porcentagem elevada de metano.

O caso em estudo será em uma planta de purificação de biogás, transformando-o em biometano. Apesar de já estarmos aproveitando um gás considerado renovável, dentro da usina, ao purificá-lo, acaba-se formando novos gases que poderiam ser reutilizados. Então este trabalho terá essa justificativa, aproveitar todo o potencial disponível na planta, seja ele energético ou não, procurando meios de se utilizar dois resíduos nela criados, o enxofre e o dióxido de carbono.

### **1.1 Objetivo Geral**

Avaliar o processo de purificação de biogás, quantificando os resíduos gerados e procurando utilidade para os mesmos.

### **1.2 Objetivos específicos**

- Quantificar a produção de enxofre elementar
- Quantificar a produção de dióxido de carbono
- Apresentar possíveis soluções para o enxofre produzido
- Apresentar possíveis soluções para o dióxido de carbono adsorvido.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo falaremos sobre os possíveis métodos de purificação de biogás em biometano. Focando especialmente na retirada do ácido sulfídrico e do dióxido de carbono, procurando formas de se utilizar os resíduos gerados após cada purificação do biogás.

### 2.1 Biogás

O biogás é um biocombustível proveniente de material orgânico, sendo considerada energia limpa, além de ser capaz de substituir combustível fóssil. Tem por característica ser constituído por uma mistura de gases - metano, gás carbônico, nitrogênio, hidrogênio, ácido sulfídrico entre outros. Com composição em média de 50-60% de metano (CH<sub>4</sub>), 30-40% de gás carbono (CO<sub>2</sub>) e pequenas quantidades de nitrogênio (N<sub>2</sub>), hidrogênio (H<sub>2</sub>) e ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S). O biogás pode ser formado em pântanos, fundo de lagos, no rumem de animais ruminantes e em aterros sanitários. (Piñas *et al.*, 2016)

### 2.2 Purificação do biogás

De acordo com E. Ryckebosch<sup>a,\*</sup> (2011) é necessário essa purificação, pois em geral o tratamento de biogás tem dois objetivos: (1) limpar os componentes que são prejudiciais à linha de gás natural, a aparelhos e aos usuários finais, (2) melhorar o processo, removendo o CO<sub>2</sub> para aumentar o poder calorífico do gás.

### 2.3 Métodos de Purificação do Ácido Sulfídrico

Alguns estudos realizados sobre a retirada de ácido sulfídrico falam em retirada via reator biológico, adição de cloreto de ferro, óxido de ferro, membrana separadora, carvão ativado, entre outros. O que irá diferenciar entre eles será além do método a eficiência de cada um e o quanto cada método irá conseguir reter o H<sub>2</sub>S do sistema.

Somente dois métodos aqui serão citados, pois se enquadram na realidade do estudo de caso.

#### 2.3.1 Método via reator biológico



Segundo o Driessen, W.(2011) o método via reator biológico utilizado no The THIOPAQ® Desulphurization Process funciona da seguinte forma:

A unidade Thiopaq® é composta por uma coluna absorvedora, um bioreatos e um separador de enxofre. Na coluna absorvedora o biogás entra em contato com o líquido do meio alcalino que vem do biorreator permitindo que o H<sub>2</sub>S do biogás seja absorvido na fase líquida (veja equação 1). No biorreator o oxigênio é introduzido ativando as bactérias capazes de oxidar sulfeto de hidrogênio em enxofre elementar (S<sup>0</sup>) e hidróxido (OH<sup>-</sup>) (veja equação 2). Logo, na unidade hidróxido (OH<sup>-</sup>) é consumido na coluna absorvedora, enquanto hidróxido é produzido no biorreator como um subproduto da reação.



### 2.3.2 Método via Óxido de Ferro

Segundo E. Ryckebosch<sup>a\*</sup>, (2011) sulfeto de hidrogênio reage facilmente com óxido de ferro. Este processo é comumente conhecido por “esponja de ferro”, porque a lâ de aço coberta de ferrugem pode ser usada para formar o leito de reação. A lâ de aço, no entanto, tem uma superfície relativamente pequena, o que resulta em uma baixa capacidade de ligação com o sulfureto. Por esta razão, lasca de madeira impregnada com o óxido de ferro tem sido utilizada como material de leito de reação, já que assim existiria uma relação maior de superfície-volume. A reação irá proceder da seguinte forma:



A reação é levemente endotérmica. A reação ótima acontece entre 25 a 50°C. A condensação da água no óxido de ferro deve ser evitada, pois o material poderá ficar retido na água diminuindo a superfície de reação. óxido de ferro pode ser regenerado com oxigênio de acordo com a seguinte reação:



Esta reação é exotérmica e, portanto, uma grande quantidade de calor é liberado durante a regeneração. Isso pode levar à autoignição das aparas de madeira, se o fluxo de ar e a temperatura não forem cuidadosamente controlados. Normalmente, duas camas de reação são instaladas. Uma cama passando por regeneração enquanto a outra cama é remoção do H<sub>2</sub>S do biogás. O enxofre elementar formado permanece na superfície e bloqueia o óxido de ferro ativo, restringindo o número de ciclos que podem ser realizado.

## 2.4 Purificação do Dióxido de Carbono

Como o biogás tem a possibilidade de ter até 42% de CO<sub>2</sub> é de suma importância à retirada dele para obter-se apenas metano, pois a presença de dióxido de carbono acaba diminuindo o Poder Calorífico do biometano, além de danificar as tubulações de aço.

Para a remoção de CO<sub>2</sub> do biogás é necessário proceder com múltiplos estágios. De acordo com E. Ryckebosch<sup>a,\*</sup>(2011) os tipos de remoção podem ser do tipo (1) absorção física e química, (2) absorção com variação de pressão e vácuo, (3) membrana de separação, (4) separação criogênica entre outros. O diferencial dos métodos, além da metodologia, será o nível de eficiência de cada um.

