

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

LAYSSA ALINE OKAMURA

**AVALIAÇÃO E MELHORIA DO PODER CALORÍFICO DE BIOGÁS
PROVENIENTE DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA
2013

LAYSSA ALINE OKAMURA

**AVALIAÇÃO E MELHORIA DO PODER CALORÍFICO DE BIOGÁS
PROVENIENTE DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Ciências Ambientais” – Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Jose Domingos Fontana

CURITIBA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O41 Okamura, Layssa Aline
Avaliação e melhoria do poder calorífico de biogás proveniente de resíduos sólidos urbanos / Layssa Aline Okamura. — 2013.
109 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Pedro Ramos da Costa Neto.
Coorientador: Jose Domingos Fontana.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2013.
Bibliografia: f. 87-93.

1. Biogás – Purificação. 2. Lixo – Eliminação. 3. Calorímetros. 4. Desenvolvimento sustentável. 5. Energia – Fontes alternativas. 6. Aterro sanitário da Caximba (Curitiba). 7. Tecnologia ambiental – Dissertações. I. Costa Neto, Pedro Ramos, orient. II. Fontana, Jose Domingos, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD (22. ed.) 363.7

TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 15

AVALIAÇÃO E MELHORIA DO PODER CALORÍFICO DE BIOGÁS PROVENIENTE DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

por

LAYSSA ALINE OKAMURA

Dissertação apresentada às 9 horas do dia 27 de março de 2013, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto (Orientador)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof. Dr. Carmen Luisa Barbosa Guedes
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro
Coordenador do PPGCTA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida maravilhosa que me proporcionou e proporciona e pelas pessoas magníficas que me rodeiam.

À minha família: aos meus pais, Eliza e Osvaldo, sempre dedicados e atenciosos, cujo amor, apoio e incentivo me fizeram alcançar os meus objetivos durante o período deste trabalho, e aos meus irmãos Luana e Gustavo pela paciência e pelos momentos de descontração que me proporcionaram.

Ao meu namorado Pio Bigaton pelo amor, incentivo e compreensão durante o tempo dedicado a esta dissertação.

Ao esforço e dedicação do orientador Pedro Ramos da Costa Neto, pela confiança depositada e apoio sempre dado.

Ao co-orientador José Domingos Fontana pela colaboração com esta dissertação.

Ao Grupo JC Stelko, na pessoa do Sr. João Carlos Stelko, pelo tempo dedicado à construção do equipamento, pelo apoio técnico, bem como a disponibilidade em sempre ajudar.

Ao bolsista IC, Alfredo Leithold pela dedicação e auxílio dado à realização dos experimentos.

Aos responsáveis pelo Aterro da Caximba, na pessoa do Sr. Márcio Rey Fernandes (Empresa Cavo) e do Sr. Luiz Celso Coelho da Silva (Prefeitura Municipal de Curitiba), por permitir e em auxiliar nas coletas de amostras do biogás.

À Similar pelo apoio técnico e empréstimo de equipamentos e materiais.

À empresa Energia Limpa do Brasil, na pessoa do Sr. Evandro José Lopes, ao TECPAR, na pessoa do Sr. Anderson Cardoso Sakuma, ao engenheiro químico Mário Paulo Luitz e ao professor Edson Luiz Seibert, pelo apoio e auxílio técnico quando necessário.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro dado ao trabalho.

Aos meus amigos e colegas de mestrado Jane Cristina Lara Ribeiro, Ana Flávia de Oliveira, Renan Vidal Viesser e Gian Carlo Tomazzoni pela colaboração e pelas trocas de conhecimentos e experiências.

Ao Departamento de Química e Biologia (DAQBI) da UTFPR, pelo uso de seus equipamentos, reagentes e laboratórios, principalmente o Laboratório de Química Orgânica.

“A persistência é o menor caminho do êxito”

Charles Chaplin

RESUMO

OKAMURA, Layssa Aline. Avaliação e melhoria do poder calorífico de biogás proveniente de resíduos sólidos urbanos. 2013. 109f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Com o novo cenário mundial voltado às práticas sustentáveis está se tornando um foco importante de pesquisa a busca por tecnologias que utilizem recursos renováveis e que diminuam ou eliminem a produção de contaminantes e poluentes ambientais em processos de obtenção de energia. A partir disto, esta dissertação focou a purificação de biogás produzido em aterro sanitário desativado na cidade de Curitiba (Caximba) para avaliar a sua utilização na produção de energia, melhorando o seu poder calorífico. Durante o estudo foi desenvolvido um calorímetro para determinar o poder calórico do biogás. Para comparação dos resultados foram feitas análises das concentrações de metano, dióxido de carbono, amônia e gás sulfídrico através de um kit comercial para análise de biogás. As coletas e análises do biogás foram realizadas em dois locais no aterro com diferentes idades de resíduo confinado. Foram identificadas diferenças significativas nos teores de metano e gás sulfídrico nos gases estudados. A purificação do biogás foi realizada através da aplicação de colunas recheadas com solução de acetato de chumbo, solução de hidróxido de sódio, sílica gel e carvão ativo. A purificação atingiu até 73% de teor de metano. A eficiência de purificação foi maior ainda para o tratamento do biogás com menor teor de metano (23%), aonde a eficiência chegou a 145% em relação ao valor inicial. A utilização de indicadores de saturação mostrou-se bastante interessante no uso das colunas de purificação, pois a saturação podia ser determinada visualmente. Uma vez calculadas os percentuais de purificação do biogás foram estimadas a produção de energia, a venda da mesma com geração de receita e os custos relacionados ao processo de purificação. Através destas estimativas verificou-se que a renda da venda de energia elétrica produzida seria suficiente para arcar com os custos da aplicação do processo de purificação.

Palavras chaves: Purificação, Biogás de Aterro, Resíduos Sólidos Urbanos, Energia

ABSTRACT

OKAMURA, Layssa Aline. Evaluation and improvement of municipal solid waste biogas calorific value. 2013. 109 f. Dissertation (Academic Master Degree in Environmental Science and Technology) – Post-Graduate Program in Environmental Science and Technology, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Given the new global scenario turned to sustainable practices it is becoming a major focus of research the search for technologies that use renewable resources reducing or eliminating the production of environmental pollutants and contaminants in energy production process. This project focused on the purification of biogas in Curitiba's closed landfill of to evaluate its use for energy production, aiming to improve its calorific value. During the study, a calorimeter was developed and optimized to evaluate the calorific value of the biogas. For results comparison, analyses were made to determinate the concentrations of methane, carbon dioxide, ammonia and hydrogen sulfide using a commercial kit for analysis of biogas. Landfill biogas sampling and analysis were conducted at two sites where the waste was confined at different times. We identified significant differences in the levels of methane and hydrogen sulfide in the analyzed gases. Biogas purification was performed by applying columns packed with lead acetate solution, sodium hydroxide solution, silica gel and activated carbon. A higher efficiency of biogas purification (145%) was attained with a lower initial methane content (23%). The use of saturation indicators proved to be very interesting in the use of purification column, since the saturation could be determined visually. With the purification percentage calculated, it was estimated the energy production, revenue through energy sale and costs related to the purification process. Through this estimation it is possible to note that the profits from the electricity produced sale would be sufficient to meet the costs of the purification process application.

Keywords: Purification, Landfill Biogas, Municipal Solid Waste, Energy

LISTA DE FIGURA

Figura 1. Gráfico representando a Matriz Energética Brasileira (2011). Fonte: Autor baseado em BRASIL E EPE, 2012.	25
Figura 2. Gráfico das emissões de CO ₂ nas economias da China, EUA, União Européia e Brasil. Fonte: BRASIL e EPE, 2012	26
Figura 3. Classificação de resíduos sólidos quanto ao risco à saúde pública e ao ambiente. Fonte: Autor baseado na NBR:10004 (ABNT, 2004).	28
Figura 4. Esquema básico de um aterro sanitário. Fonte: IPT (2000) (apud BRITO FILHO, 2005).....	35
Figura 5. Fases da geração de biogás de aterro de resíduos sólidos urbanos. Fonte: TSCHOBANOGLIOUS et al, 1994 (apud BORBA, 2006).....	38
Figura 6. Esquema simplificado de uma bomba calorimétrica. Fonte: McCord, 2007.	44
Figura 7. Fluxogramas das etapas executadas no trabalho de dissertação	53
Figura 8. Foto aérea do Aterro da Caximba com os pontos de coleta demarcados [Ponto 1 (8 anos) e Ponto 2 (4 anos)] e a saída de gás em evidência. Fonte: adaptado de Prefeitura Municipal de Curitiba, 2010.....	54
Figura 9. Foto do esquema utilizado para coletar o biogás, composto por compressor e cilindros (A); cilindro de amostragem (B); <i>bag</i> de amostragem (C). ...	55
Figura 10. Foto do kit comercial para análise de biogás (Alphakit)	56
Figura 11. Pontos de medição da temperatura (T ₁ e T ₂) antes da chama, e logo após a passagem pela mesma.....	56
Figura 12. (A) Foto do termômetro digital (TD- 890) utilizado para medição das temperaturas (T ₁ e T ₂); (B) Foto da balança eletrônica utilizada para medição das massas de água e gás (m_a e m_g).....	57
Figura 13. Foto do sistema de colunas utilizado para a purificação de biogás de aterro	60
Figura 14. Foto da câmara de combustão de cerâmica	65
Figura 15. À direita foto da câmara completa e à esquerda esquema com a indicação dos materiais utilizados. (30 cm de altura com raio da base de 2,5 cm) ...	67
Figura 16. Foto da tubulação de água modificada.....	68

Figura 17. Foto do protótipo do equipamento que foi utilizado para as análises calorimétricas	69
Figura 18. Esquema utilizado para verificação do tempo de saturação das colunas. (A) Acetato de Chumbo; (B) Hidróxido de sódio.....	74
Figura 19. Tempo de saturação das colunas de purificação com $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ em diferentes concentrações aplicadas, para o ponto 1 e ponto 2 do aterro sanitário....	76
Figura 20. Tempo de saturação das colunas de purificação com NaOH em diferentes concentrações aplicadas, para os pontos 1 e ponto 2 do aterro sanitário.....	78
Figura 21. Foto do sistema de purificação com os recheios empregados no tratamento de biogás de aterro. (A) Acetato de chumbo 2%; (B) Hidróxido de sódio 3%; (C) e (D) Sílica Gel; e (E) carvão ativo.	79

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Destino final dos RSU por unidades de destino dos resíduos, Brasil, 1989-2008	34
Tabela 2. Propriedades típicas de biogás de aterro, biogás de biodigestor e gás natural.	37
Tabela 3. Poder Calorífico Superior e Inferior de alguns gases.....	46
Tabela 4. Massas de acetato de chumbo e volumes de água destilada utilizados para fazer as soluções de acetato de chumbo 0,5%, 1% e 2%.....	61
Tabela 5. Massas de NaOH utilizadas no preparo das soluções a 1%, 2% e 3%. ...	62
Tabela 6. Influência da vazão mássica da água sobre os resultados das análises de PCI.	65
Tabela 7. Valores de PCI obtidos após a introdução da câmara de cerâmica com superfície reflexiva	66
Tabela 8. Valores de PCI obtidos após a introdução da câmara de cerâmica sem superfície reflexiva	66
Tabela 9. Valores de PCI obtidos no calorímetro melhorado com câmara de cerâmica e lã de rocha (sem superfície reflexiva)	66
Tabela 10. Valores de PCI apresentados no calorímetro melhorado com câmara de cerâmica, lã de rocha e revestimento de aço.....	67
Tabela 11. Valores de PCI apresentados no calorímetro melhorado com câmara de combustão e tubulação fina.....	68
Tabela 12. Valores de PCI apresentados no calorímetro melhorado com câmara de combustão e tubulação grossa (1 mm).	69
Tabela 13. Quantificação de CO ₂ , CH ₄ , H ₂ S e NH ₃ através do kit comercial para o ponto de coleta 1	70
Tabela 14. Quantificação de CO ₂ , CH ₄ , H ₂ S e NH ₃ através do kit comercial para o ponto de coleta 2.....	71
Tabela 15. Valores de poder calorífico inferior do biogás produzido em aterro sanitário no ponto 1 obtidos pelo calorímetro.....	72
Tabela 16. Valores de poder calorífico inferior do biogás produzido em aterro sanitário no ponto 2 obtidos pelo calorímetro.....	72

Tabela 17. Valores do poder calorífico empírico e experimental do biogás coletado nos pontos 1 e 2.....	73
Tabela 18. Teores de metano obtido pelo método experimental e empírico e teor calculado de nitrogênio.	74
Tabela 19. Volume e concentrações aplicadas nas colunas de purificação para determinação do tempo de saturação.	75
Tabela 20. Teores de H ₂ S encontrados no biogás no ponto 1 e no ponto 2.....	77
Tabela 21. Quantidade de CO ₂ e H ₂ S absorvidas pelas colunas de NaOH.....	78
Tabela 22. Valores de poder calorífico inferior do biogás purificado no ponto 1 do aterro obtidos no calorímetro.....	80
Tabela 23. Valores de poder calorífico inferior do biogás purificado no ponto 2 do aterro obtidos no calorímetro.....	80
Tabela 24. PCIs e teores de metano obtidos antes e depois da purificação do biogás de aterro nos pontos 1 e 2.	81
Tabela 25. Valores utilizados para determinar a produção de energia elétrica através do biogás bruto e do purificado.	82
Tabela 26. Custos da purificação (1 ano) de 395,92 m ³ /h de biogás captado.....	83
Tabela 27. Custos e faturamentos do uso do biogás bruto e do purificado	83
Tabela 28. Faturamento e custos do uso do biogás bruto e do purificado para a geração de energia elétrica.	84

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONPET	Programa Nacional da Racionalização do Uso dos Derivados de Petróleo e do Gás Natural.
GC-TCD	Cromatografia Gasosa com Detector de Condutividade Térmica (Gas Chromatography with Thermic Conductivity Detector)
GEE	Gases do Efeito Estufa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
LFG	Biogás de aterro (Landfill Gas)
MDL	Mecanismos de Desenvolvimento Limpo
NBR	Norma Brasileira
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (Organisation for Economic Co-operation and Development)
PIB	Produto Interno Bruto
PBE	Programa Brasileiro de Etiquetagem
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PROCEL	Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica
RSU	Resíduo Sólido Urbano
SI	Sistema Internacional de Unidades
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
SNVS	Sistema Nacional de Vigilância Sanitária
Suasa	Sistema Único de Atenção à Sanidade Agropecuária
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
TCD	Detector de Condutividade Térmica (Thermal Conductivity Detector)

LISTA DE SÍMBOLOS

J	Joule
kg	Quilograma
kW	Quilo Watt
m_a	Massa da água
\dot{m}_a	Vazão mássica da água
m_g	Massa do gás
\dot{m}_g	Vazão mássica do gás
mg	Miligrama
mL	Mililitro
MtCO ₂ -eq	Milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente
Mtep	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep)
Nm ³	Normal metro cúbico (condições normais de 1atm a 0°C)
t	Tonelada
TWh	Tera Watt-hora
W	Watt

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS GERAIS	20
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. JUSTIFICATIVA	21
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
4.1. ENERGIA	22
4.1.1. Cenário energético mundial.....	22
4.1.2. Cenário energético brasileiro.....	25
4.2. RESÍDUOS SÓLIDOS.....	27
4.2.1. Classificação	28
4.3. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	29
4.4. DESTINAÇÃO E DISPOSIÇÃO FINAL DE RSU	30
4.4.2. Tratamento térmico	32
4.4.3. Aterramento de RSU	34
4.4.3.1 Aterro sanitário municipal de Curitiba	35
4.5. BIOGÁS.....	36
4.5.1. Características dos resíduos	40
4.5.2. Condições internas das células.....	41
4.5.3. Condições ambientais externas.....	42
4.6. CALORIMETRIA DE GASES	42
4.6.1. Método experimental	43
4.6.1.1. Bomba calorimétrica	43
4.6.1.2. Calorímetros de fluxo	44
4.6.1.3. Calorímetros com oxidação catalítica	45

4.6.2. Método analítico	45
4.6.3. Método correlativo	47
4.6.4. Método estequiométrico	47
4.6.5. Reconstrução de estado.....	47
4.7. PURIFICAÇÃO DE GASES COMBUSTÍVEIS.....	48
4.7.1. Absorventes.....	49
4.7.2. Adsorventes.....	52
5. METODOLOGIA	53
5.1. COLETA DE AMOSTRA DO BIOGÁS	54
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS BRUTO E PURIFICADO.....	55
5.3. DESENVOLVIMENTO, CONTRUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO CALORÍMETRO.....	56
5.4. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO EMPÍRICO	59
5.5. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO EXPERIMENTAL	59
5.6. PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS	60
5.6.1. Primeira coluna – Solução de acetato de chumbo	61
5.6.2. Segunda coluna - Hidróxido de sódio.....	62
5.6.3. Terceira e quarta coluna - Sílica Gel	62
5.6.4. Quinta coluna - Carvão Ativo.....	62
5.7. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PURIFICAÇÃO ATRAVÉS DA ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	63
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
6.1. CALORÍMETRO PARA GASES COMBUSTÍVEIS	64
6.2. ANÁLISE DO BIOGÁS DE ATERRO	70
6.2.1. Kit de análise de biogás comercial	70
6.2.2. Calorímetro.....	72
6.3. PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS	74
6.3.1. Saturação das colunas de acetato de chumbo.....	75

6.3.2. Saturação das colunas de hidróxido de sódio	77
6.3.3. Purificação do biogás através do sistema colunas	79
6.4. ESTIMATIVAS DE PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA A PARTIR DO BIOGÁS DE ATERRO.....	81
7. CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE A	94
APÊNDICE B	96
APÊNDICE C	98
ANEXO A	101
ANEXO B	106
ANEXO C	109

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, em meados do século XVIII, deu início às grandes demandas de recursos energéticos para promover a produção de bens. Desde então utilização de recursos não renováveis, como o carvão mineral e os derivados do petróleo, cresceu demasiadamente, e as consequências negativas do uso desenfreado destes recursos só foram notadas, com a deterioração ambiental decorrente da poluição causada na produção e utilização destes materiais, bem como da extração destes do ambiente.

A ligação direta entre a emissão dos chamados “gases de efeito estufa” nas atividades de geração de energia e de transporte, principalmente pelo uso de combustíveis fósseis, e o aumento da temperatura média da Terra é consenso da comunidade científica há vários anos. Além da consolidação da opinião científica, observa-se grande mudança na percepção pública sobre a seriedade do problema, principalmente em razão dos eventos de grande impacto como o furacão Katrina e a redução da cobertura de gelo em várias partes do mundo, que tornaram os perigos do aquecimento global mais concretos e imediatos (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2007).

Com as radicais mudanças climáticas, o aumento significativo da demanda por energia, a flutuação nos preços dos combustíveis convencionais, bem como a crescente degradação ambiental, a atenção foi desviada para a utilização de fontes alternativas de energia, que são menos poluentes e de caráter renovável (SUGANTHI e SAMUEL, 2012).