### 2.4.1 Método via absorção física.

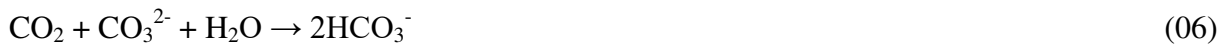
A via de absorção pode ser aquosa ou orgânica. Na forma aquosa a remoção irá funcionar da seguinte forma:

Biogás é comprimido e entra na parte debaixo da coluna absorvedora encontrando a água em um fluxo contracorrente. A coluna é do tipo de recheio para criar uma larga superfície de contato entre o líquido e o gás. O dióxido de carbono assim como o ácido sulfídrico são mais solúveis em água do que o metano. O biogás que sai do topo da coluna é rico em metano e água saturada. Para reduzir o vapor d'água o biogás precisa ser secado. A água rica em CO<sub>2</sub> que sai da base da coluna é levada a um tanque *flash* onde a pressão é reduzida e a maior parte do dióxido de carbono é liberada. Às vezes o processo é melhorado com *stripping* com ar ou com vácuo. Um *stripping* com ar acaba que entra no sistema oxigênio ocasionando um problema se o biogás for ser usado para combustível ou se for entrar na rede de gás natural. O gás que sai o tanque *flash* é recirculado para os compressores. O processo pode usar água renovada o tempo todo, isso é mais comum quando tem-se disponível água de tratamento de esgoto de boa qualidade.

A diferença entre a aquosa e a orgânica será o solvente, geralmente usa-se polietileno glicol na fase orgânica em vez de água, sendo este capaz de capturar CO<sub>2</sub>. (PERSSON (2006))

### 2.4.2 Metodologia via absorção química

De acordo com N. Tippayawong\*, P. Thanompongchart (2010) a absorção química é uma tecnologia eficiente para remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S de uma mistura gasosa. Em uma coluna de absorção, os poluentes são transferidos do gás para uma interface gás/líquida, e então entra no seio da fase líquida, onde a reação irá ocorrer. Alcalinos e aminas alcalinas estão entre os mais populares reagentes para este tipo de aplicação. Para a absorção do CO<sub>2</sub>, as reações abaixo acontecem:



Em solução aquosa, o CO<sub>2</sub> dissolvido reage com o meio alcalino ou com a amina seguindo um mecanismo de reação complexo. Dependendo fortemente do pH, concentração de CO<sub>2</sub> e outros fatores. Neste trabalho, temperatura, pressão e soluções iônicas fortes são consideradas constantes.

## 2.5. Resíduos Gerados na purificação do Biogás

Como foi visto existem diversos métodos para a remoção de ácido sulfídrico e dióxido de carbono, mas ambas as remoções irão gerar resíduos, irá depender apenas do método a ser utilizado. Para uma destinação adequada é necessário saber as possíveis destinações e as características dos resíduos.

### 2.5.1 Dessulfurização

Como foi visto anteriormente, ambos os métodos mencionados geram enxofre elementar. De acordo com Lucheta, A. R., Lambais, M. R. (2012) a importância do enxofre na agricultura é reconhecida por mais de dois séculos. A fração inorgânica de enxofre representa menos de 5% do total de enxofre no solo e é derivada da mineralização de enxofre orgânico, chuva ácida, pesticidas e fertilizantes minerais.

Os principais insumos de enxofre no solo são indiretos, principalmente através de fertilizantes NPK. As formas mais comuns de sulfato em fertilizantes são sulfato de amônio (24% S), superfosfato simples (12% S), gipsita (14-18% S), sulfato de potássio (18% S) e sulfato de potássio e magnésio (22% S), onde S é a quantidade de enxofre em cada situação. A fonte de enxofre mais concentrada é S<sup>0</sup> (100% S), ou ligada à bentonita (90% S) ou

suspensa em argila (40-60% S). Alguns fertilizantes podem ser enriquecidos em enxofre pelo revestimento  $S^0$ , como no caso da uréia revestida com  $S^0$  (10-20% S).

Alguns usuários do método via reator biológico utilizado pelo Thiopaq® que possuem uma estação de tratamento de efluentes no local encaminham o enxofre para tanques de aeração, onde ele é oxidado a sulfato ( $SO_4$ ). Outros meios usados na prática são o aterro, a compostagem ou quando misturados a digestores, o uso como fertilizante. Em testes de campo comparados com alguns produtos comercialmente disponíveis, o enxofre demonstrou ser um excelente fertilizante e demonstrou propriedades fungicidas eficazes (Erik van Zessen, 2004).

Alguns estudos falam sobre a deficiência de enxofre nas plantações, em especial as oleaginosas. As oleaginosas também são suscetíveis à deficiência de enxofre, e a fertilização com enxofre pode produzir uma resposta de produtividade dramática sob condições de deficiência (Erik van Zessen, 2004).

Uma circular técnica feita pela Embrapa diz que “a soja é a mais exigente em relação ao S, requerendo do solo cerca de 8,2 kg de S para cada tonelada produzida”.

### **2.5.2. Remoção de Dióxido de Carbono**

Dióxido de carbono é um composto inorgânico, gasoso a temperatura ambiente, incolor, inodoro, apolar e solúvel em água. (Dario (2010)). No *site* da empresa Air Products descreve algumas utilizações do  $CO_2$  sendo elas: Alimentos: Gaseificação de bebidas e embalagens, congelamento e resfriamento; Rebarbação e moagem; Neutralização; Fabricação de metais: soldagem; Catering; Medicinal: misturas metabólicas; Plástico expandido: extração supercrítica.

No *site* da empresa White Martins cada utilização do dióxido de carbono exige um nível de pureza, por exemplo, a nível alimentício e medicinal é necessário atingir 99,9% de  $CO_2$ . A escolha de como proceder com esse resíduo dependerá exclusivamente do quão puro será ele.

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Local de Estudo

O estudo foi realizado na empresa GNR Fortaleza, localizada em Caucaia-Ceará. A usina foi projetada para purificar até 100mil m<sup>3</sup> de Biometano por dia, cerca de 3,5 milhões de m<sup>3</sup> por ano, equivalente a 610.000 toneladas de CO<sub>2</sub> por ano que deixam de ser lançado na atmosfera. Atualmente, é considerada a maior planta de purificação de Biogás do Brasil e é responsável por captar o biogás do Aterro Sanitário Oeste de Caucaia - ASMOC.

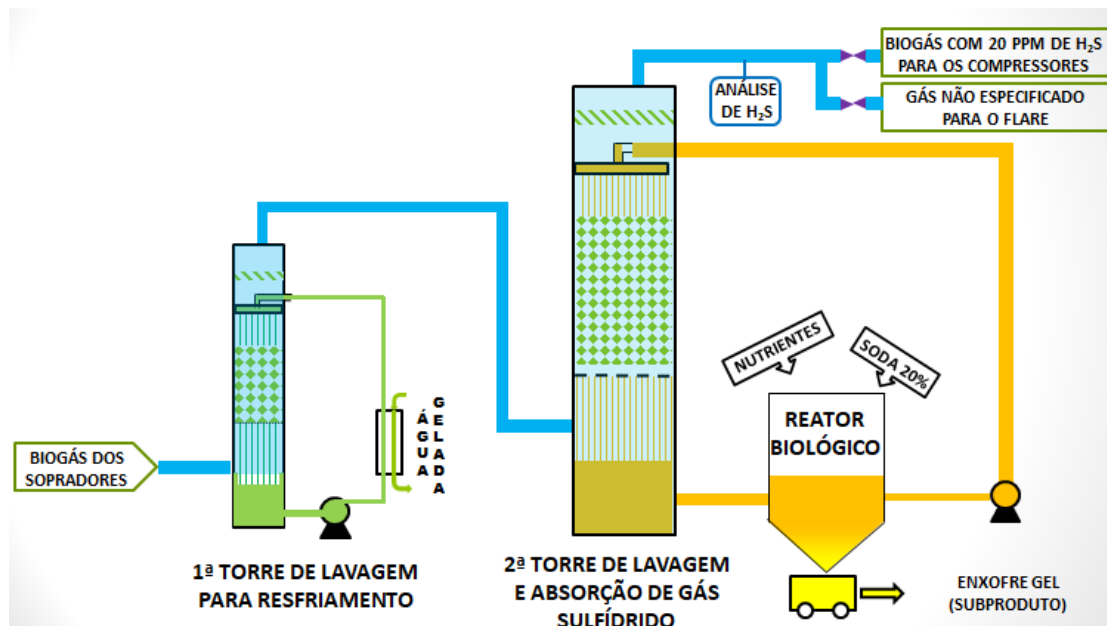
A seguir teremos a metodologia utilizada na planta pra remoção de Ácido Sulfídrico e Dióxido de Carbono, além de apresentar o cálculo de produção dos resíduos formados a cada purificação do biogás.

### 3.2. Retirada de Ácido Sulfídrico

A metodologia utilizada na planta é via reator biológico. Utiliza-se o sistema Thiopaq® construído pela empresa PAQUES previamente mostrado para uma remoção eficiente de H<sub>2</sub>S. Na figura 1 tem-se o esquema da indústria.

O biogás do ASMOC, atualmente, chega com teores maiores que 1000ppm de H<sub>2</sub>S, para o Biometano ser vendido esse valor tem que estar abaixo de 0,01ppm de acordo com a ANP 685/2017. Então, o biogás irá passar pela primeira torre de lavagem pra resfriar o biogás, após este estar mais frio, ele irá para a segunda torre, onde entrará em contato com a Soda Caustica 50% em contracorrente, após isso, o H<sub>2</sub>S que está com a Soda entra em um reator biológico, que contém Thiobactérias, bactérias que são capazes de oxidar o HS<sup>-</sup>, irão formar o Enxofre elementar (S<sup>0</sup>). E o gás segue para o sistema de compressão.

Figura 1 - Processo de remoção de H<sub>2</sub>S.



Fonte: Feito pelo autor.

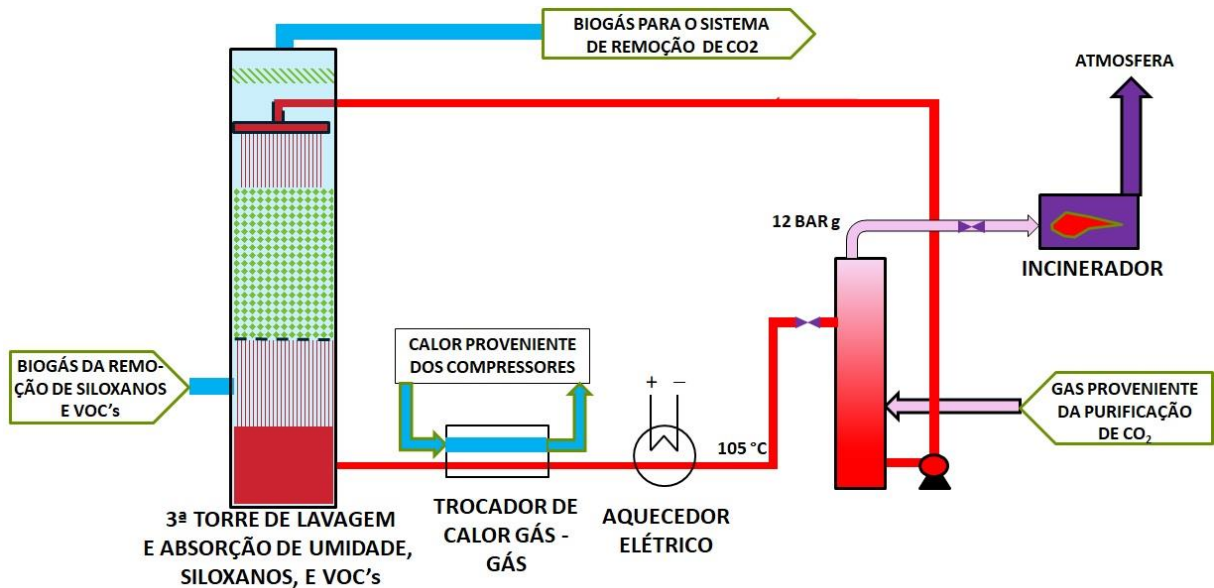
### 3.3 Remoção de Gás Carbônico

A metodologia a ser utilizada nessa parte do sistema será a absorção física utilizando um solvente orgânico. Na GNR Fortaleza essa parte do sistema não irá retirar apenas CO<sub>2</sub>, mas também será responsável pela retirada de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's) e siloxanos. Segue atual fluxograma do sistema.