Os estudos atuais de combustíveis alternativos se concentram, principalmente, na produção eficiente de etanol, seja através de insumos agrícolas como em processos de obtenção a partir de materiais celulósicos; na produção de biodiesel a partir de oleaginosas, de resíduos gordurosos e óleos de frituras; e na obtenção de gases combustíveis a partir de decomposição térmica de resíduos ou através de processos anaeróbios de decomposição de material orgânico, este último foco desta dissertação.

Dentre os gases combustíveis obtidos por processos de decomposição de resíduos, seja térmico ou biológico, estão o gás de síntese (térmico) e o biogás (biológico). Estes gases podem ser utilizados: em motores a combustão interna ou

turbinas a gás para a geração de energia elétrica ou na produção combinada de calor e energia (cogeração); no abastecimento direto de células a combustível; ou para produzir hidrogênio por reforma a vapor do metano para alimentar as células a combustível (MONTANARI *et al.*, 2011).

O Biogás antes era tido como um subproduto obtido a partir de decomposição anaeróbia de materiais orgânicos (COSTA, 2006). Entretanto com a crise ambiental, o Protocolo de Kyoto e consequente implementação do MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo) (FELIPETTO, 2007), o rápido avanço econômico dos últimos anos e a elevação de consumo e preços de combustíveis convencionais, fizeram com que este composto gasoso se tornasse tema de estudos e pesquisas no desenvolvimento de novas tecnologias e combustíveis para geração de energia (SALOMON, 2007).

De acordo com Salomon, 2007, a utilização de biogás para a produção de energia apresenta diversas vantagens ambientais, sendo a principal a redução de emissões de metano e de consumo de combustíveis convencionais, os principais causadores do efeito estufa.

De acordo com Amigun e Blottnitz (p.64, 2010) “as experiências globais mostram que a tecnologia de produção e utilização do biogás é simples e prontamente utilizável e não requer capacidade de construção e gerenciamento altamente sofisticados”.

O biogás tem basicamente em sua composição o metano, o dióxido de carbono, o vapor d'água e alguns outros gases, que variam de acordo com o material orgânico decomposto e as condições em que ocorrem as reações de formação do biogás. A potencialidade de um biogás é demonstrada quando este é tratado, pois pode chegar a 72 % do poder calorífico do gás natural (SALOMON, 2007; VELOSO E SILVA, 2009). A purificação do biogás pode diminuir ainda mais seu potencial poluidor, bem como aumentar o teor de metano e consequentemente elevar seu poder calorífico permitindo o seu uso de maneira mais eficiente.

O aterramento de resíduos sólidos é atualmente a prática mais comum para disposição final de resíduos (LINO e ISMAIL, 2012). A emissão incontrolada do biogás gerado em aterro é um grave problema de poluição atmosférica a níveis local e global que precisa ser mitigado.

Os efeitos da liberação de biogás *in natura*, localmente, variam do simples odor desagradável até possíveis doenças cancerígenas na comunidade residente

próximo ao aterro (FERNANDES, 2009). Em relação à poluição atmosférica global, o principal efeito da liberação do biogás é o aquecimento global (efeito estufa) que vem gerando grandes discussões nos últimos anos.

A utilização de biogás como fonte energética renovável possui 3 papéis importantes na gestão de recursos: (i) diminui a dependência de combustíveis fósseis como o carvão, o petróleo e o gás natural, visto que o mesmo é um combustível de qualidade e uma alternativa viável aos combustíveis convencionais; (ii) pode ser produzido a partir de quase todos os tipos de materiais orgânicos, desde insumos e resíduos agrícolas aos resíduos produzidos em diversas atividades humanas, auxiliando na gestão de resíduos; (iii) reduz as emissões de metano, gás do efeito estufa com potencial de contribuição para o aquecimento global 25 vezes maior que o gás carbônico (FERREIRA *et al.*, 2012).

A avaliação da qualidade do biogás gerado em aterro sanitário, bem como a purificação do mesmo é o objetivo principal desta pesquisa. Será feita também uma estimativa de produção de energia elétrica através do uso do biogás bruto e do purificado.

2. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência da purificação do biogás produzido em aterro sanitário desativado da cidade de Curitiba, usando materiais, reagentes e adsorventes, monitorando o seu poder calorífico inferior do biogás.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver e construir um calorímetro portátil para a análise de poder calorífico de gases combustíveis.
- Adequar a metodologia para o calorímetro construído.
- Testar e otimizar o calorímetro com GLP (gás liquefeito de petróleo).
- Coletar biogás no Aterro Sanitário da Caximba usando cilindros de PVC acoplados em um compressor.
- Determinar H_2S , NH_3 , CO_2 e CH_4 produzido no aterro sanitário desativado em 2 pontos de coleta (um na parte mais antiga e outro na parte mais recente do aterro) através de um kit de análise comercial próprio para biogás.
- Montar um sistema de colunas de tratamento químico e por adsorção para a purificação de biogás de aterro, com acetato de chumbo, hidróxido de sódio, sílica gel e carvão ativo.
- Purificar o biogás utilizando o sistema projetado visando à redução máxima dos componentes indesejáveis de combustão e a melhoria da capacidade calorífica do combustível.
- Determinar o tempo de saturação das colunas de acetato de chumbo e hidróxido de sódio.
- Determinar o poder calorífico do biogás do aterro sanitário da Caximba com o calorímetro construído, antes e após a purificação.
- Estimar a produção de energia elétrica com o biogás bruto e o biogás purificado, assim como, os custos da purificação.

3. JUSTIFICATIVA

No cenário mundial atual voltado ao desenvolvimento e à economia verde, é crescente a busca por soluções sustentáveis para geração de energia e para o gerenciamento de resíduos sólidos.

A utilização do biogás como fonte energética é importante, pois provém de uma fonte renovável além de gerar menos poluentes atmosféricos que os demais combustíveis atualmente utilizados. Entretanto a aplicação deste combustível ainda encontra alguns entraves para a sua efetiva aplicação, como a dificuldade de medição das características do biogás (poder calorífico, vazão e componentes) e purificação do mesmo para as eventuais aplicações.

Portanto estudos voltados à avaliação e a purificação do biogás para melhorar o aproveitamento energético do mesmo, diminuir as emissões de poluentes atmosféricos e prolongar a vida útil de equipamentos e motores para geração de energia é de extrema importância para a aplicação efetiva deste combustível na geração de energia elétrica.

Juntamente com a purificação há a necessidade de desenvolver de um equipamento portátil que facilite a avaliação da qualidade calorífica do biogás gerado e tratado, pois os equipamentos existentes ainda são de difícil acesso e muito sofisticados para a aplicação em aterros e áreas rurais. Deste modo, além do desenvolvimento de um sistema de purificação, faz-se necessária a construção de um equipamento de fácil aplicação no campo e na área urbana, para que o mesmo possa ser utilizado tanto em aterros sanitários como em biodigestores rurais de pequeno e grande portes, para avaliação do poder calorífico do biogás.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. ENERGIA

A energia é um dos principais insumos da indústria bem como da maioria das atividades humanas, e o crescimento populacional e econômico acarreta no aumento significativo da demanda energética (SUGANTHI e SAMUEL, 2012; BP, 2013). O consumo de energia é um indicador importante que revela as fases de desenvolvimento de um país e os padrões de vida das sociedades. Frequentemente a maior parcela de consumo de energia em países desenvolvidos é feito pelo setor industrial (POTTMAIER *et al.*, 2013).

As reservas de combustíveis fósseis, que fornecem a maior parte das fontes de energia de todo o mundo, são limitadas e estão diminuindo gradualmente, com isso, os países estão sendo obrigados a reverem suas políticas energéticas para prolongar a utilização destes combustíveis antes que suas reservas sejam extintas.

É possível identificar três temas políticos principais relacionados ao setor de energia: a segurança do abastecimento e produção de energia; os impactos ambientais da produção, da transformação e do uso das fontes de energia; e a tendência para a liberalização e o aumento da concorrência nos mercados da energia, principalmente nos setores de geração e distribuição de eletricidade e gás (UTLU e HEPBASLI, 2007).

A gestão dos recursos energéticos de maneira eficiente tornou-se imperativo entre os gestores privados e públicos (SUGANTHI e SAMUEL, 2012). Durante a última década, novos conceitos de planejamento energético e de gestão têm surgido, como o planejamento descentralizado, a conservação de energia através de tecnologias melhoradas, a eficiência energética, a reciclagem de resíduos, o planejamento energético integrado e a introdução de fontes de energia renováveis (JEBARAJ e INIYAN, 2006).

4.1.1. Cenário energético mundial

A matriz global energética está sendo redesenhada através do recuo moderado da energia nuclear em alguns países, do crescimento vertiginoso do uso

de tecnologias eólicas e solares, e pela disseminação global da produção não convencional de gás. Entretanto, apesar do crescimento de fontes de energia com baixa emissão de carbono, os combustíveis fósseis continuam a ser dominantes no mix global de energia, apoiado por subsídios generosos, substancialmente maiores do que os subsídios destinados às energias renováveis (OECD e IEA, 2012).

Atualmente o aumento no consumo energético mundial decorreu do crescimento das economias emergentes, que lideradas pela China representaram mais de 70% do crescimento mundial do consumo de energia. Contudo o mesmo aumento não ocorreu em países desenvolvidos, como os integrantes da OECD¹ (*Organisation for Economic Co-operation and Development*), onde o consumo energético diminuiu, liderado principalmente pela queda acentuada do consumo de energia no Japão (BP, 2012).

O petróleo continua sendo o combustível mais utilizado mundialmente, responsável por 33,1% do consumo global de energia, entretanto o mesmo continua a perder mercado pelo décimo segundo ano consecutivo, sendo a cota de mercado atual a mais baixa desde 1965 (BP, 2012). Esta perda deve-se principalmente à grande flutuação nos preços do petróleo, que em 2011 chegou a exceder U\$ 100 o barril (BP, 2012).

O uso do petróleo e seus derivados como fonte energética ainda domina o setor de transportes. Estima-se que o petróleo ainda vai suprir o abastecimento de mais de 80 por cento do setor de transporte global nos próximos 40 anos, devido ao forte crescimento da demanda do setor de serviços pesados, de transporte e de tráfego aéreo (WEC, 2012).

O consumo mundial de gás natural, em 2011, cresceu 2,2%, entretanto este crescimento foi abaixo da média em todas as regiões, com exceção da América do Norte, onde os preços baixos impulsionaram o crescimento. Além da América do Norte, países como China (21,5%), Arábia Saudita (13,2%) e Japão (11,6%) também tiveram ganhos no consumo deste insumo (BP, 2012). Já na União Europeia deste combustível diminuiu significativamente, cerca de -9,9%, devido principalmente à

¹Órgão internacional e intergovernamental que reúne os países mais industrializados e também alguns emergentes é composta por 34 países: Alemanha, Austrália, Áustria, Bélgica, Canadá, Chile, Coréia, Dinamarca, Eslovênia, Espanha, Estados Unidos, Estônia, Finlândia, França, Grécia, Holanda, Hungria, Irlanda, Islândia, Israel, Itália, Japão, Luxemburgo, México, Nova Zelândia, Noruega, Polônia, Portugal, Reino Unido, República Checa, República Eslovaca, Suécia, Suíça, e Turquia.

economia enfraquecida pela crise, aos elevados preços do gás, o clima quente e o contínuo crescimento na geração de energia renovável (BP, 2012).

A tendência de consumo de gás natural é de crescimento em todos os cenários, porém o mesmo varia de região para região. O consumo de gás natural na China deverá crescer acentuadamente nos próximos anos devido ao apoio político e reformas regulatórias. Nos Estados Unidos, os preços baixos e oferta abundante de gás provavelmente tornará este combustível o mais utilizado. Já no Japão a tendência de crescimento para este combustível será limitado pelos preços mais elevados do gás e uma ênfase política de energias renováveis e eficiência energética (OECD e IEA, 2012).

Desde 2000, o consumo global de carvão cresceu mais rápido que qualquer outro combustível, cerca de 4,9% ao ano (WEC, 2010). Em 2011, o consumo de carvão mineral cresceu 5,4%, o único combustível fóssil a registrar crescimento acima da média. Atualmente o carvão já corresponde a 30,3% do consumo global de energia, a maior participação desde 1969 (BP, 2012).

Espera-se que a utilização de carvão aumente em mais de 60% até 2030, sendo os países em desenvolvimento os principais responsáveis por esse acréscimo, dentre eles China e Índia. Atualmente o principal mercado de carvão é a Ásia, que corresponde a 56% do consumo global deste combustível (WEC, 2010).

As fontes renováveis de energia tornaram-se uma parte indispensável da matriz global energética. Estas fontes estão ganhando cada vez mais espaço entre as demais devido à intensa busca por independência energética dos países, bem como as características ambientalmente favoráveis que elas apresentam.

Acredita-se que em 20 anos as fontes renováveis se tornarão responsáveis por quase um terço da produção total de eletricidade. O uso da energia solar cresce mais que o uso de qualquer outra forma de energia renovável. As tendências atuais mostram que as fontes renováveis se tornarão a segunda maior fonte do mundo na geração de energia até 2015. O consumo de biomassa (para geração de energia) e de biocombustíveis cresce quatro vezes mais, com volumes crescentes sendo comercializados internacionalmente. Os recursos bioenergéticos globais são mais do que suficiente para satisfazer as projeções e abastecimento de biocombustíveis de biomassa sem competir com a produção de alimentos (OECD e IEA, 2012; BP, 2013).

O rápido crescimento da energia renovável é sustentado pela queda nos custos da tecnologia, pela elevação dos preços dos combustíveis fósseis e os preços do carbono, mas principalmente por subsídios contínuos. Subvenções para apoiar novos projetos de energia renovável precisam ser ajustadas ao longo do tempo com o aumento de capacidade e com a queda dos custos de tecnologias renováveis evitando encargos excessivos para os governos e consumidores.

4.1.2. Cenário energético brasileiro

De acordo com a cartilha publicada pela EPE, “Brasil: Renováveis para o desenvolvimento”, a matriz energética brasileira (Figura 1) é um exemplo mundial de desenvolvimento com baixa emissão de carbono, sendo a sexta economia do mundo e apenas o 18º no ranking das nações quanto às emissões de gases de efeito estufa devidas à produção e ao uso da energia (EPE, 2012).

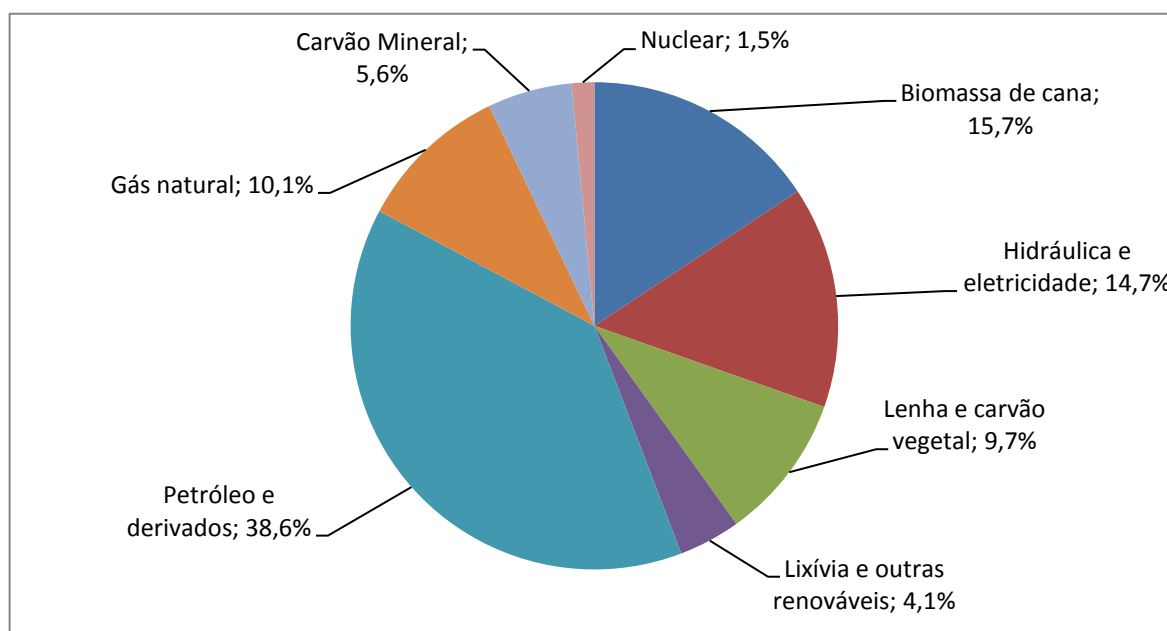


Figura 1. Gráfico representando a Matriz Energética Brasileira (2011). Fonte: Autor baseado em BRASIL E EPE, 2012.

Em 2011, cerca de 44% da energia ofertada (272,3 milhões de toneladas equivalentes de petróleo) aos mais de 193 milhões de habitantes do país foram provenientes de origem renovável, sendo a energia hidráulica e a biomassa as principais fontes renováveis (EPE, 2012).

O total de emissões antrópicas associadas, ou seja, emitidas por atividades humanas, no Brasil foi de 395,8 MtCO₂-eq no ano de 2011, sendo a maior parte desse total (192,0 MtCO₂-eq) gerado no setor de transportes (BRASIL e EPE, 2012). De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2012 a intensidade de carbono (emissão de gases do efeito estufa) da economia brasileira em 2011 foi de 0,16 kgCO₂/US\$, o que significa que, em média, nossa economia é cerca de 2 vezes menos intensa em carbono do que a economia americana, 1,4 vezes menos que a economia europeia e 2,8 vezes menos do que a economia chinesa.

Para produzir 1 TWh, o setor elétrico brasileiro emite 8 vezes menos CO₂ do que o setor elétrico americano, 5 vezes menos que o europeu e 12 vezes menos do que o chinês, como mostra o Figura 2 (BRASIL e EPE, 2012).