O gás que saiu do sistema de compressão entrará na primeira torre que contém o solvente orgânico entrando em contracorrente. Este solvente estará quente para poder retirar siloxanos e VOC's. Após o biogás ter saído pela primeira torre, ele vai para a segunda torre onde encontrará o mesmo solvente também em contracorrente, só que agora frio, para poder retirar o gás carbônico.

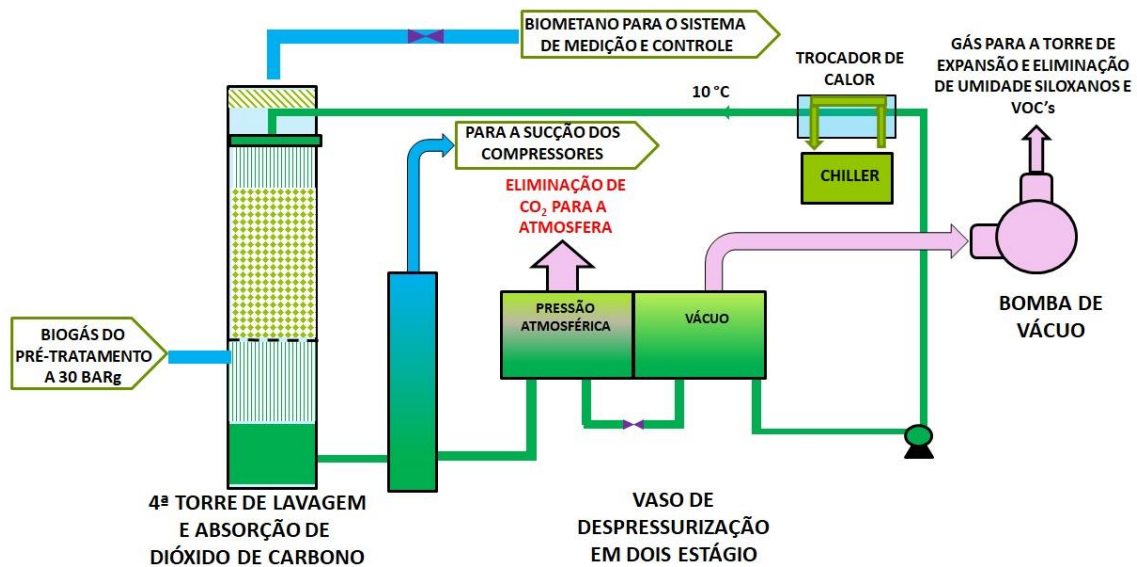
Após essa limpeza o biogás já está purificado tornando-o biometano. O solvente saturado em CO<sub>2</sub> irá para uma torre de despressurização onde o gás irá conseguir ser despreendido do solvente. O dióxido de carbono será então usado como gás de arraste, levando siloxanos e VOCs para o incinerador, e o que não for usado será descartado na atmosfera. Abaixo tem-se as figuras 2 e 3, que são ilustrações do esquema acima descrito.

Figura 2 – Retirada de Siloxanos e VOC's do biogás.



Fonte: Feito pelo autor.

Figura 3 – Retirada de Dióxido de Carbono do biogás.



Fonte: Feito pelo autor

### 3.4 Cálculos para valores de Enxofre e Dióxido de Carbono

A usina é praticamente toda automatizada, no caso, possui instrumentação de controle. Todos os dados da instrumentação são enviados para o sistema supervisório. É no supervisório que o operador ficará visualizando todos os valores de pressão, temperatura,

vazão e composição que estão em cada componente da planta. Esses valores serão armazenados em um banco de dados exportável. Na planilha estarão os principais valores das instrumentações, que serão salvos a cada minuto ao longo do dia.

Os dados utilizados nesse trabalho não serão valores de instrumentação, pois não existem medidores de vazão para o enxofre e para o CO<sub>2</sub>, mas através dos outros valores de vazão, como entrada de biogás e saída de Biometano da planta será calculado o que sai de dióxido de carbono, pelo balanço de massa da planta e o cálculo de enxofre será dado pela equação fornecida pela empresa responsável pela remoção de enxofre. Como a equação é sigilosa apenas os valores encontrados serão descritos na parte de resultados e discussões.

Para definirmos a quantidade de CO<sub>2</sub> formado em média por dia, temos o seguinte cálculo:

$$BM_1: E_{Biogás} = S_{CH_4} + S_{CO_2} \quad (09)$$

$$BM_2: E_{Biogás} * x_1 = S_{CH_4} * x_2 + S_{CO_2} * x_3 \quad (10)$$

Onde,

$E_{biogás}$  é entrada de biogás em Nm<sup>3</sup>/h;

$S_{CH_4}$  é a saída de biometano em Nm<sup>3</sup>/h;

$S_{CO_2}$  é a saída de dióxido de carbono em Nm<sup>3</sup>/h;

$x_1$  é a composição de entrada de metano;

$x_2$  é a composição de metano na saída de biometano;

$x_3$  é a composição de metano na saída de dióxido de carbono.