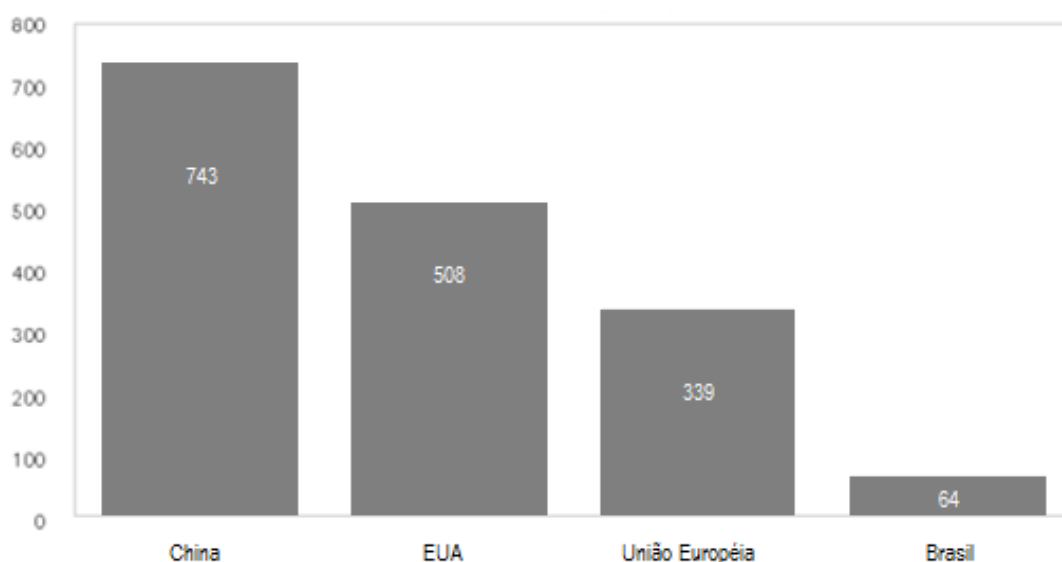


Figura 2. Gráfico das emissões de CO₂ nas economias da China, EUA, União Européia e Brasil.
Fonte: BRASIL e EPE, 2012

Para os próximos anos estima-se que os derivados de petróleo terão sua participação ainda mais diminuída no consumo final energético nacional, de 38,1%, em 2010, para 31,9%, em 2020. A principal causa para esta diminuição é a utilização de combustíveis renováveis, em substituição total ou parcial dos combustíveis convencionais, como o uso do etanol, em detrimento da gasolina; a substituição do GLP pelo gás natural; e o incremento de biodiesel no óleo diesel com a consequente substituição do último (BRASIL, 2011). De acordo com o Ministério de Minas e Energia, para o período 2011-2020 projeta-se que o mercado brasileiro de etanol continuará em franca expansão, devido ao aumento expressivo da frota de

veículos *flex-fuel* e à competitividade do preço do etanol hidratado em relação à gasolina (BRASIL, 2011).

Além do uso intenso de energias renováveis, que contribui para uma economia de baixo carbono, no Brasil houve um aumento na eficiência energética, pois a oferta interna de energia (total da energia demandada no país) cresceu 1,3% em 2011 em relação a 2010, evolução menor que a do PIB (soma de todas as riquezas produzidas no Brasil), que de acordo com o IBGE, expandiu 2,7%. O menor crescimento da demanda de energia significa que a economia brasileira gastou menos energia para produzir a mesma quantidade de bens e serviços (BRASIL e EPE, 2012).

Eficiência energética é um dos mais importantes instrumentos da estratégia brasileira para reduzir o consumo de energia e as emissões dos gases de efeito estufa. Dentre as iniciativas nacionais nesta área destacam-se o Programa Brasileiro de Etiquetagem (PBE) e os programas voltados a promover o uso eficiente da eletricidade (PROCEL) e do gás e dos combustíveis (CONPET). Outro aspecto relevante é a lei de eficiência energética, em que os níveis mínimos compulsórios de eficiência energética, para uma gama de produtos comercializados no país, como motores e outros equipamentos, são estabelecidos.

4.2. RESÍDUOS SÓLIDOS

De acordo com Silva, Rabelo et al, são considerados resíduos os “restos de atividades humanas, considerados pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis (SILVA, RABELO *et al.*, 2008). Resíduos sólidos são subprodutos oriundos de atividades humanas, e são caracterizados pelos impactos negativos que podem acarretar ao homem e ao meio ambiente quando descartados de maneira inadequada

A norma brasileira (NBR) 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define resíduos sólidos como sendo aqueles que uma vez no estado sólido e semi-sólido, resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Nesta definição incluem-se os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados

líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas economicamente inviáveis (ABNT, 2004).

4.2.1. Classificação

São várias as maneiras de se classificar os resíduos sólidos. As mais comuns são quanto aos riscos potenciais de contaminação do meio ambiente e quanto à natureza ou origem (MONTEIRO, 2001).

A classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deram origem (NBR 10004, ABNT, 2004).

Desta maneira os resíduos sólidos podem ser classificados, de acordo com o seu risco à saúde humana e ao ambiente: perigosos e não perigosos, sendo ambos os grupos subdivididos de acordo com o fluxograma da Figura 3.

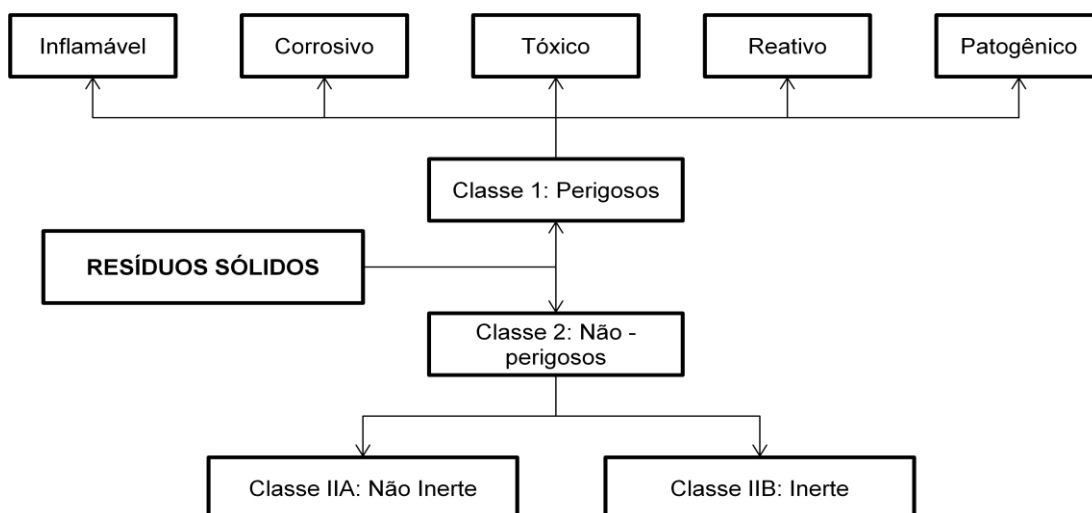


Figura 3. Classificação de resíduos sólidos quanto ao risco à saúde pública e ao ambiente. Fonte: Autor baseado na NBR:10004 (ABNT, 2004).

Os resíduos sólidos também podem ser classificados de acordo com a origem. Segundo este critério, os diferentes tipos de resíduos podem ser agrupados em cinco classes (MONTEIRO, 2001).

- Resíduos doméstico ou residencial: gerados nas atividades diárias em casas, apartamentos, condomínios e demais edificações residenciais.
- Resíduo comercial: resíduos gerados em estabelecimentos comerciais, cujas características dependem da atividade ali desenvolvida.
- Resíduo público: resíduos presentes nos logradouros públicos, em geral resultantes da natureza, (folhas, galhadas, poeira, terra e areia, e também aqueles descartados irregular e indevidamente pela população, como entulho, bens considerados inservíveis, papéis, restos de embalagens e alimentos).
- Resíduo domiciliar (doméstico + comercial) especial: Grupo que compreende os entulhos de obras, pilhas e baterias, lâmpadas fluorescentes e pneus. Observe que os entulhos de obra, também conhecidos como resíduos da construção civil, só estão enquadrados nesta categoria por causa da sua grande quantidade e pela importância que sua recuperação e reciclagem vem assumindo no cenário nacional.
- Resíduo de fontes especiais: São resíduos que, em função de suas características peculiares, passam a merecer cuidados especiais em seu manuseio, acondicionamento, estocagem, transporte ou disposição final. Dentro da classe de resíduos de fontes especiais, merecem destaque: resíduos industriais; resíduos radioativos; resíduos de portos, aeroportos e terminais rodoviários; resíduos agrícolas; e resíduos de serviços de saúde.

Os resíduos ainda podem ser classificados de acordo com a umidade (seco ou úmido) ou a composição química (orgânicos e inorgânicos) (LINS *et al.*, 2008).

4.3. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) englobam principalmente os seguintes tipos de resíduos: resíduos domiciliares; resíduos públicos (varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana); e resíduo comercial.

Em geral, os RSU são compostos de matéria orgânica degradável (restos de alimentos, papéis e outros), de material orgânico não degradável (plásticos) e de material inorgânico (vidro, metal e outros). Estes últimos se dispostos no meio

ambiente, podem levar centenas de anos para se decompor e sua acumulação acarreta na redução da vida útil de um aterro (LINO e ISMAIL, 2012).

De acordo com a NBR 10.004 os RSU podem ser classificados como Classe II-A, ou seja, resíduo não perigoso e não inerte, portanto apesar de não ser perigoso a princípio o resíduo deve ser destinado e disposto adequadamente para se evitar riscos à saúde e ao meio ambiente devido ao seu caráter não inerte.

4.4. DESTINAÇÃO E DISPOSIÇÃO FINAL DE RSU

No Brasil, de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei 12.305 de agosto de 2010, as definições para destinação e disposição finais ambientalmente adequadas são:

VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do SISNAMA, do SNVS e do Suasa, entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos;

VIII – disposição final ambientalmente adequada: distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos; (BRASIL, 2012)

Dentre as várias alternativas conhecidas para destinação e disposição de resíduos sólidos, como a incineração, gaseificação, compostagem e reciclagem, a prática de utilização de áreas para aterramento do lixo, seja em lixões, aterros controlados ou aterros sanitários, ainda é a mais comum (PECORA *et al.*, 2009).

Sabe-se que com o desenvolvimento e crescimento econômico de um país o consumo cresce e, conseqüentemente, a quantidade de resíduos produzidos aumenta (SINGH *et al.*, 2011), de tal forma que há a exigência de um gerenciamento eficiente de resíduos para que possam ser reaproveitados ou dispostos da melhor maneira, mantendo a integridade do homem e do meio ambiente. O gerenciamento de resíduo sólido urbano é particularmente complicado, pois se trata de um resíduo

muito heterogêneo na sua composição, variando muito de acordo com o local de produção, os hábitos e a cultura da população urbana geradora (SANTOS, 2011).

De acordo com Nascimento Neto e Moreira (2009) a adoção de soluções tecnológicas adequadas é fundamental, entretanto a problemática dos resíduos sólidos urbanos não está relacionada somente na solução de sistemas e tecnologias, mas se estende ao âmbito político, de modo que o desafio esteja também na alteração do sistema de valores da sociedade, compatibilizando-o com as exigências de sustentabilidade socioambientais (NASCIMENTO NETO e MOREIRA, 2009).

4.4.1. Reciclagem e compostagem

Para a minimização dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente, alguns mecanismos são utilizados, eles incluem os sistemas de compostagem de resíduos sólidos orgânicos para a produção de fertilizantes orgânicos para fins agrícolas e a reciclagem de resíduos sólidos como papel, papelão, vidro, metais que retornam para o setor produtivo para substituir matéria-prima, total ou parcialmente.

A compostagem é um processo biológico, aeróbico e controlado, no qual a matéria orgânica é convertida pela ação de microrganismos já existentes ou inoculados (colocados) na massa de lixo, em composto ou fertilizante orgânico. Ela deve ser desenvolvida em duas fases distintas: a primeira, a fase ativa (mineralização), em que ocorrem as reações bioquímicas de oxidação mais intensas; e a segunda, a fase de maturação, em que ocorre a umidificação do material previamente estabilizado (LINS *et al.*, 2008). Por se tratar de um processo biológico de transformação da matéria, a compostagem requer condições ótimas de operação (temperatura, pH, umidade, aeração, pressão e relação C/N) para que a atividade microbiana seja otimizada (SHARMA *et al.*, 1997).

Atualmente incentiva-se a compostagem de resíduos orgânicos nas próprias residências, onde o resíduo é gerado, pois através desta prática evita-se a coleta de resíduos orgânicos, reduz-se as impurezas no resíduo a ser tratado ou reciclado e conseqüentemente auxilia na coleta e destinação final dos RSU produzidos (LLEÓ *et al.*, 2012).

Para lidar com os problemas de gestão de resíduos de forma eficaz, a reciclagem de resíduos é a abordagem mais desejável (KERAMITSOGLOU e

TSAGARAKIS, 2013). A reciclagem é um conjunto de ações que tem por finalidade aproveitar os resíduos e reutilizá-los no ciclo de produção do qual saíram, por meio da coleta, separação e processamento, para utilizá-los como matéria-prima na produção de novos produtos (LINS *et al.*, 2008; BB e IICA, 2010). A reciclagem é definida pela Portaria do CONAMA nº15, 1996, como o “reprocessamento dos resíduos num processo de produção para o fim original ou para outros fins”.

O ciclo da reciclagem é composto por 3 etapas, o recolhimento e seleção, momento em que os resíduos são separados dos materiais considerados indesejáveis; a triagem, onde são segregados os diferentes tipos de materiais recicláveis; e produção de novas mercadorias ou matérias-primas para a fabricação de novos produtos (BB e IICA, 2010).

Em muitos casos, os produtos fabricados a partir de materiais recicláveis gastam menos energia para a sua produção e estão relacionadas a emissões menores de GEE (gases do efeito estufa) que os produtos feitos a partir de matérias-primas brutas (IPCC, 2003).

4.4.2. Tratamento térmico

O reuso e a reciclagem, desde que viáveis econômico, técnico e ambientalmente são alternativas preferenciais na destinação de resíduos (GODINHO, 2006). Porém em casos onde a aplicação dos mesmos não seja possível, o aproveitamento energético dos RSU se torna adequada, seja por conversão térmica ou biológica. Além disso, a geração de eletricidade e/ou calor tem grande potencial de mercado com benefícios ao meio ambiente, pois transforma resíduos poluentes e indesejáveis em energia alternativa.

A incineração, a gaseificação e a pirólise são os processos térmicos disponíveis para o tratamento de resíduos sólidos (BELGIORNO *et al.*, 2003), e a principal vantagem no uso destas técnicas para o tratamento de RSU é a redução significativa do volume de resíduos a ser aterrado.

A incineração consiste em um processo de oxidação térmica à alta temperatura, normalmente variando de 800°C a 1300°C, utilizado para a destruição de resíduos e para a redução de volume e toxicidade (LINS *et al.*, 2008). As instalações requerem equipamentos adicionais de controle de poluição do ar e a energia liberada pela combustão dos resíduos pode ou não ser reaproveitada.

O desempenho de um incinerador está relacionado com vários fatores. Dentre eles a variação na composição dos resíduos a serem incinerados, a temperatura, o tempo de residência dos gases na câmara secundária e o turbilhonamento ou excesso de ar. Portanto, a operação de um incinerador baseia-se no tripé temperatura \leftrightarrow tempo de retenção \leftrightarrow quantidade de ar, necessário para a queima completa dos resíduos, resultando em um desempenho satisfatório do equipamento com grande redução na emissão de gases poluentes (LINS *et al.*, 2008).

A gaseificação de materiais sólidos é um processo antigo e realizado com o objetivo de produzir um combustível gasoso com melhores características de transporte, melhor eficiência de combustão e também que possa ser utilizado como matéria-prima para outros processos (CENBIO, 2002).

De acordo com Belgiorno *et al.* (2003) a gaseificação pode ser genericamente definida como a “conversão termoquímica de um material sólido ou líquido à base de carbono para um produto combustível gasoso através do fornecimento de um agente de gaseificação (ar, oxigênio ou vapor)”. Na gaseificação a transformação de material carbonáceo ocorre através de oxidação parcial à elevadas temperaturas (500°C – 1400°C) e pressões variáveis (atmosférica à 33 bar) (MORRIN *et al.*, 2011)

Durante a gaseificação, a maior parte do material de alimentação é termicamente decomposto na forma de gás, porém alguns subprodutos são também formados, incluindo alcatrão (resíduo negro e viscoso constituído por diversos compostos orgânicos, alguns dos quais considerados carcinogênicos e tóxicos), carvão e cinzas (COHCE *et al.*, 2011). Dependendo do design e condições operacionais do reator o processo também pode gerar metano e hidrocarbonetos (SINGH *et al.*, 2011).

Diferentemente da gaseificação e incineração, a pirólise é um processo endotérmico, que requer uma fonte externa de calor. Consiste na degradação térmica de resíduos na ausência parcial ou total de um agente oxidante (oxigênio) e com temperaturas do processo que variam, desde os 400°C, até o início do regime de gaseificação (LINS *et al.*, 2008).

Nesse processo térmico, são gerados produtos com valores agregados, tais como, óleo, gases e carvão que podem ser utilizados como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à indústria. Enquanto o processo de pirólise

convencional (pirólise lenta) é dirigido, especificamente para a produção de carvão, a pirólise rápida é considerada um processo avançado, no qual, controlando-se os parâmetros de processo, podem ser obtidas quantidades consideráveis de bio-óleo (VIEIRA *et al.*, 2011).

4.4.3. Aterramento de RSU

Diariamente milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos são depositados em aterros em diversos lugares do mundo, tal forma de disposição realizada de maneira inadequada pode acarretar sérios problemas ambientais e de saúde pública (LINO e ISMAIL, 2012).

No Brasil, quase todos os municípios possuem coleta regular de resíduo, uma vez que esta é uma atividade imprescindível das prefeituras municipais. Entretanto o percentual encontrado de destinação final adequada dos resíduos coletados ainda é precário (LINS *et al.*, 2008). Apesar de a legislação nacional ser bem clara quanto às formas adequadas de disposição final de resíduos, observa-se na Tabela 1 que a destinação final dos RSU mais aplicada no país é em vazadouros a céu aberto, popularmente conhecido como lixões, conforme revelou a última Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE e MOPG, 2010).

Tabela 1. Destino final dos RSU por unidades de destino dos resíduos, Brasil, 1989-2008

Ano	Vazadouro a céu aberto (%)	Aterro controlado (%)	Aterro sanitário (%)
1989	88,2	9,6	1,1
2000	72,3	22,3	17,3
2008	50,8	22,5	27,7

Fonte: IBGE, 2008 (apud IBGE e MOPG, 2010, p. 60).

Nos lixões, vazadouros a céu aberto, o lixo é lançado sobre o terreno, sem qualquer cuidado ou cobertura (SILVA, RABELO *et al.*, 2008). Já os aterros controlados utilizam princípios de engenharia para o confinamento dos resíduos sólidos, porém geralmente não dispõe de impermeabilização de base, de um sistema de tratamento de lixiviado e de dispersão de gases (LINS *et al.*, 2008).

Como consequência da disposição inadequada de RSU, ocorre a degradação do solo e dos recursos hídricos, pela liberação de chorume (líquido oriundo da degradação dos RSU, com elevada carga orgânica); e do ar, através da emissão de

gás metano resultante da decomposição anaeróbia de matéria orgânica. Além disso, essa situação compromete a saúde humana, em decorrência da disseminação de doenças transmitidas por vetores que se aglomeram e multiplicam nas condições insalubres do lixo (FERREIRA e DOS ANJOS, 2001; BRASIL/TCU, 2011).

O aterro sanitário é a forma mais econômica de disposição de resíduos sólidos e segura ambientalmente. Consiste na disposição de resíduo sólido urbano coletado sobre um terreno, utilizando métodos corretos para confinar os dejetos na menor área possível (SILVA, RABELO *et al.*, 2008). Os aterros sanitários (Figura 4) são aqueles que seguem todas as especificações técnicas exigidas como impermeabilização do solo, cobertura dos resíduos, captação do chorume, além da captação e queima do biogás, feitas de forma adequada (PECORA *et al.*, 2009).

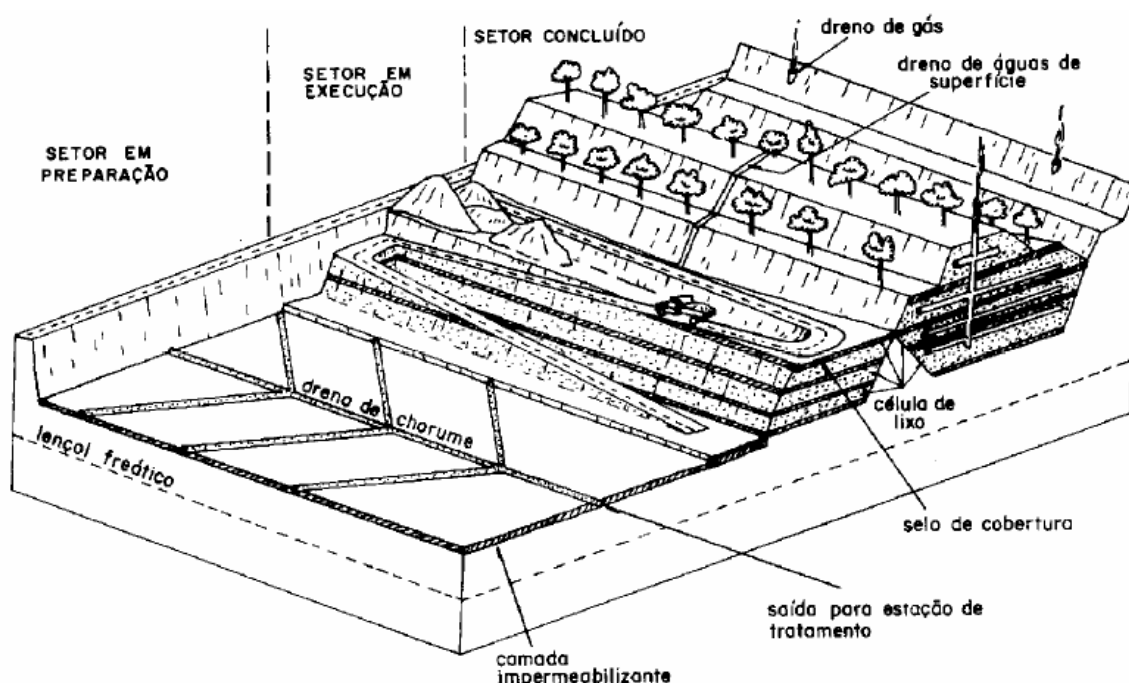


Figura 4. Esquema básico de um aterro sanitário. Fonte: IPT (2000) (apud BRITO FILHO, 2005).

4.4.3.1 Aterro sanitário municipal de Curitiba

O Aterro Sanitário da Caximba está localizado ao sul do Município de Curitiba a 23 km do centro, no bairro da Caximba, entre os municípios de Araucária e Fazenda Rio Grande, possui uma área total de 410.000m², sendo 237.000m² a área destinada à disposição de resíduos. O aterro operava desde 1989 e recebeu os

resíduos sólidos urbanos de Curitiba e de 17 municípios da Região Metropolitana até 2010, quando ocorreu seu encerramento.

Em 2004, quando primariamente estava previsto o encerramento das atividades no local como aterro, a Caximba já havia recebido cerca de 8 milhões de toneladas de lixo, mais que sua capacidade prevista inicialmente, de 6 milhões de toneladas (MPPR, 2009). Entretanto o mesmo continuou recebendo em média cerca de 2400 t/dia até o ano de 2010, quando o seu encerramento foi decretado. A composição dos resíduos sólidos urbanos recebidos pelo aterro era de aproximadamente 55% de resíduo orgânico, 30% de resíduo reciclável e 15% de rejeitos (SILVA, RABELO *et al.*, 2008).

Apesar de o aterro sanitário ter sido fechado em 2010, estima-se que o acompanhamento do tratamento de chorume e da queima dos gases formados na decomposição dos RSU ainda perdurará por vários anos.

Atualmente o chorume é captado através de drenos e conduzido ao tanque de equalização que têm a função de reter os metais pesados e homogeneizar os afluentes, em seguida é conduzido à lagoa anaeróbica onde as bactérias degradam a parte orgânica. Para complementar a biodegradação, o chorume é conduzido para a lagoa facultativa, onde ocorrem processos aeróbicos e anaeróbicos. O biogás produzido no aterro é queimado em *flares*, para evitar a liberação de gás metano na atmosfera.

4.5. BIOGÁS

Pode-se definir biogás como sendo um gás resultante da decomposição anaeróbica de dejetos animais, resíduos vegetais e de lixo industrial ou residencial em condições adequadas de umidade (MARTINS e ASSIS, 2007). É a transformação de compostos de estruturas complexas em compostos mais simples, na ausência de oxigênio através da ação microbiológica produzindo principalmente metano e dióxido de carbono (AMIGUN e VON BLOTTNITZ, 2010).

O mecanismo de formação de gases em aterros de resíduos urbanos é muito complexo devido à diversidade de materiais e compostos presentes e também por suas possíveis interações físico-químicas e biológicas ao longo do tempo (MACIEL, 2003). Devido a isso o biogás gerado possui composição muito diversa, composto

principalmente por metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), amônia (NH₃), hidrogênio (H₂), gás sulfídrico (H₂S) e nitrogênio (N₂) em concentrações bastante variáveis (BORBA, 2006). A qualidade do gás de aterro (*landfill gas* - LFG) depende do sistema microbiológico, do substrato (resíduo) e das variáveis específicas do aterro como as condições ambientais (pH e temperatura) e os parâmetros inibitórios (elevada carga orgânica, formação de ácidos graxos altamente voláteis e alcalinidade inadequada) (MENDES e MAGALHÃES SOBRINHO, 2007; FORSTER-CARNEIRO *et al.*, 2008). As propriedades típicas de um biogás produzido em aterro estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades típicas de biogás de aterro, biogás de biodigestor e gás natural.

Características	Unidade	Biogás de aterro	Biogás de biodigestor	Gás natural
Poder Calorífico Inferior	MJ/kg	12,3	20	48
Densidade	kg/Nm ³	1,3	1,1	0,82
Densidade relativa	-	1,1	0,9	0,63
Índice de Wobbe	MJ/Nm ³	18	27	55
Número de metano**	-	>130	>135	73
Metano (CH ₄)	Vol. - %	45	65	90
CH ₄ (faixa variável)	Vol. - %	35 - 65	60 - 70	85 - 92
Hidrocarbonetos pesados	Vol. - %	0	0	9
Hidrogênio (H ₂)	Vol. - %	0 - 3	0	-
Dióxido de carbono (CO ₂)	Vol. - %	40	35	0,7
CO ₂ (faixa variável)	Vol. - %	15 - 40	30 - 40	0,2 - 1,5
Nitrogênio (N ₂)	Vol. - %	15	0,2	0,3
N ₂ (faixa variável)	Vol. - %	5 - 40	-	0,3 - 1,0
Oxigênio (O ₂)	Vol. - %	1	0	-
O ₂ (faixa variável)	Vol. - %	0 - 5	-	-
Gás sulfídrico (H ₂ S)	ppm	<100	<500	3,1
H ₂ S (faixa variável)	ppm	0 - 100	0 - 4000	1,1 - 5,9
Amônia	ppm	5	100	-
Cloro total (como Cl ⁻)	mg/Nm ³	20 - 200	0 - 5	-

**Indica a capacidade antidetonante do gás, podem ser comparados com a octanagem da gasolina.
Fonte: (SGC, 2012)

A produção de biogás de aterro pode ser simplificada em cinco fases distintas (Figura 5).

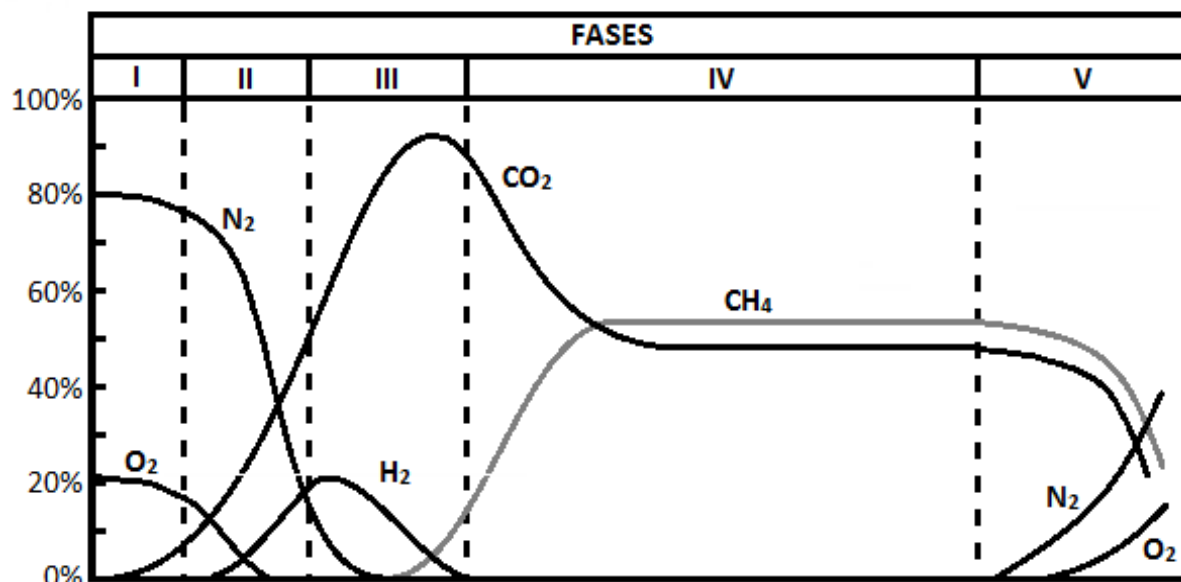


Figura 5. Fases da geração de biogás de aterro de resíduos sólidos urbanos. Fonte: TSCHOBANOGLIOUS² et al, 1994 (apud BORBA, 2006)

O processo de decomposição inicia-se com a fase de ajuste, em que ocorre a hidrólise. Nesta fase o substrato orgânico é decomposto por bactérias aeróbicas (LINO e ISMAIL, 2012), dada à presença de oxigênio difundido no meio da massa de resíduos, permanecendo assim durante vários dias, até que, em função da cobertura diária do lixo e da atividade dos microrganismos, passem a vigorar as condições anaeróbicas (ALVES, 2008). A Fase I continua até que não haja mais o oxigênio disponível, o que pode levar dias ou meses, dependendo da quantidade de oxigênio presente quando o resíduo é depositado no aterro (BRITO FILHO, 2005).

A fase seguinte é a de transição, em que a concentração de oxigênio decai e inicia-se a decomposição anaeróbia (ENSINAS, 2003). O início das condições anaeróbicas pode ser verificado através do potencial de oxidação e redução que possui o resíduo. Com a queda do potencial de óxido-redução os micro-organismos iniciam a conversão do material orgânico complexo em ácidos orgânicos e outros produtos intermediários. Nesta fase o pH do chorume começa a cair devido à presença de ácidos orgânicos e pelo efeito das elevadas concentrações de dióxido

² TSCHOBANOGLIOUS, G; THESSSEN, H. & VIGIL, S. A. "Composicion y Características, Generacion, Movimento y Control de los Gases de Vertedoro". Gestion Integral de Resíduos Sólidos, v.1, McGraw Hill, 1994.

de carbono (CO_2) dentro do aterro (TSCHOBANOGLIOUS³, 1993, apud MALANCONI e CABRAL, 2012). No fim desta fase, concentrações de DQO (480 a 18.000 mg O_2/L) e ácidos orgânicos voláteis (100 a 3000 mg/L) podem ser detectadas no chorume (ALVES, 2008).

A terceira etapa é conhecida como fase ácida (acidogênese) devido à tendência de diminuição do pH. Ela envolve a conversão microbiológica dos compostos resultantes das primeiras etapas em compostos intermediários com baixa massa molecular. As reações iniciadas na fase de transição são aceleradas com a produção de quantidades significativas de ácidos orgânicos (ácido acético - CH_3COOH) e pequenas quantidades de gás hidrogênio. O dióxido de carbono é o principal gás gerado durante esta fase. Os microrganismos envolvidos nesta conversão, descritos como não metanogênicos, são constituídos por bactérias anaeróbias e facultativas, estas últimas atuam com ou sem a presença de oxigênio (MALANCONI e CABRAL, 2012). A fase da decomposição anaeróbia ocorre num período de tempo aproximado de dois meses. (AUDIBERT, 2011).

Na fase seguinte ocorre a metanogênese, nela as bactérias metanogênicas (estritamente anaeróbias) produzem CH_4 e CO_2 , a partir de ácido acético e hidrogênio formados nas etapas anteriores (LINO e ISMAIL, 2012). A formação do metano e dos ácidos prossegue simultaneamente, embora a taxa de formação dos ácidos seja reduzida consideravelmente (MALANCONI e CABRAL, 2012). Essa fase é muito importante no processo de decomposição, pois se estabelece uma interação crítica entre as bactérias acetogênicas e as bactérias metanogênicas. Para um pH abaixo de 6 ou acima de 8 a produção de metano é severamente limitada (BORBA, 2006). O tempo médio de duração para essa fase é de dois anos (AUDIBERT, 2011).

A última fase é o estágio de maturação em que a produção de gás permanece estável (LINO e ISMAIL, 2012). Esta fase ocorre após grande quantidade do material ter sido biodegradado e convertido em CH_4 e CO_2 durante a fase metanogênica. Como a umidade continua migrando pela massa de lixo, porções de material biodegradável até então não disponíveis acabam reagindo. A taxa de geração do gás diminui consideravelmente, pois a maioria dos nutrientes disponíveis foi consumida nas fases anteriores e os substratos que restam no aterro são de

³ TSCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H. e VINIL, S. **Integrated solid waste management: Engineering principles and management issues**. Irwin MacGraw – Hill. 1993. 978p.

degradação lenta (AUDIBERT, 2011). Nesta fase, o pH tende a ser maior que 7 e a geração do biogás começa a decrescer, podendo cessar após muitos anos (MACIEL, 2003). Dependendo das medidas no fechamento do aterro, nitrogênio e oxigênio podem ser encontrados no biogás do aterro (BORBA, 2006).

De acordo com Maciel, 2003, alguns fatores influenciam diretamente o processo de formação de biogás, dentre eles: a geometria e operação do aterro (dimensão das células, impermeabilização das células e compactação do resíduo); as características iniciais dos resíduos aterrados (composição e umidade); as condições internas das células (umidade da massa na degradação, pH, temperatura, disponibilidade de nutrientes, bactérias degradadoras e presença de agentes inibidores); e as condições ambientais do local (precipitação e infiltração; variação de pressão atmosférica; temperatura; evapotranspiração e umidade relativa do ar) (MACIEL, 2003).

2.5.1. Geometria e operação do aterro

As principais características geométricas que influenciam na geração dos gases são a altura da massa de resíduos e o sistema de impermeabilização da célula. A altura de massa de RSU deve ser maior que a profundidade de lixo influenciada pelas condições atmosféricas, normalmente acima de 5 m (MACIEL, 2003), para que haja predomínio dos processos anaeróbios de decomposição. Já o sistema de impermeabilização da célula atua para reduzir os efeitos das condições atmosféricas na massa de lixo.

A operação do aterro também influencia os processos de decomposição dos resíduos. A compactação dos resíduos e a utilização de pequenas áreas para um rápido enclausuramento dos mesmos servem para encurtar a fase aeróbia de degradação, evitando a entrada de oxigênio atmosférico (BORBA, 2006).

4.5.1. Características dos resíduos

A composição do lixo afeta quantitativamente e qualitativamente a produção dos gases, pois é através dela que os microrganismos vão encontrar os nutrientes necessários para se desenvolverem. Os principais nutrientes dos microrganismos são carbono, nitrogênio e sais orgânicos. Para que haja sustentabilidade das

comunidades microbianas em seus ambientes, uma relação específica de carbono para nitrogênio deve ser mantida entre 20:1 e 30:1. Portanto a disponibilidade de frações mais facilmente degradáveis (material orgânico como carboidratos, proteínas e lipídios) significa uma maior quantidade de substrato para a atuação de microrganismos (MACIEL, 2003), ou seja, quanto maior a porcentagem de material biodegradável maior será a taxa de geração de biogás (ENSINAS, 2003).

A umidade da massa de lixo é o principal fator que influencia a geração de gases nos aterros devido à atuação sobre a atividade microbiana. A atividade microbiana é maximizada quando a umidade varia de 50 a 60% (MACIEL, 2003). A umidade inicial dos resíduos disponibilizará a água necessária às reações químicas e possibilitando a bioconversão inicial das moléculas

A idade do lixo também influencia na geração de gases, devido às fases do processo de decomposição da matéria orgânica.

4.5.2. Condições internas das células

As características do ambiente interno à célula estão associadas à capacidade de favorecimento ou inibição das atividades bacterianas.

Os principais parâmetros relacionados com o ambiente interno da célula e sua influência na produção do biogás são o pH, a temperatura, a disponibilidade de nutrientes, a presença de bactérias e os agentes inibidores.

Inicialmente os aterros apresentam pH ácido, que aumenta e se aproxima da neutralidade a partir do começo da fase metanogênica (BORBA, 2006). O pH ótimo para a produção de metano está na faixa neutra de 7,0 - 7,2 (ENSINAS, 2003), porém a produção pode se estender em pH na faixa de 6,8 – 7,4 (MACIEL, 2003).

A temperatura tem importante significado no processo de decomposição de resíduos, pois atua na cinética das reações bioquímicas responsáveis pela conversão de resíduos em gases, líquidos e compostos bioestabilizados (BORBA, 2006). As bactérias podem crescer em faixa de temperaturas mínima, ótima e máxima. Na temperatura ótima, as enzimas bacterianas estão na forma mais ativa, enquanto que na temperatura mínima (abaixo de 10°C) as enzimas trabalham com menor eficiência, diminuindo a velocidade de conversão da matéria orgânica complexa em subprodutos, diminuindo bruscamente a geração de gás metano. Na faixa máxima de temperatura, pode ocorrer a desnaturação das proteínas

(destruição do arranjo molecular) causando a morte celular (ALVES, 2008). A temperatura ideal para a digestão anaeróbia está entre 29 e 38°C para bactérias mesófilas e entre 49 e 70°C para as bactérias termófilas (ENSINAS, 2003).

Os agentes inibidores atuam no metabolismo dos microrganismos em diversos aspectos, tais como respiração, síntese proteica e transporte por membrana, acarretando a diminuição dos níveis de crescimento, o aumento da fase lag (fase adaptação do microrganismo) e as mudanças na morfologia e fisiologia dos microrganismos (ALVES, 2008).

4.5.3. Condições ambientais externas

A variação dos condicionantes externos provoca mudanças no ambiente interno do aterro. Estas alterações são ocasionadas principalmente pela entrada de O₂ para o interior da massa de lixo e secundariamente por variações de temperatura. O ingresso de O₂ ocorre tanto na forma dissolvida, por meio de águas pluviais que infiltram pelas camadas argilosas, quanto na forma gasosa devido ao aumento da pressão atmosférica local (MACIEL, 2003).