Como a entrada é dada pelo medidor de vazão FIT-215, a saída é dada por FIT-510, o  $x_1$  e  $x_2$  são valores fornecidos por cromatografia e  $x_3$  é dado pelo analisador de gás, o equipamento Land-GEM, ficamos com uma incógnita para ser descoberta  $S_{CO_2}$  sendo assim fácil de descobrirmos por manipulação matemática.

Então por manipulação matemática temos a seguinte equação:

$$S_{CO_2} = (E_{biogás} * x_1 - S_{CH_4} * x_2) / x_3 \quad (11)$$

A partir dessa equação teremos que os valores médios para o CO<sub>2</sub> por hora.

Após os cálculos realizados e tendo descoberto a quantidade gerada por dia, poderemos descobrir para quais fins seriam viáveis os dois subprodutos.



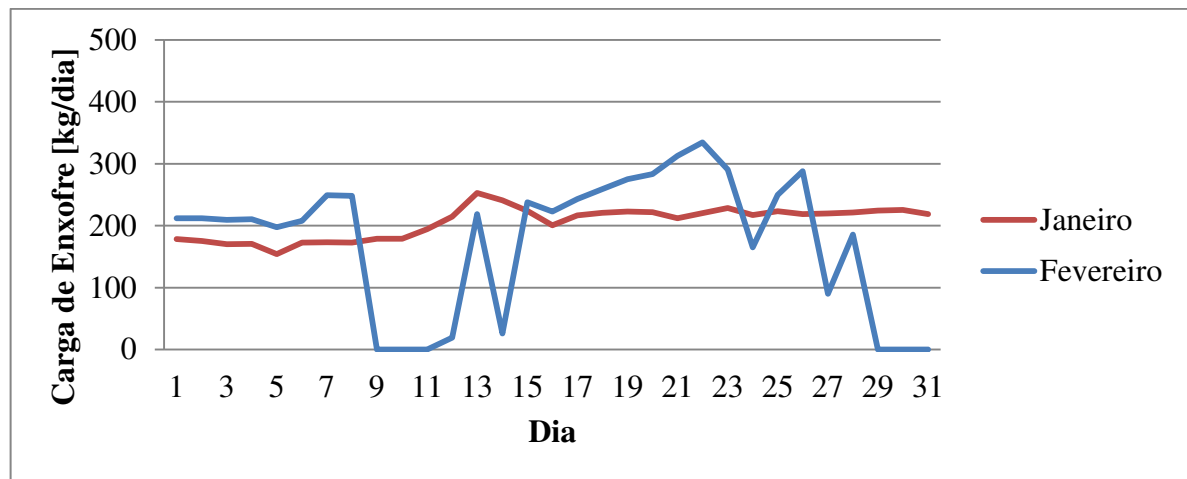
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, têm-se os dados obtidos através das equações ditas previamente.

### 4.1 Resultados do Enxofre Elementar

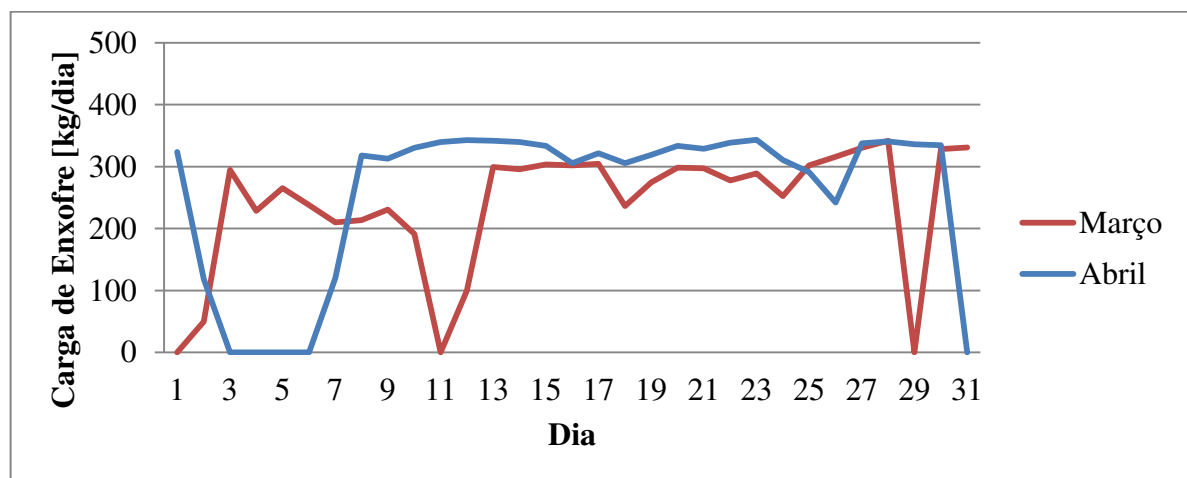
Os gráficos abaixo mostram o quanto de carga de enxofre deixou o equipamento da PAQUES no período de janeiro de 2018 à julho de 2018.

Gráfico 1- Carga de Enxofre referente aos meses de janeiro e fevereiro



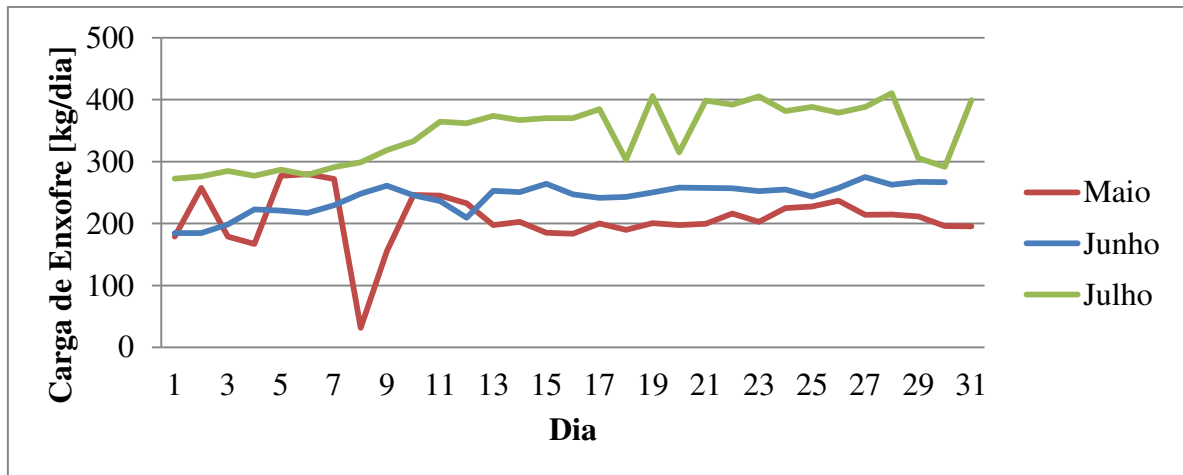
Fonte: Feito pelo autor.