O grau de influência da temperatura irá depender do gradiente existente entre a temperatura local e a interna (massa de lixo) nas diferentes épocas do ano. Em aterros localizados em regiões de clima tropical, onde a variação de temperatura é menor, o efeito da temperatura é reduzido visto apenas nos primeiros metros da massa de lixo, já em regiões subtropicais, onde existem temperaturas negativas no inverno, a influência pode ser significativamente maior (MACIEL, 2003).

4.6. CALORIMETRIA DE GASES

A calorimetria estuda a troca de energia, na forma de calor, entre diferentes sistemas (GONZÁLEZ *et al.*, 2010), tendo como objetivo medir a quantidade de energia envolvida em uma determinada reação química (DALE *et al.*, 2002). Na termodinâmica o calor pode ser definido como a forma de energia transferida como resultado de uma diferença de temperatura, ou seja, a energia flui como calor de uma região de temperatura mais alta para uma com a temperatura mais baixa (ATKINS e JONES, 2001). A quantidade de energia transferida pode ser medida em

caloria (cal), entretanto a unidade de energia mais utilizada e adotada pelo Sistema Internacional de Unidades (SI) é o Joule (J).

Quando se trata de sistemas de combustão, a energia liberada pelo combustível (sólido, líquido ou gasoso) na queima é denominada poder calorífico. O poder calorífico de um combustível é a quantidade de energia liberada pela combustão completa de uma quantidade do mesmo, podendo esta ser medida em unidade de massa ou volume (HALOUA *et al.*, 2012). No SI o poder calorífico é expresso em joules por quilograma, mas pode ser expresso em calorias por grama ou quilocalorias por quilograma. O poder calorífico divide-se em superior (PCS) e inferior (PCI). O poder calorífico superior considera o calor latente de condensação da água, ou seja, a água formada durante a combustão é condensada e o calor que é derivado desta condensação é recuperado, já no PCI esse valor não é considerado (DE JESUS e RODRIGUES, 2011).

O poder calorífico de um gás combustível é de grande importância econômica no abastecimento de gás e pode ser determinado através de diferentes métodos.

Dentre os métodos para a análise de poder calorífico de gases estão: método experimental, método analítico (empírico), métodos correlativos, métodos estequiométricos e reconstrução de estado (ULBIG e HOBURG, 2002).

4.6.1. Método experimental

Pelo método experimental, o poder calorífico é determinado através de um equipamento, conhecido como calorímetro, dispositivo no qual uma amostra gasosa é queimada e as trocas de calor são monitoradas observando-se as mudanças de temperatura. (ATKINS e JONES, 2001).

De acordo com os princípios de várias técnicas calorimétricas, os calorímetros disponíveis podem ser subdivididos em 3 grupos diferentes: bombas calorimétricas, calorímetros de fluxo e calorímetros com oxidação catalítica.

4.6.1.1. Bomba calorimétrica

Um dos calorímetros mais comuns é a bomba calorimétrica, Figura 6, a reação (no caso combustão) ocorre dentro de um recipiente metálico selado, imerso em água, e a temperatura do conjunto é monitorada (ATKINS e JONES, 2001).

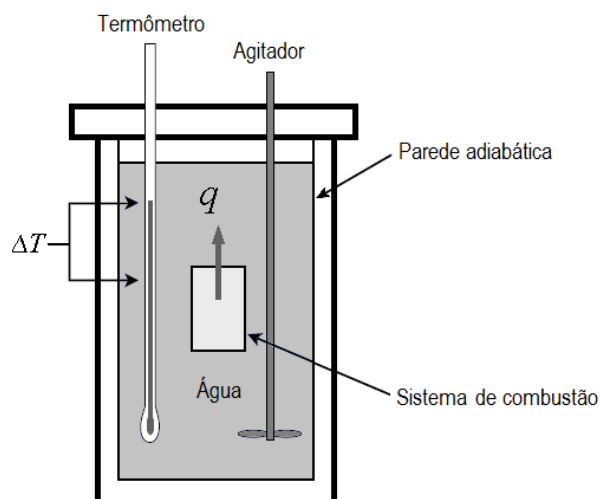


Figura 6. Esquema simplificado de uma bomba calorimétrica. Fonte: McCord, 2007.

Um calorímetro ideal seria termicamente isolado do seu ambiente, de modo que a mudança de temperatura observada é unicamente devida à reação. Entretanto o isolamento do ambiente não é possível na prática, portanto o calorímetro é geralmente rodeado por um revestimento termostático regulável e abastecido por várias fontes e dissipadores de energia (DALE *et al.*, 2002).

A utilização deste tipo de equipamentos para avaliação de amostras gasosas é particularmente difícil, devido às condições da reação de combustão. Quando as amostras gasosas são queimadas, a reação inicia-se no sistema de ignição e a chama se propaga em direção às paredes da bomba, pois o gás e o oxigênio são uniformemente misturados antes da combustão ocorrer. Tal configuração faz com que o calor liberado próximo a zona de ignição se resfrie, na medida em que se propaga, o que causa a extinção da chama na região próxima às paredes da bomba. Nesta região, a energia necessária para superar a energia de ativação da reação não pode ser fornecida pelo calor inicial da reação o que promove uma combustão incompleta. Portanto, no uso deste tipo de equipamento para avaliação de gases, deve ser feita a correção para a combustão incompleta, através da análise completa dos produtos de combustão e da amostra restante (ULBIG e HOBURG, 2002).

4.6.1.2. Calorímetros de fluxo

Neste tipo de calorímetro uma quantidade específica de gás é medida e completamente queimada. Através de um trocador de calor, a energia de combustão é liberada pelo queimador e transferida para um fluido (ar ou água), onde o calor é

medido. As calibrações podem ser feitas com gases de poder calorífico conhecidos ou calculando os fatores de calibração através de volumes conhecidos do gás de amostra e do fluido, e também, a capacidade calorífica do fluido (ULBIG e HOBURG, 2002).

4.6.1.3. Calorímetros com oxidação catalítica

Neste tipo de calorímetro, o gás e o ar passam através de um leito empacotado de *pellets* e na superfície existe um catalisador. Durante o processo, o gás é oxidado e a reação exotérmica leva a um aumento na temperatura do leito catalítico. Para que a reação seja completa, o leito de catalisador é termicamente equilibrado até aproximadamente 150-400°C (ULBIG e HOBURG, 2002).

O poder calorífico pode ser determinado através do aumento da temperatura do leito do catalisador ou através da redução da potência elétrica necessária para manter o leito de catalisador a uma temperatura selecionada. Neste modo operacional, um controlador mantém a temperatura do leito do catalisador constante. Em ambos os casos alguns cuidados devem ser tomados em relação à oxidação do gás e à saturação (envenenamento) do catalisador, o que podem diminuir a eficiência do equipamento.

4.6.2. Método analítico

O método analítico ou empírico se baseia no princípio de que todos os constituintes do gás combustível contribuem para o poder calorífico da mistura. O objetivo é o de determinar a composição de uma mistura gasosa em uma análise adequada. (ULBIG e HOBURG, 2002).

O poder calorífico pode ser determinado, através de cálculos, desde que se tenha a composição do combustível e o calor de combustão (poder calorífico) dos elementos que o compõe quando puro (Tabela 3). A teoria de Dulong propõe que o calor de combustão de um composto combustível é quase igual aos calores de combustão dos compostos que o compõe, multiplicados pela sua porcentagem (volumétrica, molar ou mássica) na mistura em questão (GIVEN *et al.*, 1986).

Tabela 3. Poder Calorífico Superior e Inferior de alguns gases

Composto	PCS (kcal.kg⁻¹)	PCI (kcal.kg⁻¹)
Hidrogênio (H ₂)	34400	29000
Monóxido de carbono (CO)	2440	2440
Metano (CH ₄)	13250	11900
Etileno (C ₂ H ₄)	12000	11230
Acetileno (C ₂ H ₂)	12000	11600

Fonte: JOSÉ, 2004

Para um combustível gasoso composto de CO (monóxido de carbono), H₂ (gás hidrogênio), CH₄ (metano), C₂H₂ (acetileno ou etino) e C₂H₄ (etileno ou eteno), pode-se calcular o poder calorífico através do percentual dos compostos (volumétrico, mássico ou molar) e dos seus respectivos valores de poder calorífico (Tabela 3), Equações 1 e 2 (JOSÉ, 2004).

$$PCI = 3050 \cdot CO + 2580 \cdot H_2 + 8530 \cdot CH_4 + 13500 \cdot C_2H_2 + 14050 \cdot C_2H_4 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$PCS = 3050 \cdot CO + 3070 \cdot H_2 + 9500 \cdot CH_4 + 13950 \cdot C_2H_2 + 15000 \cdot C_2H_4 \quad \text{Eq. (2)}$$

Normalmente utiliza-se a cromatografia gasosa para a análise dos constituintes da mistura, nela os componentes são separados, para posteriormente serem determinados através de um detector. Os detectores de condutividade térmica (TCD) são normalmente empregados para gases combustíveis. Os gases apresentam diferentes condutividades térmicas, e quando passam através do detector causam uma mudança na resistência elétrica.

Atualmente os sistemas cromatográficos são bastante aplicados para a determinação do poder calorífico combinado do gás natural nos sistema de transmissão. Normalmente são empregados diversos cromatógrafos gasosos feitos por diferentes fabricantes e com diferentes capacidades de medição (TSOCHATZIDIS e KARANTANAS, 2012). Tsochatzidis et al, verificaram que este método de análise empregado nas redes de distribuição de gás natural oferecem medições de poder calorífico aceitáveis para os sistemas estudados.

Outra técnica analítica que também pode ser aplicada é a espectroscopia no infravermelho, entretanto através desta técnica o nitrogênio não pode ser detectado, pois não absorve na faixa do infravermelho (ULBIG e HOBURG, 2002).

4.6.3. Método correlativo

O método correlativo permite que o poder calorífico seja calculado em função das características físicas mensuradas da mistura gasosa. As correlações têm de ser determinadas, permitindo que o poder calorífico seja calculado como função de uma ou de diversas propriedades físicas. Desta maneira, as propriedades físicas relevantes e o poder calorífico dos diversos gases combustíveis disponíveis têm de ser medidos. As propriedades físicas que podem ser avaliadas para a determinação do poder calorífico são a permissividade relativa, a condutividade térmica ou a velocidade do som (ULBIG e HOBURG, 2002).

4.6.4. Método estequiométrico

Quando um gás é queimado, existe uma relação linear entre o consumo de oxigênio e o poder calorífico. Para determinar a estequiometria, a temperatura máxima da chama ou o oxigênio residual nos gases de exaustão podem ser medidos.

Para definir o consumo de ar (oxigênio) necessário para uma combustão estequiométrica, um gás combustível é queimado após a mistura com fluxo de ar com massa constante. A vazão constante de ar é mantida com o auxílio de um injetor sônico e o volume de gás injetado é ajustado por um regulador de fluxo, de tal modo que a temperatura atingida pela chama seja a mais elevada possível para o gás analisado, o que ocorre em condições estequiométricas. Quando o gás combustível ou ar está disponível em excesso, a temperatura da chama diminui na medida em que uma quantidade maior de substância está sendo aquecida (ULBIG e HOBURG, 2002). A medida do conteúdo de oxigênio nos gases de exaustão é baseada no mesmo princípio.

4.6.5. Reconstrução de estado

Este método se baseia no cálculo do poder calorífico por simulação *offline* de toda a rede de fornecimento de gás.

Reconstrução de estado significa cálculo, por simulação *offline*, do conjunto de todas as pressões e vazões pertinentes de uma rede real de distribuição com

base na topologia completa, nas vazões medidas em todos os pontos de abastecimento e distribuição, e nas pressões e as temperaturas e nas possíveis medições adicionais de fluxo em vários pontos da rede, usando um modelo dinâmico matemático apropriado. A partir desta informação, o poder calorífico, pode ser calculado em qualquer ponto da rede (ULBIG e HOBURG, 2002).

4.7. PURIFICAÇÃO DE GASES COMBUSTÍVEIS

A variação dos componentes de um biogás é muito grande, variando de acordo com a fonte do mesmo. Os componentes principais do biogás são o metano, que lhe confere o poder calorífico, e o dióxido de carbono, porém, pode conter também nitrogênio, compostos de enxofre, siloxanas, compostos orgânicos aromáticos, halogenados e amônia. Para obter energia do biogás de forma mais produtiva e eficiente, o mesmo deve ser enriquecido e seus contaminantes removidos. Desta forma todos os gases que não conferem poder calorífico ao biogás devem ser extraídos do mesmo (OSORIO e TORRES, 2009).

A remoção de gás sulfídrico (H_2S) é particularmente importante, pois este gás é corrosivo, podendo danificar os equipamentos e instalações de geração de energia. Torres de lavagem de gás são bastante efetivas na remoção de sulfeto de hidrogênio. A tecnologia de lavagem de gás baseia-se no contato entre o agente de lavagem química com o fluxo de gás a ser tratado.

O dióxido de carbono deve ser removido do biogás para também aumentar o poder calorífico do mesmo, visto que o CO_2 reduz a qualidade energética (quantidade de energia) contida no biogás (OSORIO e TORRES, 2009). Normalmente, o enriquecimento de biogás pode ser feito através de diversos métodos, muitos deles já aplicados ao tratamento do gás natural.

A umidade presente no biogás também deve ser retirada, por causa do potencial de acumulação de condensado na tubulação coletora.

A amônia muitas vezes também pode ser encontrada no biogás, pois é um composto resultante da decomposição microbiana de compostos nitrogenados (SAMPAIO *et al.*, 2006). Uma elevada concentração de NH_3 no biogás, pode agravar a emissão de poluentes como NO_x durante a combustão, e portanto a mesma deve ser removida (STRIK *et al.*, 2006).

Diversos mecanismos de separação/ purificação podem ser empregados no tratamento do biogás, dentre eles: a absorção e a adsorção. A seguir uma breve descrição dos processos utilizados na remoção dos principais componentes do biogás.

4.7.1. Absorventes

O método mais simples de absorção é a utilização de água como solvente, na lavagem de gases. Neste caso o gás a ser tratado é comprimido e alimentado no sentido ascendente da base de uma coluna de absorção e a água pressurizada é pulverizada em sentido contrário ao biogás. Desta maneira o CO₂ e o H₂S são dissolvidos na água sendo recolhidos no fundo da torre de absorção. A água pode ser reciclada e usada para a primeira lavagem do biogás na torre (VELOSO E SILVA, 2009).

Os processos de absorção química são os mais importantes dentre os processos de separação de CO₂ em escala industrial (BEGGEL *et al.*, 2010). Industrialmente o carbonato de potássio quente (K₂CO₃) é o absorvente mais empregado na remoção de CO₂ (MONTANARI *et al.*, 2011). O processo ocorre em coluna de absorção onde o líquido e a mistura gasosa entram em direções opostas (SALOMON, 2007). A reação global que ocorre entre o CO₂ e o K₂CO₃ pode ser representada pela Equação 3 (RUFFORD *et al.*, 2012).



Outro tratamento de gás empregado para remoção de H₂S e CO₂ é a utilização de soluções contendo aminas, método bastante utilizado na purificação de gás natural. As aminas mais utilizadas nesses casos são a monoetanolamina (MEA) ou a dietanolamina (DEA) onde o gás atravessa uma torre de solução de amina (esta pode ser regenerada e reutilizada) em que o enxofre é absorvido (SILVA FILHO, 2009). De acordo com Carvalho (2007) a MEA possui alta capacidade de absorção a baixas concentrações de gás carbônico e é muito utilizada quando a pressão de gás da entrada é baixa e se deseja a remoção total de gases ácidos. Outra alicanoamina utilizada na remoção de H₂S e CO₂ é a metildietanolamina (MDEA), que apresenta algumas vantagens comparadas às aminas primárias como: baixa pressão de vapor, baixo calor de reação com os gases ácidos, alta resistência

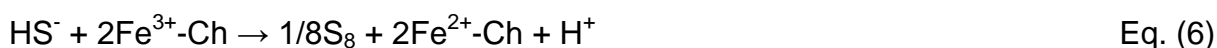
a degradação e, sobretudo seletividade na absorção de H₂S na presença de CO₂. Normalmente na utilização deste composto utiliza-se uma mistura deste com MEA ou DEA para melhorar a absorção de CO₂ (CARVALHO *et al.*, 2007).

Estudos mostram que podem ser utilizadas soluções alcalinas, como o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] para a remoção de CO₂ e H₂S. Silva Filho, 2009, verificou que o hidróxido de sódio (NaOH) possui elevada absorção, física e química, do H₂S, removendo altas concentrações de gás sulfídrico a um custo baixo (OSORIO e TORRES, 2009; SILVA FILHO, 2009). A absorção do gás carbônico por estes tipos de absorvente é feita por agitação e a eficiência do processo depende da concentração da solução e do tempo de contato entre o líquido e o gás (SALOMON, 2007).

Soluções de amônia também podem ser utilizadas na remoção de CO₂ de misturas gasosas (Eq. 4). A solução aquosa de amônia pode ser empregada em temperaturas mais baixas (0-20°C) e em temperaturas ambientes (25-40°C). O uso desta solução em temperaturas mais baixas é para evitar que a amônia passe para o fluxo do gás tratado. As colunas com este tipo de material podem ser regeneradas através de altas pressões e temperaturas, onde o bicarbonato de amônio formado pode ser decomposto em NH₃ e CO₂ (YEH *et al.*, 2004).

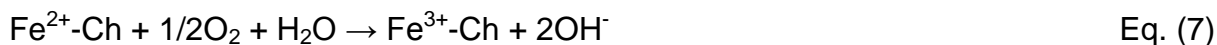


Podem ser utilizadas também soluções com espécies oxidantes que oxidam H₂S a enxofre. A recuperação das soluções podem ser feitas pela re-oxidação das espécies reduzidas com ar sob condições brandas. As espécies oxidantes podem ser inorgânicas, como íons férrico e íons vanadato (V), ou bactérias. Processos que utilizam solução férrica alcalina, onde o H₂S reage com os íons férricos (Equações 5 e 6), formando enxofre e íons ferrosos, são as mais empregadas (ANGELIS, 2012).



Onde Ch é um agente quelante, geralmente EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), NTA (ácido nitrilotriacético) ou compostos análogos.

Após a separação de enxofre, a solução ferrosa é re-oxidada pelo ar (Equação 7)



Devido ao elevado pH das soluções algumas reações secundárias podem ocorrer, que consomem os íons OH^- tais como: a formação de tiosulfato (Eq. 8) ou carbonato (Eq. 9) (ANGELIS, 2012).



O acetato de chumbo é normalmente empregado para determinação da presença de gás sulfídrico em amostras gasosas, o que é normalmente feito através da impregnação do acetato em papel indicador (MCBRIDE e EDWARDS, 1914). O acetato de chumbo apresenta boa reatividade com o gás sulfídrico, quando este se desprende de reações e é capturado em solução aquosa contendo o acetato de chumbo (SAD, 2008). O acetato de chumbo ao reagir com o H_2S forma sulfeto de chumbo (Eq. 10), que pode ser utilizado na reciclagem de chumbo, sendo recuperado através da reação do sulfeto de chumbo com hidróxido de sódio (Eq. 11) (CHACÓN-SANHUEZA e FONTANETTI, 2006).