Gráfico 2 – Carga de Enxofre referente aos meses março e abril.



Fonte: Feito pelo autor.

Gráfico 3– Gráfico da Carga de Enxofre referente aos meses maio, junho e julho.



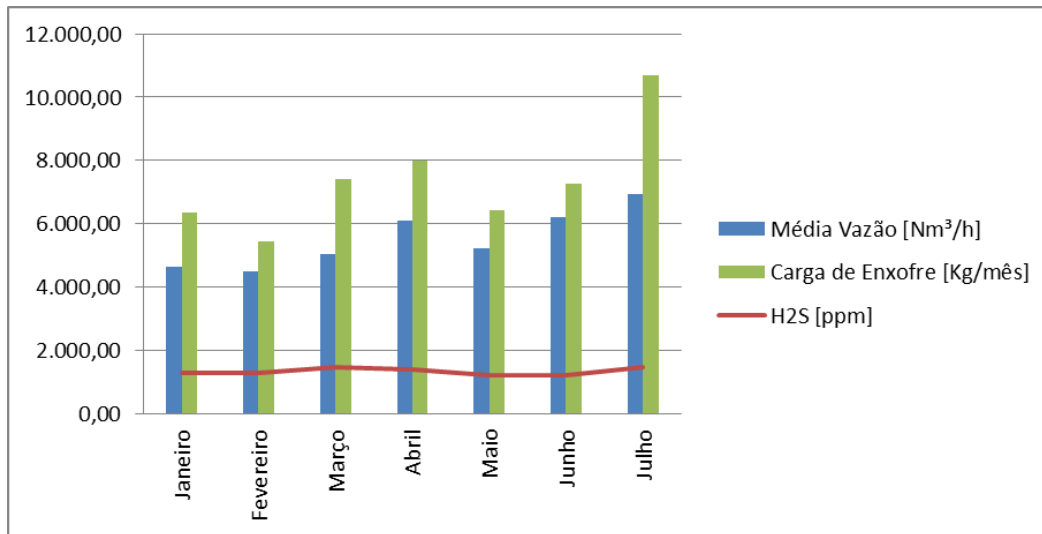
Fonte: Feito pelo autor.

A tabela 1 e o gráfico 4 mostram o quanto de enxofre elementar que deixou a planta de acordo com a vazão de entrada de biogás e concentração de H<sub>2</sub>S que está presente no biogás. Os dados foram avaliados no período de janeiro de 2018 à julho de 2018.

Tabela 1 - Média de Vazão de biogás, H<sub>2</sub>S que entra na planta e carga de enxofre que deixa a planta.

	Média Vazão [Nm <sup>3</sup> /h]	H <sub>2</sub> S [ppm]	Carga de Enxofre [Kg/mês]
<b>Janeiro</b>	4.636,34	1.288,75	6.364,08
<b>Fevereiro</b>	4.502,31	1.301,80	5.446,79
<b>Março</b>	5.027,23	1.452,08	7.401,80
<b>Abril</b>	6.110,51	1.394,24	8.009,93
<b>Maio</b>	5.223,68	1.226,28	6.418,11
<b>Junho</b>	6.218,19	1.205,38	7.260,98
<b>Julho</b>	6.930,81	1.458,33	10.674,52

Fonte: Feito pelo autor.

Gráfico 4 - Média de Vazão de biogás, H<sub>2</sub>S que entra na planta e carga de enxofre que deixa a planta.

Fonte: Feito pelo autor.

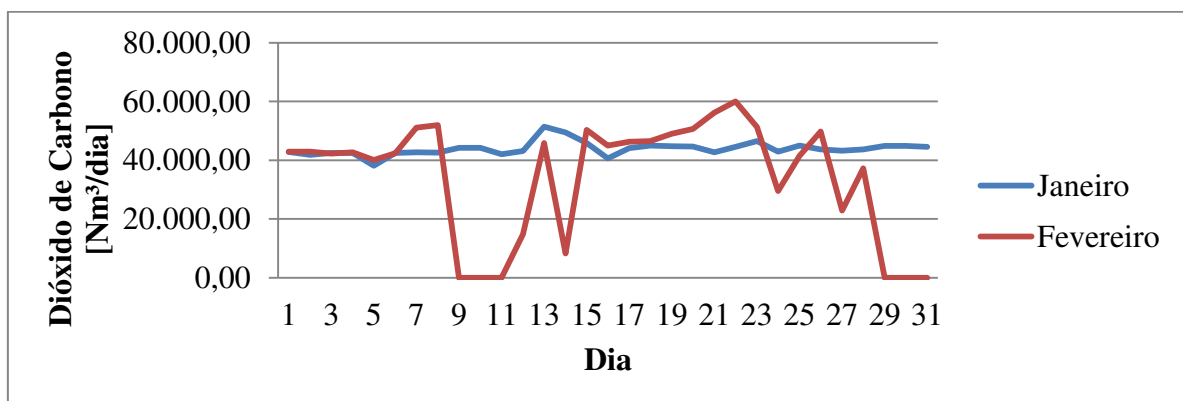
Carga de enxofre total de janeiro a julho de 2018: 51.576,20Kg.

Considerando que o enxofre tem uma densidade de 2000Kg/m<sup>3</sup>, tem-se um volume de 25,778m<sup>3</sup>.

#### 4.2 Resultados do Dióxido de Carbono

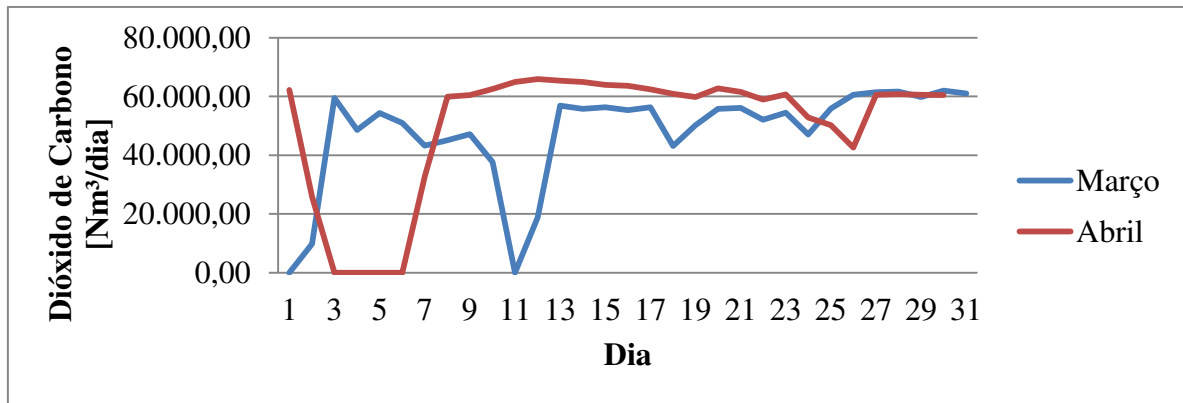
Os gráficos 5, 6 e 7 mostram o quanto de dióxido de carbono foi liberado pela planta após purificação do biogás.

Gráfico 5- Gráfico da quantidade de dióxido de carbono que foi liberado no período de janeiro a fevereiro.



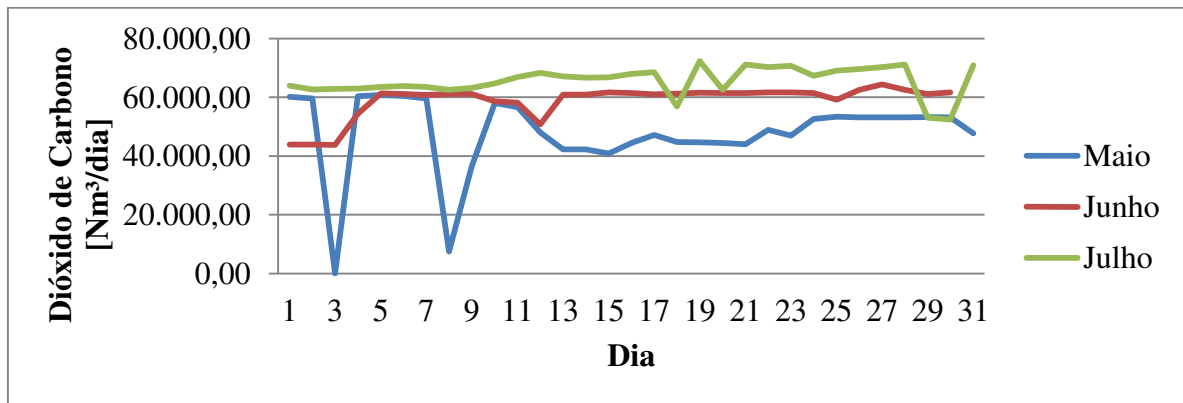
Fonte: Feito pelo autor.

Gráfico 6 - Gráfico da quantidade de dióxido de carbono que foi liberado no período de março a abril.



Fonte: Feito pelo autor.

Gráfico 7 - Gráfico da quantidade de dióxido de carbono que foi liberado no período de maio, junho e julho.



Fonte: Feito pelo autor.

A tabela 2 mostra o quanto de dióxido de carbono deixou a planta de acordo com a vazão de entrada de biogás e concentração de CO<sub>2</sub> que está presente no biogás. Os dados foram avaliados no período de janeiro de 2018 à julho de 2018.

Tabela 2 - Média de Vazão de biogás, porcentagem de gás carbônico que entra na planta e quantidade de dióxido de carbono liberado para atmosfera.

	Vazão Biogás [Nm³/Mês]	Média CO <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> [Nm³/mês]
<b>Janeiro</b>	3.449.435,06	39,48%	1.361.945,79
<b>Fevereiro</b>	2.701.387,68	39,26%	1.051.541,47
<b>Março</b>	3.640.516,20	39,51%	1.477.573,78
<b>Abril</b>	3.812.960,53	39,43%	1.508.236,71
<b>Maio</b>	3.886.417,70	39,60%	1.478.587,92
<b>Junho</b>	4.477.098,12	39,48%	1.767.259,11
<b>Julho</b>	5.156.520,28	39,45%	2.034.314,31

Fonte: Feito pelo autor.

Quantidade de gás carbônico total de janeiro a julho de 2018: 10.679.459,09Nm<sup>3</sup>.

### 4.3 Discussões

Os valores iguais a zero são em dias que houve alguma parada planejada na planta ou alguma falta de energia que não permitiu os dados fossem armazenados no supervisor.

Pelo o que podemos observar dos resultados acima se obtêm que a vazão tem uma influência bastante significativa na quantidade de Carga de Enxofre, faz sentido já que o Thiopaq terá que retirar mais  $H_2S$  do sistema.

Sabendo que a planta foi projetada para uma vazão de até  $12.500Nm^3/h$  e considerando que a quantidade de  $H_2S$ , por uma estimativa, será de 2200ppm, teremos então uma carga máxima de enxofre de 39,37Kg/h, gerando 944,77Kg/dia, 28.343,17Kg/mês, 340.118,04Kg/ano.