Após a separação do chumbo metálico, os sais sódicos podem ser transformados em soda cáustica e enxofre de acordo com técnicas já existentes (CHACÓN-SANHUEZA e FONTANETTI, 2006).

Quando a concentração de amônia é elevada, normalmente a forma mais econômica de removê-la é através de lavagem com solução de ácido sulfúrico (pH em torno de 3) (WALKER *et al.*, 2011). Os lavadores de oxidação, em particular para os que usam hipoclorito de sódio, podem eliminar de forma muito eficiente o gás amoníaco, mas a um custo muito elevado (OSORIO e TORRES, 2009).

4.7.2. Adsorventes

Existem diversos adsorventes que podem ser empregados na purificação ou separação de misturas gasosas. O carvão ativado é um dos adsorventes mais versáteis que existem, com uma elevada eficiência de remoção, baixo custo relativo, e possibilidade de recuperação e reutilização (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011). Ele vem sendo empregado no tratamento e remoção de diversos componentes em uma mistura gasosa. Esteves et al. (2008) estudaram a adsorção dos componentes do gás natural no carvão ativo e os resultados indicaram que o material apresenta capacidade preferencial pela adsorção do CO₂, o que favorece a utilização deste material no tratamento e purificação de biogás e gás natural assim como em outros processos de captura de dióxido de carbono (ESTEVES *et al.*, 2008).

As zeólitas catiônicas também são bastante empregadas na purificação de gases (MONTANARI *et al.*, 2011). O estudo feito por Montanari et al, 2011, demonstrou que as zeólitas, do tipo 13x e 4A, apresentam boa seletividade para absorção de CO₂. A aplicação de materiais adsorventes para a remoção de CO₂ e H₂S normalmente implica na remoção de umidade prévia, pois a mesma pode saturar os sítios ativos e diminuir significativamente a remoção dos demais compostos.

Outro método muito utilizado na remoção de gás sulfídrico de biogás é através da reação química do H₂S com uma superfície sólida. Dentre os materiais mais utilizados está a limalha de ferro, devido à facilidade de aquisição e baixo custo (SOUZA e KUNZ, 2010).

Para a desumidificação do gás natural normalmente é utilizada a Alumina ativada ou sílica gel granular desidratada. O processo ocorre em uma coluna de adsorção preenchida pelo dessecante. Normalmente este processo adsorativo é mais eficiente que a absorção utilizando glicol (SALOMON, 2007). O agente secador, denominado sílica-gel, é vítreo e duro, quimicamente quase neutro e altamente higroscópico, sendo capaz de absorver água até 40% de seu próprio peso.

5. METODOLOGIA

A parte experimental desta dissertação foi dividida em 4 etapas diferentes, a primeira etapa consistiu no desenvolvimento e otimização de um calorímetro, na segunda etapa foi feita uma avaliação do biogás de aterro, na terceira etapa ocorreu a purificação e na quarta e última etapa foi realizado uma otimização e avaliação do processo de purificação. A seguir é apresentado o fluxograma das etapas que foram executadas durante o trabalho de dissertação (Figura 7).

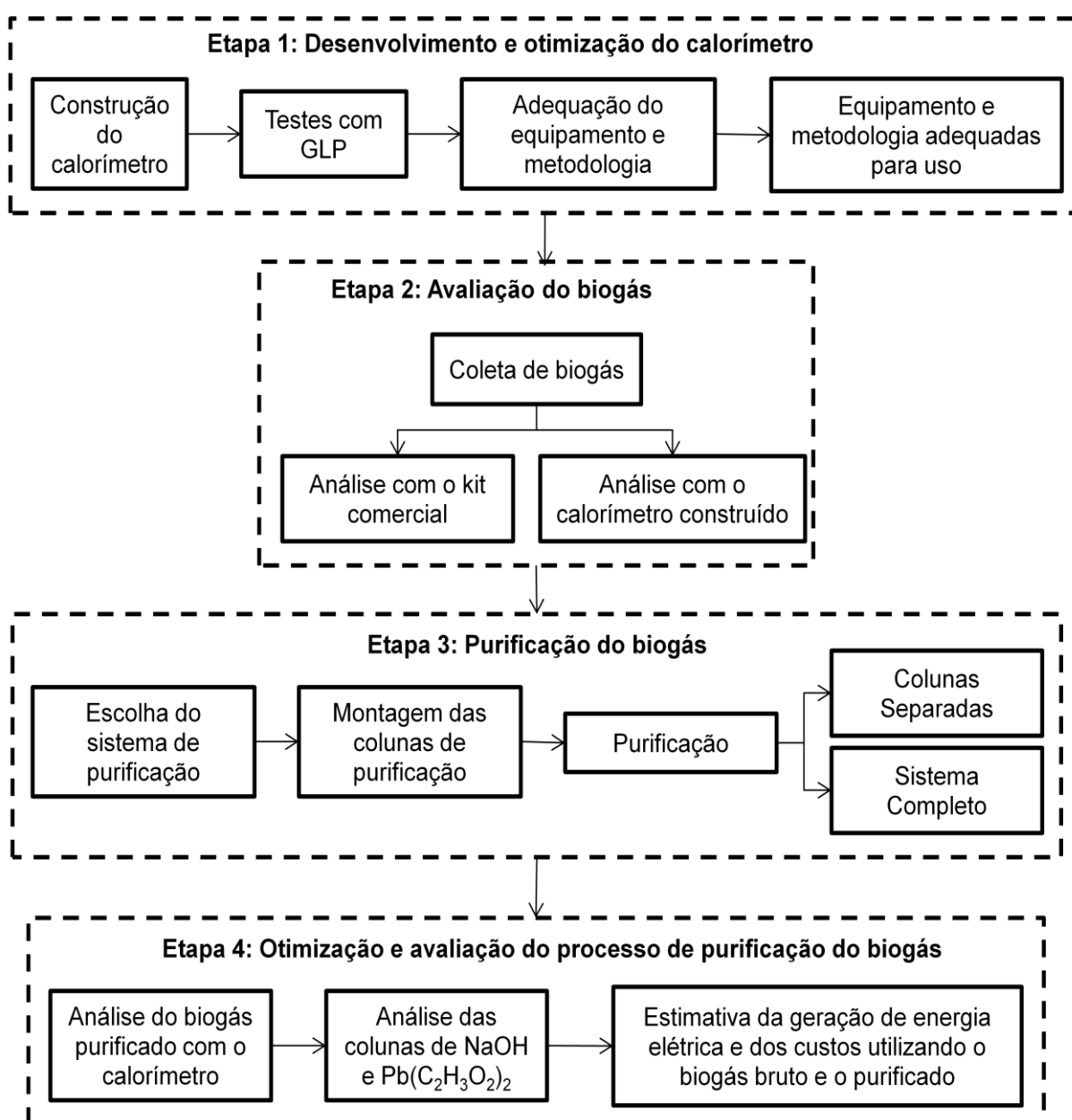


Figura 7. Fluxogramas das etapas executadas no trabalho de dissertação

5.1. COLETA DE AMOSTRA DO BIOGÁS

A coleta do biogás foi realizada no Aterro Sanitário da Caximba, encerrado em 2010, em locais com RSU de diferentes idades e com disponibilidade e facilidade de acesso. No aterro existem alguns pontos para a coleta de gás, Figura 8, instalados nas 3 células existentes no aterro, próximos aos taludes. Foram utilizados a princípio dois pontos de coleta, um em que o RSU está confinado e em decomposição há 8 anos (ponto 1, Figura 8), e outro em que o RSU está confinado a menos tempo, aproximadamente 4 anos (ponto 2, Figura 8).

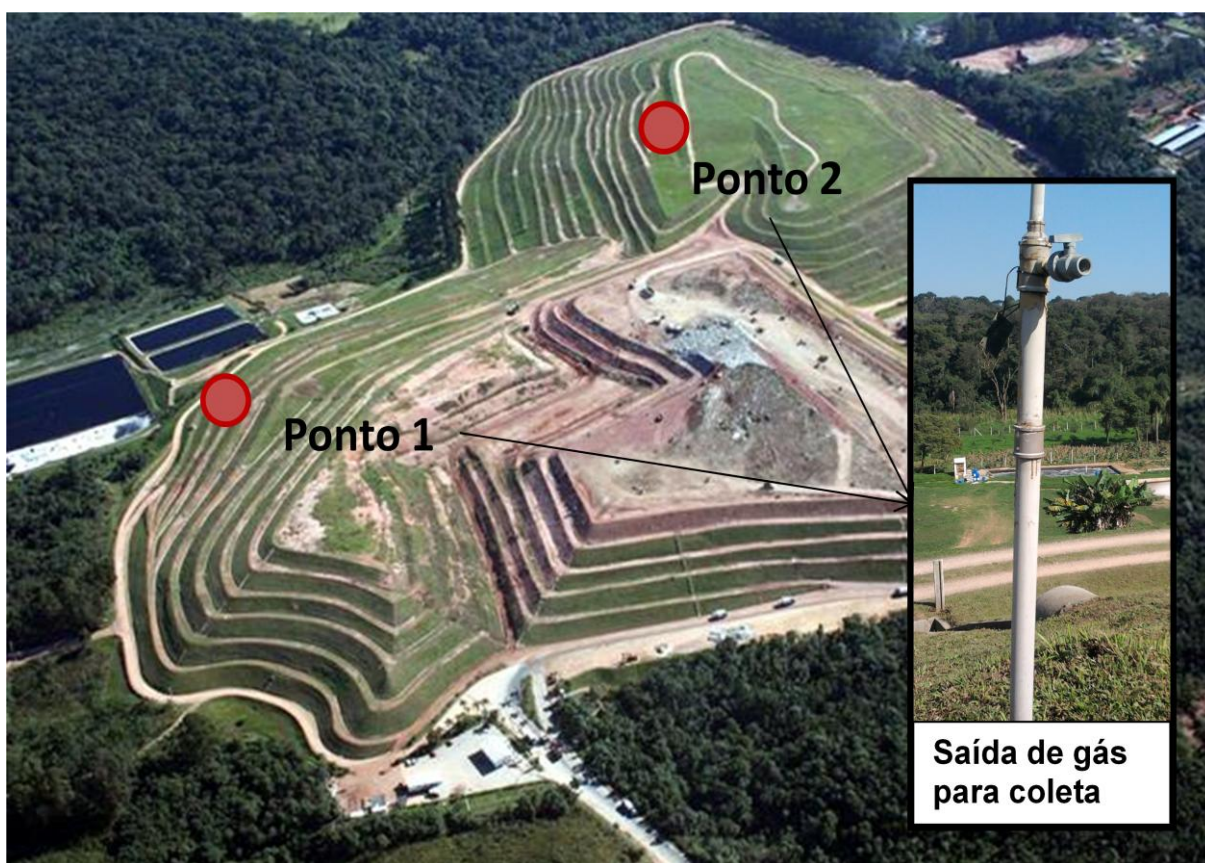


Figura 8. Foto aérea do Aterro da Caximba com os pontos de coleta demarcados [Ponto 1 (8 anos) e Ponto 2 (4 anos)] e a saída de gás em evidência. Fonte: adaptado de Prefeitura Municipal de Curitiba, 2010.

O biogás foi coletado através de um compressor de gases, Figura 9-A, e armazenado em cilindros de PVC, que foram especialmente feitos durante o estudo para esta finalidade, (Figura 9-B), e em *bags* de amostragem, que compõe o kit comercial (Figura 9-C).

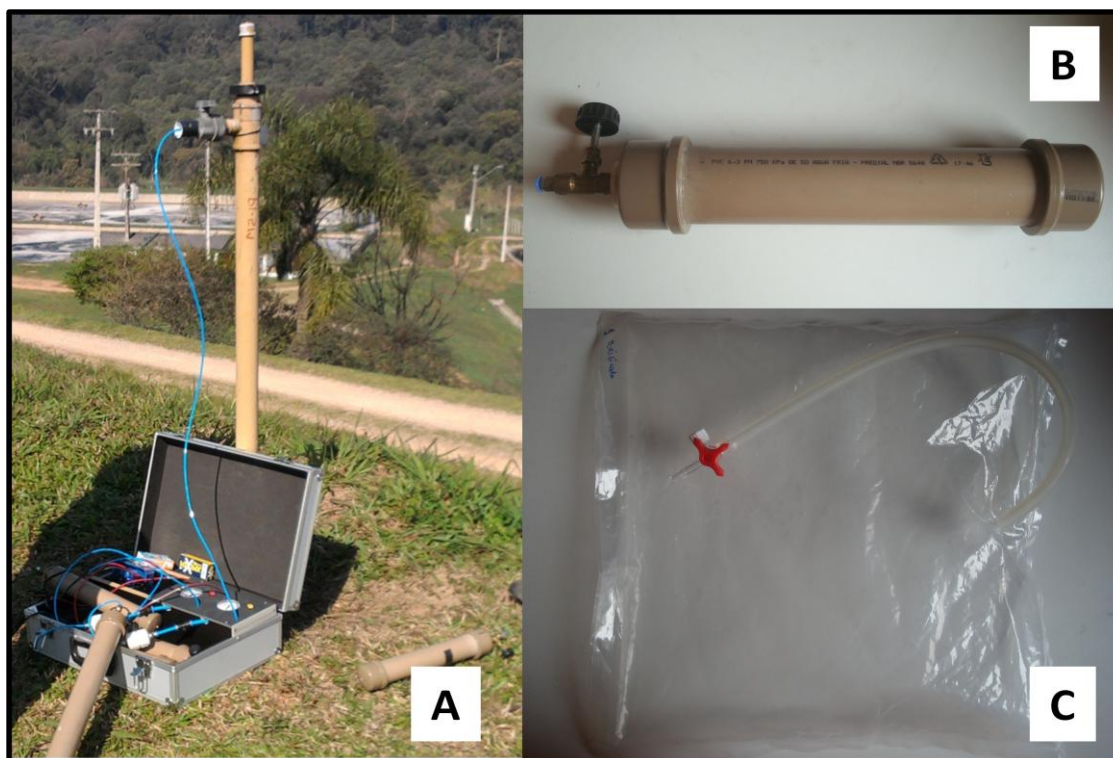


Figura 9. Foto do esquema utilizado para coletar o biogás, composto por compressor e cilindros (A); cilindro de amostragem (B); *bag* de amostragem (C).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS BRUTO E PURIFICADO

A quantificação dos principais componentes do biogás foi feita utilizando um kit comercial⁴ para análise de biogás, Figura 10. As análises foram realizadas no mesmo dia da coleta do biogás em *bags* de amostragem e para maior confiabilidade nos dados, foram feitas também análises no local onde o biogás é produzido, ou seja, no aterro.

Os gases analisados foram amônia, gás sulfídrico, dióxido de carbono e metano. Para a análise de amônia e gás sulfídrico, a técnica consistiu em borbulhar o biogás em uma solução e em seguida analisá-la colorimetricamente. Para análise de metano e gás carbônico, o biogás também foi borbuhlado em uma solução, porém o teor de ambos foi dado pela diferença entre o volume de gás inicial e final. Detalhes da utilização do kit comercial para determinação de NH_3 , H_2S , CO_2 e CH_4 estão no Anexo A.

⁴ Desenvolvido pela empresa privada Alphakit em parceria com a EMBRAPA Suínos e Aves, e comercializado pela Alphakit. Este kit comercial é empregado pelo TECPAR para análise de biogás produzido em biodigestores.



Figura 10. Foto do kit comercial para análise de biogás (Alphakit)

5.3. DESENVOLVIMENTO, CONTRUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO CALORÍMETRO

No calorímetro o fluxo de água passa através da tubulação e sua temperatura é medida em dois pontos (T_1 e T_2), Figura 11, através de um termômetro digital modelo TD - 890 (Figura 12-A). Isto faz com que haja uma variação de temperatura (Δt) entre a entrada e a saída da água.



Figura 11. Pontos de medição da temperatura (T_1 e T_2) antes da chama, e logo após a passagem pela mesma.

A massa de água (m_a) que passa através da tubulação e que absorve o calor da chama é coletada e pesada em uma balança eletrônica (Figura 12-B), ao final do processo. A massa de gás (m_g) também é determinada através da diferença de massa inicial e final do cilindro contendo a amostra gasosa, medida através da mesma balança eletrônica (Figura 12-B).



Figura 12. (A) Foto do termômetro digital (TD- 890) utilizado para medição das temperaturas (T_1 e T_2); (B) Foto da balança eletrônica utilizada para medição das massas de água e gás (m_a e m_g).

O tempo (t) foi medido em cronômetro digital, para que as vazões mássicas do gás (\dot{m}_g) e de água (\dot{m}_a) pudessem ser calculadas, de acordo com as Equações 12 e 13.

$$\dot{m}_a = \frac{m_a}{t} \quad \text{Eq. (12)}$$

$$\dot{m}_g = \frac{m_g}{t} \quad \text{Eq. (13)}$$

Definida a parte inicial do projeto, foi realizada alterações no equipamento desenvolvido para otimizar a transferência de calor, da chama para a água. A primeira alteração empregada foi o desenvolvimento de uma câmara de combustão, para isolar parcialmente o sistema do exterior. Foram também testados diversos tubos com diferentes configurações para aumentar a área de contato da água com a chama. As principais modificações testadas foram a introdução de um sistema não-linear de distribuição de água e tubos com espessura de parede diferentes.

Com o calorímetro operante foram realizados testes com o GLP⁵ (Gás Liquefeito de Petróleo) para otimizar o equipamento e obter um sistema com resultados confiáveis.

Para calcular o poder calorífico inferior foi empregada a primeira lei da termodinâmica (Princípio de conservação da energia). Como a única transferência de energia que ocorre no calorímetro é através do calor, pode-se considerar que a energia interna do sistema (do gás) é igual ao calor transferido (Eq. 14).

$$\Delta U = Q \quad \text{Eq. (14)}$$

Sabendo-se disso as medidas obtidas através do calorímetro podem então ser aplicadas na fórmula clássica da física (Eq. 15), onde a energia interna do gás pode ser calculada através da energia transferida na forma de calor para o fluxo de água do calorímetro (Tipler, 2000).

$$Q = m \times c \times \Delta t \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde “*m*” é a massa da água, “*c*” o calor específico da água que é 1 cal. g⁻¹.°C⁻¹ (Tipler, 2000) e “ Δt ” a diferença de temperatura da água inicial e final. Através da Eq. 15 obtém-se o poder calorífico para a massa de gás que foi queimada. Para obter o calor gerado por um grama de amostra, foi dividido o calor pela massa de gás usada (Eq. 16).

$$PCI = (\dot{m}_a \times c \times \Delta t) / \dot{m}_g \quad \text{Eq. (16)}$$

Desta maneira é possível se obter o poder calorífico inferior do gás em cal/g ou kcal/kg.