Considerando os estudos citados na referência bibliográfica, é possível o uso do enxofre que sai do sistema Thiopaq, pois é uma quantidade bastante substancial, que pode ser utilizada como pesticida ou fertilizante de solo. Talvez com essa quantidade não fosse possível uma parceria com indústria, já que o volume gerado não consegue ter vazão o suficiente para ser usado em nível industrial, precisaria ser algo com mais de 500kg/h, mas um investimento com um agricultor local seria viável, principalmente com agricultor de oleaginosas, como soja ou coco, precisando apenas ter uma avaliação minuciosa sobre a caracterização desse enxofre, se não existe nenhum material dissolvido que poderia contaminar o solo ou as pessoas que ingerirem os frutos onde este material foi depositado.

Mas não só como fungicida ou pesticida, poderia ser feito um sistema em paralelo, sem atrapalhar o sistema principal, que recebesse os resíduos do sedimentador, adicionando oxigênio no sistema e transformando o enxofre em ácido sulfúrico, o que agregaria ainda mais valor ao enxofre.

Ao falarmos sobre o dióxido de carbono a situação muda, pois os valores de vazão podem ser usados a nível industrial. Dependerá apenas de uma nova planta de purificação ser integrada a planta já existente e do nível de pureza que esta será capaz de produzir, pois dependendo do nível de pureza a gama de possibilidades de uso aumentará.

Considerando que uma planta industrial de purificação de  $CO_2$  custa em torno de 6.000.000,00 reais, com capacidade de pureza de 99,9998% v/v, e o valor do dióxido de carbono no mercado é pago em kg, sendo R\$ 1,00/Kg, e a densidade do gás igual a  $2kg/m^3$ , o volume produzido seria vendido pelo dobro do seu preço, tornando o negócio extremamente viável e rentável.

Apesar disso, ainda seria necessário um estudo sobre o mercado de CO<sub>2</sub> no estado do Ceará, não só levando em consideração a situação do consumo, mas também como as pessoas iriam reagir com um gás proveniente de aterro, pois, infelizmente, ainda existe muito preconceito com relação a isso, podendo prejudicar as vendas.

## 5. CONCLUSÃO

Concluimos que existe um uso para esses dois resíduos gerados, o enxofre elementar tem uma quantidade considerável que pode ser utilizado como fertilizante ou fungicida e pesticida, ou até como ácido sulfúrico se fosse decidido colocar mais um processo no sistema já existente, mas não obtendo um volume suficiente para ser utilizado em escala industrial.

Enquanto o dióxido de carbono tem inúmeras possibilidades de uso, dependendo apenas de uma nova planta de purificação a ser instalada e dos diversos estudos antes da nova planta ser implementada, como estudo de mercado, como as pessoas iriam reagir ao produto, estudos diários de controle de qualidade e a metodologia de entrega do CO<sub>2</sub>.

## **6 TRABALHOS FUTUROS**

Existe uma necessidade de ser analisado minuciosamente o enxofre que deixa o sistema PAQUES, pois se for encontrado vestígios de metais pesados não poderá ser usado como fertilizante. Além disso, caso fosse escolhido produzir ácido sulfúrico precisaria ser dimensionado os novos equipamentos para tal. Caso escolhessem vender o CO<sub>2</sub>, todo um novo trabalho sobre *marketing* e mercado cearense de dióxido de carbono seria necessário.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIR PRODUCTS, *Dióxido de Carbono* Disponível em: <<http://www.airproducts.com.br/Products/Gases/Carbon-Dioxide.aspx>>. Acesso em: 08 nov. 2018.
- DARIO, P. P. *Desenvolvimento de um sensor de fibra óptica para determinar mudanças de fase do Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)*. 2010. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Mecânica), Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- DRIESSEN, W., van Zessen, E. and Visser, M. *Full-scale experience with biological biogas desulphurization using the thiopaq technology*. 16th European Biosolids and Organic Resources Conference, 2011
- EBC, Planeta já estorou recursos naturais capazes de serem regenerados em 2017 Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2017-08/planeta-ja-estourou-recursos-naturais-capazes-de-serem-regenerados-em-2017>>. Acesso em: 08 nov. 2018.
- LUCHETA, A. R.; LAMBAIS, M. R. *Sulfur in Agriculture*. Revista Brasileira de Ciência do Solo. v. 36, p. 1369-1379, 2012
- PERSSON, M.; JÖNSSON, O.; WELLINGER, A. *Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection*. Vienna: 2006
- PINÃS, J. A. V.; VENTURINI, O. J.; LORA E. E. S.; OLIVEIRA, M. A. de; ROALCABA, O. D. C. *Aterros sanitários para geração de energia elétrica a partir da produção de biogás no Brasil: comparação dos modelos LandGEM (EPA) e Biogás (Cetesb.)* Rev. Brasileira de Estudos da População. v. 33-1, p. 175-188, 2016
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON M.; VERVAEREN, H.; *Techniques for transformation of biogas to biomethane*. Biomass and Bioenergy. v.35, p. 1633-1645, 2011
- SFREDO, G. J.; LANTMANN, A. F. *Embrapa Circular Técnica*. Londrina: 2007

SUPER INTERESSANTE, Esgotamento dos recursos naturais Disponível em: <<https://super.abril.com.br/ciencia/esgotamento-dos-recursos-naturais/>> Acesso em: 08 nov. 2018.

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

WHITE MARTINS, Dióxido de Carbono Disponível em: <<http://www.praxair.com.br/gases/buy-liquid-or-compressed-carbon-dioxide-gas>>. Acesso em: 08 nov. 2018.

ZESSEN, V. E.; BENSSCHOP, A.; JANSSEN, A. J. H.; Keizer, A. de; Hein, B.; Peace, J.; Abry, R. *Application of Thiopaq™ biosulfur in agriculture*. Conference Proceedings Sulphur 2004.