Depois de feita a padronização do equipamento foi estabelecido um fator de correção para o calorímetro. O Fator de correção (FC) do calorímetro foi calculado através da Equação 17, utilizando os valores das análises com GLP (valor experimental) e o valor real do mesmo (11500 kcal.kg⁻¹), obtido com a distribuidora. Posteriormente o fator calculado foi utilizado na correção dos valores de PCI encontrados para o biogás.

$$FC = \frac{\text{Valor real}}{\text{Valor Experimental}} \quad \text{Eq. (17)}$$

⁵ Comprado na COPAGÁS e produzido pela PETROBRÁS

Os erros experimentais das análises calorimétricas também foram determinados. O erro experimental é a diferença entre o valor real de uma grandeza física (PCI) e o respectivo valor dessa grandeza obtido através de medições experimentais. (Caramori, Holz *et al.*, 2008). Os erros foram determinados através da Equação 18 que melhor estima o erro aleatório (quadrático). Os erros dos experimentos foram expressos nos resultados como $x \pm \Delta x$.

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}{n(n-1)}} \quad \text{Eq. (18)}$$

5.4. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO EMPÍRICO

A determinação do poder calorífico do biogás, tanto bruto quanto purificado, foi feita empiricamente pela fórmula de Dulong (Equação 1).

Como o biogás de aterro é composto basicamente por metano, gás carbônico e outros gases em menores quantidades, o poder calorífico será determinado empiricamente através da quantidade de metano presente nas amostras de biogás, determinados pelas análises com o kit de análise de biogás comercial, segundo as equações 19 e 20.

$$PCI = 8530 \cdot CH_4 \text{ (kcal / Nm}^3\text{)} \quad \text{Eq. (19)}$$

$$PCI = 11900 \cdot CH_4 \text{ (kcal / kg)} \quad \text{Eq. (20)}$$

5.5. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO EXPERIMENTAL

O poder calorífico experimental do biogás, tanto bruto quanto purificado, foi determinado a partir da utilização do calorímetro construído (APENDICE A). Aplicando as equações previamente apresentadas (Equações 12, 13 e 16). Para a determinação do poder calorífico do biogás no calorímetro foi realizado um pequeno ajuste na entrada de ar, para que a quantidade de oxigênio fosse diminuída, mantendo a chama do gás constante.

5.6. PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

A purificação foi realizada através de um processo combinado de tratamento, conversão química e adsorção. As colunas recheadas com soluções foram empregadas individualmente para verificação da eficiência de remoção individual, bem como verificação do tempo de saturação de cada coluna.

A partir dos dados iniciais de análise foram escolhidos os componentes das colunas de purificação em que combinem preferivelmente processos de absorção química e adsorção dos componentes indesejáveis do biogás. Como os principais elementos a serem removidos do biogás eram o gás sulfídrico e dióxido de carbono optou-se por utilizar soluções que pudessem reagir com os mesmos.

O sistema de tratamento do biogás em escala de bancada (Figura 13) foi composto por colunas recheadas com quatro tipos de materiais diferentes (solução de acetato de chumbo, solução de hidróxido de sódio, sílica gel e carvão ativo).

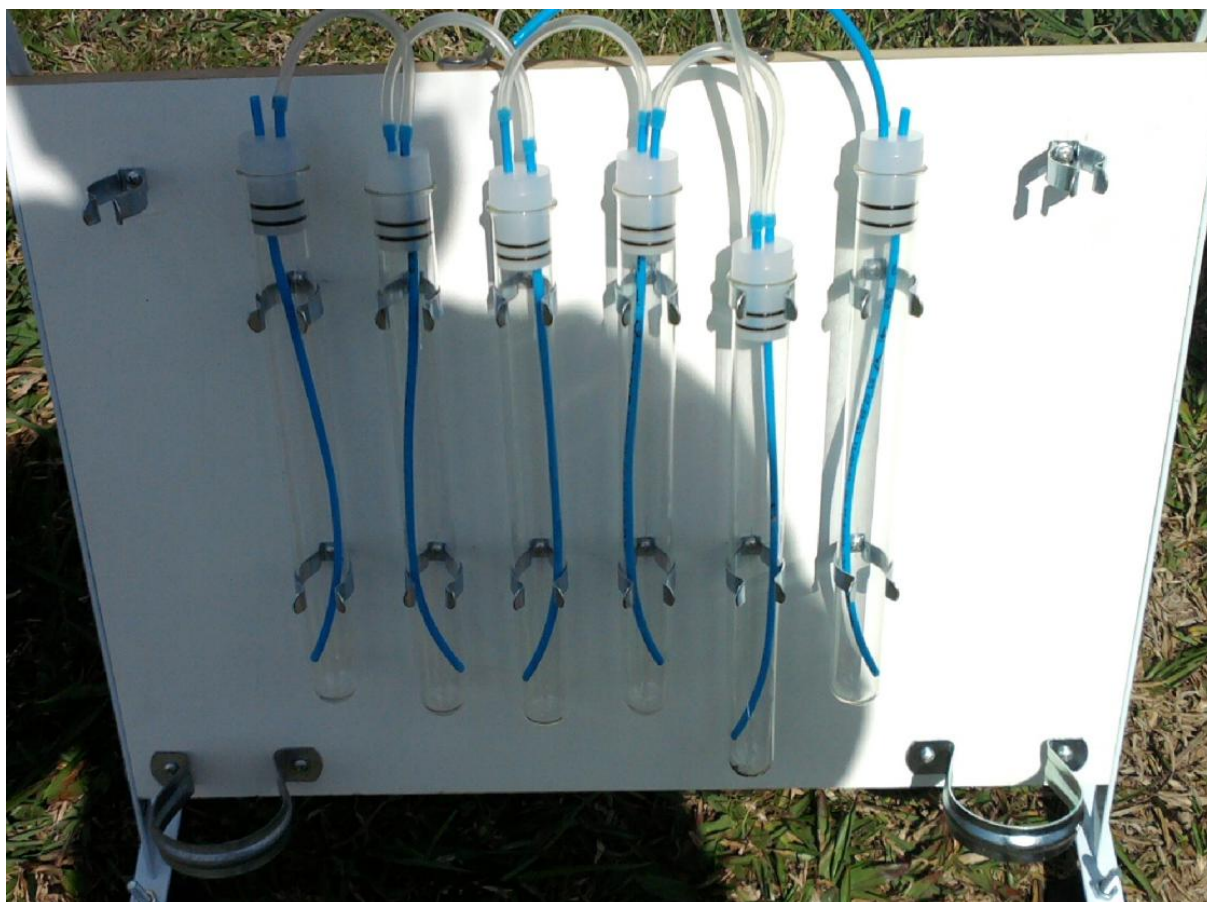


Figura 13. Foto do sistema de colunas utilizado para a purificação de biogás de aterro

As dimensões das colunas de purificação eram de 25 cm de altura e de 2 cm de diâmetro interno. Os reagentes e materiais que foram utilizados para o tratamento de gases e inseridos no sistema montado para purificar o biogás estão detalhados a seguir.

5.6.1. Primeira coluna – Solução de acetato de chumbo

As soluções de acetato de chumbo, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ foram preparadas (500 mL de cada solução - 0,5%; 1%; e 2%) através da dissolução de acetato de chumbo em água destilada (Tabela 4), seguido da adição de algumas gotas de ácido acético glacial até a solução ficar translúcida (Morita e Assumpção, 2007).

Tabela 4. Massas de acetato de chumbo e volumes de água destilada utilizados para fazer as soluções de acetato de chumbo 0,5%, 1% e 2%.

Concentração solução	Massa de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (g)	Volume H_2O destilada (mL)
0,5%	2,5	497,5
1%	5	495
2%	10	490

As soluções foram individualmente utilizadas na purificação do biogás de aterro para verificação de tempo de saturação das mesmas, e posteriormente somente a solução de acetato de chumbo de maior concentração (2%) foi empregada junto com as demais colunas.

Para a verificação de saturação da coluna foi utilizado um papel indicador de gás sulfídrico (Anexo B), que apresenta coloração marrom escura quando em contato com H_2S , na saída de gás da coluna de acetato de chumbo.

A confirmação da saturação da coluna foi realizada através da adição de nitrato de prata a solução de acetato de chumbo já saturada com H_2S . A solução de acetato de chumbo utilizada na purificação foi filtrada, onde o precipitado e o sobrenadante foram separados, em seguida ao sobrenadante foi adicionado o nitrato de prata (AgNO_3 0,1 mol/L), havendo a formação de precipitado branco na presença de acetato de chumbo não consumido.

5.6.2. Segunda coluna - Hidróxido de sódio

A segunda coluna foi composta por hidróxido de sódio (NaOH) a temperatura ambiente, com a fenolftaleína como indicador de saturação da coluna. As soluções foram preparadas, em um balão volumétrico (1L), através da dissolução de NaOH (Tabela 5) em água destilada, até completar o volume.

Tabela 5. Massas de NaOH utilizadas no preparo das soluções a 1%, 2% e 3%.

Concentração solução	Massa de NaOH (g)
1%	10
2%	20
3%	30

Assim como as soluções de acetato de chumbo, as soluções de hidróxido de sódio foram utilizadas para verificação de tempo de saturação, e depois apenas a solução de 3% foi utilizada no sistema completo. A confirmação de saturação da coluna bem como a determinação da quantidade de CO₂ e H₂S absorvidos pela coluna foi realizada por titulação (Anexo C).

5.6.3. Terceira e quarta coluna - Sílica Gel

A terceira e quarta etapa da purificação foi empregada para a desumidificação do biogás. Foi utilizada a sílica gel granular desidratada com indicador de saturação. Devido à absorção de água, o material torna-se róseo, devendo, então, ser substituído ou regenerado. Após a utilização e saturação (o material azul fica com tom rosado) a sílica gel pode ser recuperada através da secagem em estufa a 100°C.

5.6.4. Quinta coluna - Carvão Ativo

Nesta etapa foi utilizado o carvão ativado briquetado comercial visto que este podia absorver o gás sulfídrico, o gás carbônico, a água e outros componentes do biogás que ainda poderiam estar na amostra.

5.7. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PURIFICAÇÃO ATRAVÉS DA ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

A eficiência do processo de purificação completo foi verificada de acordo com os resultados das análises calorimétricas do biogás bruto e do purificado, ou seja, pelo aumento de poder calorífico bem como através das estimativas feitas para a produção de energia. .

As estimativas foram feitas baseadas em dois cenários, o primeiro com a produção de energia elétrica através do uso do biogás bruto, e a segunda através do uso de biogás purificado.

Os custos da parte de geração de energia, manutenção, operação e infraestrutura, são os mesmos para ambos os cenários e não foram considerados nas estimativas, somente com os custos de purificação foram avaliados.

A partir da emissão de biogás gerado no aterro (obtida na literatura), procederam-se os cálculos da estimativa de potencial de energia elétrica com a aplicação da média dos PCIs determinados pelo método experimental para o biogás em questão. O potencial energético e os custos de purificação foram então comparados para se determinar qual o caminho economicamente mais favorável para o reaproveitamento do biogás.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos durante o trabalho de dissertação são dispostos e discutidos a seguir, dentre eles os resultados de otimização do calorímetro com GLP; as análises do biogás bruto, através de calorimetria e kit de análise de biogás comercial; e os resultados obtidos através da purificação do biogás de aterro, bem como as estimativas de produção de energia e custos feitos em cima da purificação.

6.1. CALORÍMETRO PARA GASES COMBUSTÍVEIS

O calorímetro foi construído em parceria com o Grupo JC Stelko, que ficou responsável pela montagem do equipamento, com o apoio financeiro do CNPq. O equipamento foi projetado e construído utilizando como base a metodologia do calorímetro de Junkers, comercializado apenas no exterior, de custo elevado e utilizado apenas para grandes quantidades de amostras⁶.

Para facilitar as análises dos gases combustíveis e diminuir a quantidade de amostra necessária para avaliação do poder calorífico, optou-se por modificar o sistema, diminuindo o tamanho do mesmo e alterando alguns componentes. A proposta inicial, do calorímetro de Junkers, utilizava uma grande quantidade de gás e, devido a isto, a serpentina que ficava em volta da chama possuía uma grande vazão de água.

Apenas a miniaturização do projeto mostrou-se inviável, pois, os produtos da queima possuem umidade oriunda da combustão completa dos gases e esta água condensa nas paredes da serpentina, alterando profundamente o resultado para pequenas amostras. Isto fez com que o fluxo de água fosse restringido a um único tubo metálico com paredes finas, posicionado no centro da chama, onde há a região mais quente da oxidação.

A partir desta primeira configuração do equipamento obtiveram-se os primeiros resultados de poder calorífico inferior (PCI) dos testes realizados no

⁶ Informações obtidas diretamente com o fabricante (Didacta SRL, Torino - Itália) e com o representante comercial do equipamento no Brasil (Panambra, São Paulo – SP)

calorímetro. Inicialmente testou-se a influência da vazão mássica de água nos testes calorimétricos (Tabela 6).

Tabela 6. Influência da vazão mássica da água sobre os resultados das análises de PCI.

Vazão mássica	$\dot{m}_{(água)} (g.s^{-1})$	$\dot{m}_{(gás)} (g/s)$	$\Delta T (°C)$	PCI (cal.g ⁻¹)
Baixa	0,75	0,005	20	3034
Média	2,99	0,005	7	4197
Alta	7,45	0,005	2	2982

Os resultados apresentados na Tabela 6 demonstraram a influência direta do fluxo de água nas análises calorimétricas, sendo os melhores resultados obtidos quando a vazão de água encontra-se em um fluxo médio (vazão mássica média), onde o tempo em que a água passa pela tubulação é suficiente para absorver o calor, sem ocorrer o aumento demasiado da temperatura no material da tubulação (latão), e conseqüentes perdas de calor.

As análises feitas com o calorímetro construído e testado a princípio com GLP, inicialmente forneceram poderes caloríficos inferiores em torno de 3404 kcal.kg⁻¹, resultado muito abaixo do esperado que seria entre 11500 kcal.kg⁻¹ ⁽⁷⁾. Portanto para que o equipamento funcionasse de maneira mais eficiente algumas modificações foram sendo testadas até se chegar a um equipamento que fornecesse resultados satisfatórios.

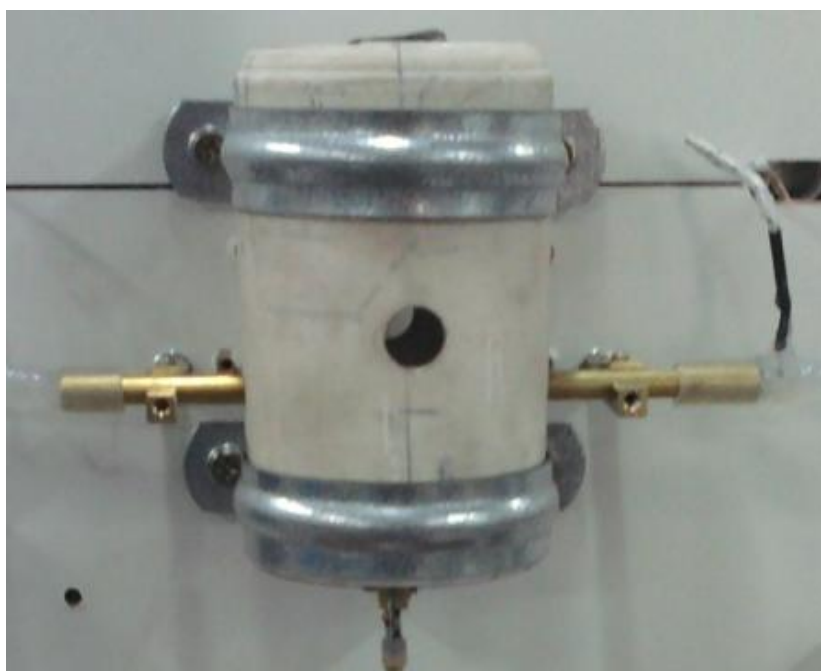


Figura 14. Foto da câmara de combustão de cerâmica

⁷ Valor obtido na Copagaz (distribuidora de GLP)

Para melhorar a absorção do calor pela água foi projetada e construída uma câmara de combustão composta por uma parede cerâmica, Figura 14. Com esta câmara foram efetuados testes com e sem uma superfície reflexiva interna, composta por alumínio, e os resultados obtidos com a câmara estão apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7. Valores de PCI obtidos após a introdução da câmara de cerâmica com superfície reflexiva

t_{total} (s)	$m_{\text{(água)}}$ (g)	$m_{\text{(gás)}}$ (g)	$\dot{m}_{\text{(água)}}$ ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\dot{m}_{\text{(gás)}}$ (g/s)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	PCI ($\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$)
300	695,2	1,05	2,3173	0,0035	13	8607

Tabela 8. Valores de PCI obtidos após a introdução da câmara de cerâmica sem superfície reflexiva

t_{total} (s)	$m_{\text{(água)}}$ (g)	$m_{\text{(gás)}}$ (g)	$\dot{m}_{\text{(água)}}$ ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\dot{m}_{\text{(gás)}}$ (g/s)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	PCI ($\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$)
300	474,56	1,07	1,5819	0,0036	11	4879

Notou-se que o isolamento e, principalmente, a superfície reflexiva, propiciaram o aumento do poder calorífico inferior calculado. Porém ainda necessitava de alguns ajustes para chegar mais próximo ao valor fornecido pela distribuidora de gás de PCI para o GLP. Devido a isto foi projetado uma segunda parede interna da câmara de combustão, composta por lã de rocha (material isolante composto por rocha vulcânica conhecida como diábase). Os resultados melhoraram com a introdução de lã de rocha, porém ainda estavam muito defasados do valor teórico. A Tabela 9 apresenta o resultado obtido com esta modificação.

Tabela 9. Valores de PCI obtidos no calorímetro melhorado com câmara de cerâmica e lã de rocha (sem superfície reflexiva)

t_{total} (s)	$m_{\text{(água)}}$ (g)	$m_{\text{(gás)}}$ (g)	$\dot{m}_{\text{(água)}}$ ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\dot{m}_{\text{(gás)}}$ ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\Delta T_{\text{médio}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	PCI ($\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$)
720	920,60	2,63	1,279	0,00365	15	5606

Para diminuir a oxidação da lã de rocha pela chama foi introduzido um revestimento de aço interno. Foi verificado através dos resultados apresentados na Tabela 10 que o aço diminui o desempenho, devido à transferência de calor da

chama para o revestimento, contudo, ele se faz necessário para a chama não oxidar a lã de rocha.

Tabela 10. Valores de PCI apresentados no calorímetro melhorado com câmara de cerâmica, lã de rocha e revestimento de aço.

T_{total} (s)	$m_{(\text{água})}$ (g)	$m_{(\text{gás})}$ (g)	$\dot{m}_{(\text{água})}$ (g.s ⁻¹)	$\dot{m}_{(\text{gás})}$ (g.s ⁻¹)	$\Delta T_{\text{médio}}$ (°C)	PCI (cal.g ⁻¹)
1500	1879,25	5,09	1,253	0,00339	12	4435

A etapa final da composição da câmara de combustão consistiu na introdução de uma superfície reflexiva, composta por alumínio. Esta modificação fez com que o calor irradiado na forma de infravermelho ficasse contido na câmara. A introdução do material reflexivo aumentou significativamente os resultados anteriores, chegando a valores próximos a 9470 cal.g⁻¹.

Com a câmara de combustão completa (Figura 15) iniciou-se as alterações no sistema de distribuição de água.

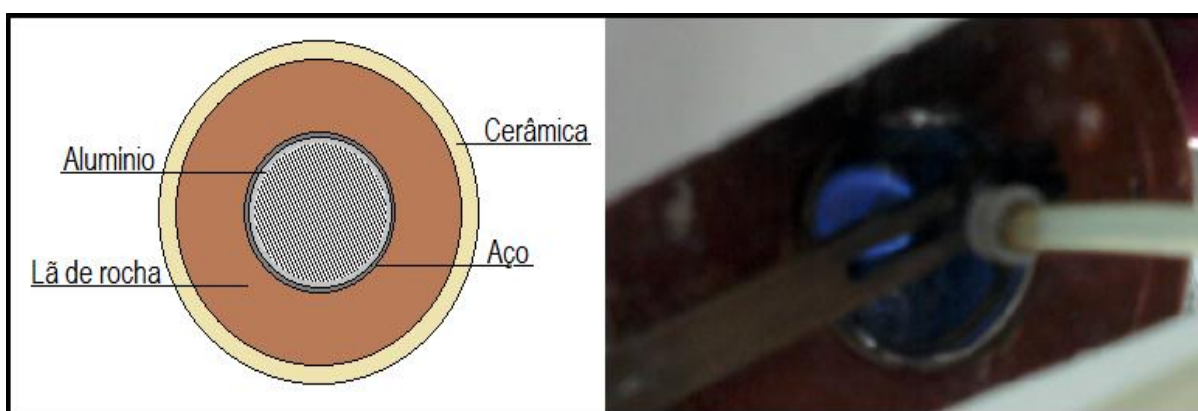


Figura 15. À direita foto da câmara completa e à esquerda esquema com a indicação dos materiais utilizados. (30 cm de altura com raio da base de 2,5 cm)

Para aumentar a área de contato da chama com a água foi proposta uma modificação no sistema onde a água entrasse pela parte superior do calorímetro, chegando a um anel distribuidor posicionado no centro da chama, Figura 16.

Quando esta nova tubulação foi inserida no projeto, verificou-se uma queda no desempenho. O novo resultado foi de 5227 cal.g⁻¹, valor muito inferior aos resultados encontrados com a tubulação inicial.

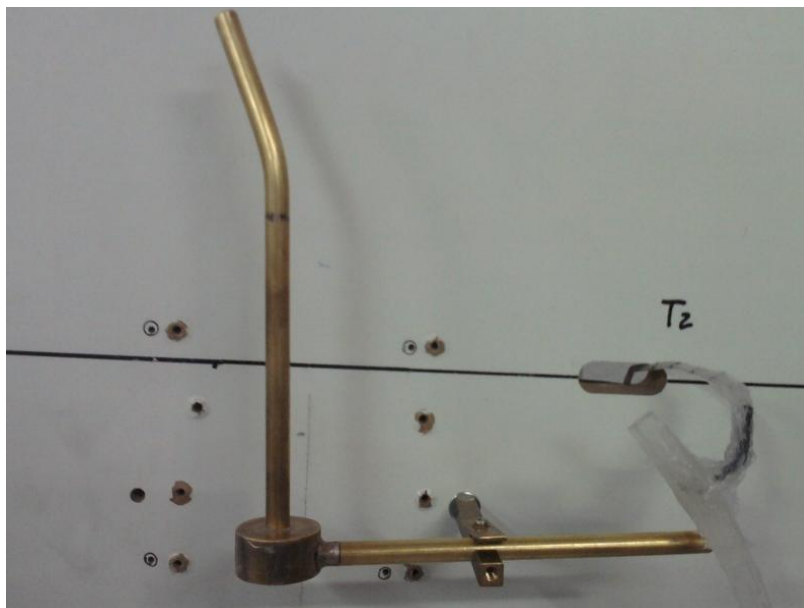


Figura 16. Foto da tubulação de água modificada.

Acredita-se que esta queda se deve ao fato de que a umidade oriunda da chama condensa nas paredes da tubulação e em seguida sofre ebulição. A condensação da água nas paredes do novo sistema foi visível, assim como a ebulição da mesma.

Também se efetuou testes utilizando tubos de parede mais fina. O resultado, apresentado na Tabela 11, mostra que o tubo de parede mais fina (0,5 mm) é ineficiente em relação ao tubo de parede mais grossa (1 mm).

Tabela 11. Valores de PCI apresentados no calorímetro melhorado com câmara de combustão e tubulação fina

Ensaio	$\dot{m}_{\text{(água)}} \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$	$\dot{m}_{\text{(gás)}} \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$	$\Delta T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	PCI (cal.g ⁻¹)
1	0,55	0,0014	16	6224
2	0,52	0,0017	18	5436
3	0,47	0,0017	24,5	6777

Verifica-se que os resultados foram inferiores para essa tubulação, pois, a parede mais fina não tinha a capacidade de conter o calor, que era perdido para o ambiente.

Devido a isto se chegou à conclusão que o melhor sistema era com a tubulação linear grossa e com câmara reflexiva Figura 17. A Tabela 12 mostra os

resultados obtidos com o sistema de água inicial (tubulação linear) e com a câmara de combustão melhorada (lã de rocha, revestimento de aço e alumínio).

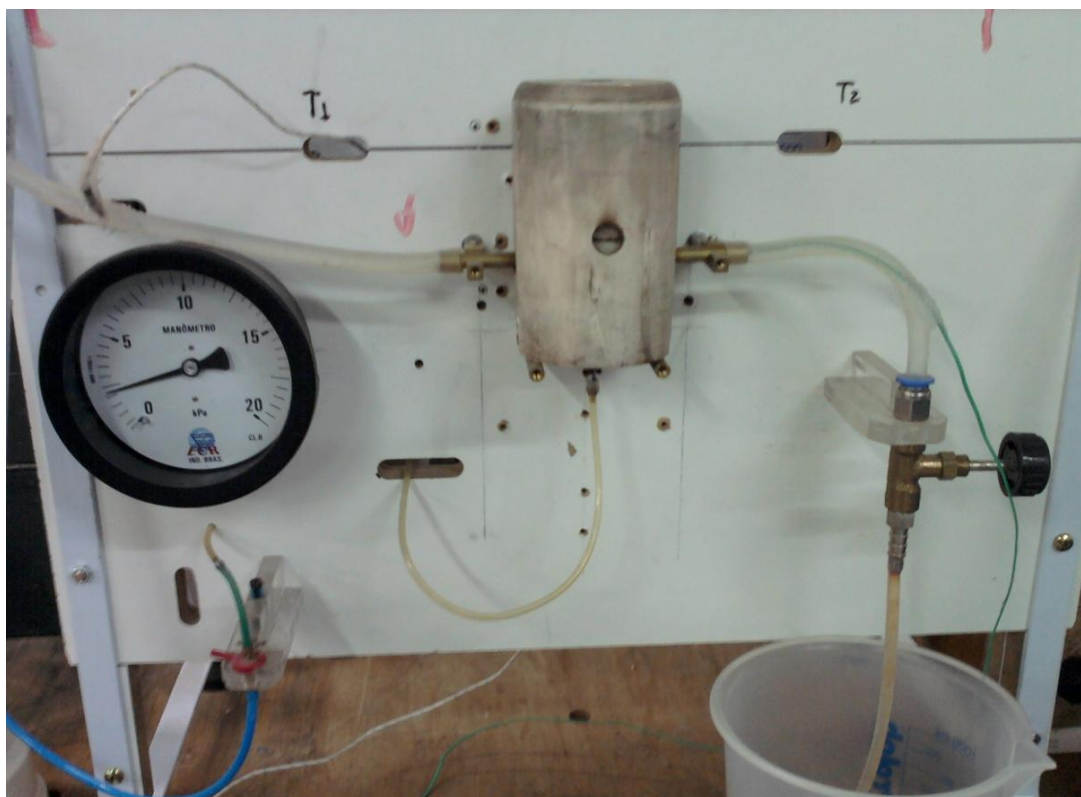


Figura 17. Foto do protótipo do equipamento que foi utilizado para as análises calorimétricas

Notou-se que é necessário um tempo inicial para que o sistema estabilize, portanto há a necessidade de um pré-aquecimento da câmara de combustão para que haja estabilização da temperatura no interior da mesma.

Tabela 12. Valores de PCI apresentados no calorímetro melhorado com câmara de combustão e tubulação grossa (1 mm).

Ensaio	$\dot{m}_{\text{(água)}} \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$	$\dot{m}_{\text{(gás)}} \text{ (g.s}^{-1}\text{)}$	$\Delta T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	PCI (cal.g ⁻¹)
1	1,444	0,004	26	10010
2	1,341	0,004	27	9051
3	1,230	0,004	28	8987
4	1,267	0,003	24	8900
5	1,156	0,003	27	10914
6	1,424	0,003	23	10400
7	1,838	0,003	17	9470
8	1,877	0,003	16	8721
9	2,317	0,003	13	8607
10	2,482	0,004	15	9308

Cada ensaio realizado com o protótipo do calorímetro pronto foi feito em dias diferentes e em triplicata, e as médias das triplicatas dispostas na Tabela 12, estes foram então utilizados para os demais cálculos de erro experimental (Apêndice B) e fator de correção.

Os valores de poder calorífico obtidos no calorímetro deram um resultado médio de $9437 \pm 243 \text{ cal.g}^{-1}$ ou $39511 \pm 1017 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Sabendo-se que o valor real do poder calorífico inferior do GLP é de 11500 cal.g^{-1} ou 48148 kJ.kg^{-1} , como fornecido pela COPAGÁS, o resultado médio obtido no calorímetro foi de 39511 kJ.kg^{-1} , e a Equação 17, obtém-se um fator de correção (FC) de 1,22 .

6.2. ANÁLISE DO BIOGÁS DE ATERRO

6.2.1. Kit de análise de biogás comercial

O kit de análise de biogás comercial (Alphakit) foi empregado devido à facilidade e rapidez de análise. O mesmo é empregado pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) para análise de biogás produzido em biodigestores. Cada ensaio foi realizado em dias diferentes e foram feitas análises de 5 amostras em cada (3 amostras coletadas e analisadas direto na fonte, e 2 coletadas em *bags* e analisadas na UTFPR). As médias dos resultados obtidos em cada ensaio a partir do kit comercial estão apresentados nas Tabelas 13 e 14 para os pontos de coleta 1 e 2 respectivamente.

Tabela 13. Quantificação de CO₂, CH₄, H₂S e NH₃ através do kit comercial para o ponto de coleta 1

Ensaio	CO ₂ *	CH ₄ *	H ₂ S**	NH ₃ **
1	52,5	47,5	<20	350
2	57,5	42,5	<20	175
3	50,0	50,0	<20	525
Média	53,3	46,7	<20	350

*Valores em %V/V

**Valores em ppmV

Tabela 14. Quantificação de CO₂, CH₄, H₂S e NH₃ através do kit comercial para o ponto de coleta 2

Ensaio	CO ₂	CH ₄	H ₂ S*	NH ₃ *
1	37,5%	62,5%	<20	175
2	37,5%	62,5%	<20	175
3	22,5%	77,5%	<20	175
Média	32,5%	67,5%	<20	175

*Valores em %V/V

**Valores em ppmV

Com os teores de metano no biogás, obtidos nos pontos 1 e 2, e utilizando a fórmula de Dulong, Equação 20, obtém-se os valores de poder calorífico para o ponto 1 igual a 5557 cal.g⁻¹ e para o ponto 2 de 8033 cal.g⁻¹, no Sistema Internacional de Unidades (SI) igual a 23266 kJ.kg⁻¹ e 33633 kJ.kg⁻¹, respectivamente.

Observa-se através das Tabelas 13 e 14 apresentadas anteriormente que há uma variação no teor de metano entre os pontos de coleta 1 (8 anos) e 2 (4 anos). Esta variação ocorre, pois em um aterro aonde os resíduos vão sendo depositados ao longo do tempo, os processos de decomposição os afetam de forma diferente, conforme a fase em que se encontram. Resíduos novos possuem maior potencial de geração de metano do que resíduos antigos que, em condições de umidade adequada, já passaram pelos processos de biodegradação (BORBA, 2006).

O aumento da concentração de amônia também pode ter contribuído para a diminuição de metano no biogás coletado no ponto 1 (mais antigo), visto que a NH₃ é reconhecida como um inibidor frequente do processo de digestão anaeróbia (STRIK *et al.*, 2006). Em 1979, Van Velsen, investigou a influência da concentração de amônia em excesso na formação de metano a partir de ácidos graxos através de dois tipos de lodos metanogênicos, e verificou que com o aumento da concentração de amônia a formação de metano foi lentamente diminuída (VAN VELSEN, 1979). Angelidaki e Ahring, 1993, também estudaram os efeitos da adição de amônia durante a digestão anaeróbia termofílica de esterco bovino e também identificaram a redução de atividade metanogênica, e apesar de se conseguir uma digestão estável do esterco, a produção de metano se manteve aproximadamente 25% mais baixa do que em reatores sem esse tipo de inibição (ANGELIDAKI e AHRING, 1993).

A determinação da quantidade de H₂S não pôde ser determinada através do kit comercial, pois a faixa de análise para este composto pelo método utilizado é de 20ppmV – 610ppmV. E o composto se encontra no biogás em teores menores que 20ppmV.

6.2.2. Calorímetro

Foram coletadas cinco amostras, em cada ponto e em dias diferentes, que foram analisadas pelo calorímetro. As médias obtidas para o ponto 1 e para o ponto 2 do aterro estão apresentadas nas Tabelas 15 e 16, respectivamente.

Tabela 15. Valores de poder calorífico inferior do biogás produzido em aterro sanitário no ponto 1 obtidos pelo calorímetro

Amostras	$\dot{m}_{(água)} (g.s^{-1})$	$\dot{m}_{(gás)} (g.s^{-1})$	$\Delta T (°C)$	PCI_{médio} (cal.g⁻¹)
Amostra 1	0,8815	0,003	9	2416
Amostra 2	0,8487	0,003	9	2546
Amostra 3	1,1329	0,003	6	2190
Amostra 4	1,0700	0,003	7	2385
Amostra 5	0,9080	0,003	9	2007
			Média	2308

Tabela 16. Valores de poder calorífico inferior do biogás produzido em aterro sanitário no ponto 2 obtidos pelo calorímetro

Amostra	$\dot{m}_{(água)} (g.s^{-1})$	$\dot{m}_{(gás)} (g.s^{-1})$	$\Delta T (°C)$	PCI_{médio} (cal.g⁻¹)
Amostra 1	0,9809	0,003	12	3882
Amostra 2	1,1070	0,003	12	4189
Amostra 3	1,3451	0,003	12	4575
Amostra 4	1,0283	0,003	12	4724
Amostra 5	1,3298	0,003	13	4975
			Média	4469

A partir dos valores de PCI encontrados para o biogás bruto na parte intermediária e na parte mais nova nota-se que a produção de metano é mais elevada na região em que o RSU está confinado há menos tempo. O que já era esperado visto que a tendência é a de que na medida em que os resíduos sólidos urbanos vão sendo degradados a produção de metano se eleva, porém após um

período ocorre a diminuição da matéria orgânica e conseqüentemente o teor de metano diminui, assim como o poder calorífico do biogás.

Aplicando o fator de correção (1,22) no valor médio obtido, obtém-se um resultado de 2816 cal.g⁻¹ para o ponto 1 e de 5452 cal.g⁻¹ para o ponto 2, no SI, de 11790 kJ.kg⁻¹ e 22826 kJ.kg⁻¹, respectivamente.

Comparando os resultados de poder calorífico empírico (obtido pela fórmula de Dulong e o kit comercial) e experimental (obtido no calorímetro) para o biogás de aterro, Tabela 17, nota-se que os valores encontram-se distintos, isto provavelmente se deve ao fato de que o método utilizado, o kit comercial, para determinar o poder calorífico empírico, não considera outros gases, como o nitrogênio (N₂), que pode estar presente no biogás de aterro em até 25% (v/v) (ABREU *et al.*; CAMPANI *et al.*, 2009). A diferença entre as porcentagens de metano obtidas pelo método comercial e pelo método experimental demonstra que é muito provável a presença de N₂ no biogás coletado.

A presença do mesmo deve estar muito provavelmente, relacionada à entrada de ar para o interior da massa de lixo, pois o ar atmosférico permeia pelo sistema de cobertura uma vez que a permeabilidade das argilas (em geral não saturadas) aos gases é elevada (MACIEL, 2003). Além da percolação de nitrogênio (presente no ar atmosférico em cerca de 80%), pode ocorrer o ingresso de O₂ tanto na forma dissolvida, por meio de águas pluviais que infiltram pelas camadas argilosas, quanto na forma gasosa devido ao aumento da pressão atmosférica local. Este oxigênio percolado pode promover a oxidação da amônia, presente no fluxo de gás (Tabelas 13 e 14) a N₂, forma mais estável, o que aumentaria ainda mais a presença deste gás no biogás produzido.

Tabela 17. Valores do poder calorífico empírico e experimental do biogás coletado nos pontos 1 e 2

Pontos de coleta	1 (8 anos)	2 (4 anos)
Poder Calorífico Empírico	5557 kcal.kg ⁻¹	8033 kcal.kg ⁻¹
Poder Calorífico Experimental	2816 ± 95 kcal.kg ⁻¹	5452 ± 194 kcal.kg ⁻¹

Levando em consideração que há a presença de nitrogênio no biogás de aterro, e as diferenças entre o poder calorífico empírico e experimental, acredita-se que o teor de nitrogênio no fluxo de biogás varia de 20 – 25%, Tabela 18, estando

na faixa normalmente encontrada para biogás de aterro (SGC, 2012) e próximo a teores encontrados CAMPANI *et al.* (2009).

Tabela 18. Teores de metano obtido pelo método experimental e empírico e teor calculado de nitrogênio.

Pontos de coleta	Poder Calorífico Inferior Experimental	Teor de metano a partir do PCI experimental	Teor de metano obtido pelo Kit comercial	Teor provável de Nitrogênio
1 (8 anos)	2816 kcal.kg ⁻¹	23,7%	46,7%	23,0%
2 (4 anos)	5452 kcal.kg ⁻¹	45,8%	67,5%	21,7%

Para as análises de purificação serão levadas em consideração apenas o teor de metano obtido pelo método experimental, ou seja, através do calorímetro, pois o kit comercial não considera a presença de nitrogênio e não fornece o valor real de metano presente na amostra.

6.3. PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

A purificação ocorreu em duas etapas distintas. Inicialmente as colunas de acetato de chumbo (Figura 18-A) e as de hidróxido de sódio (Figura 18-B) foram utilizadas individualmente na purificação de biogás de aterro, para a verificação da saturação das colunas, a coluna de acetato utilizando o papel indicador e a coluna de hidróxido de sódio utilizando a fenolftaleína.

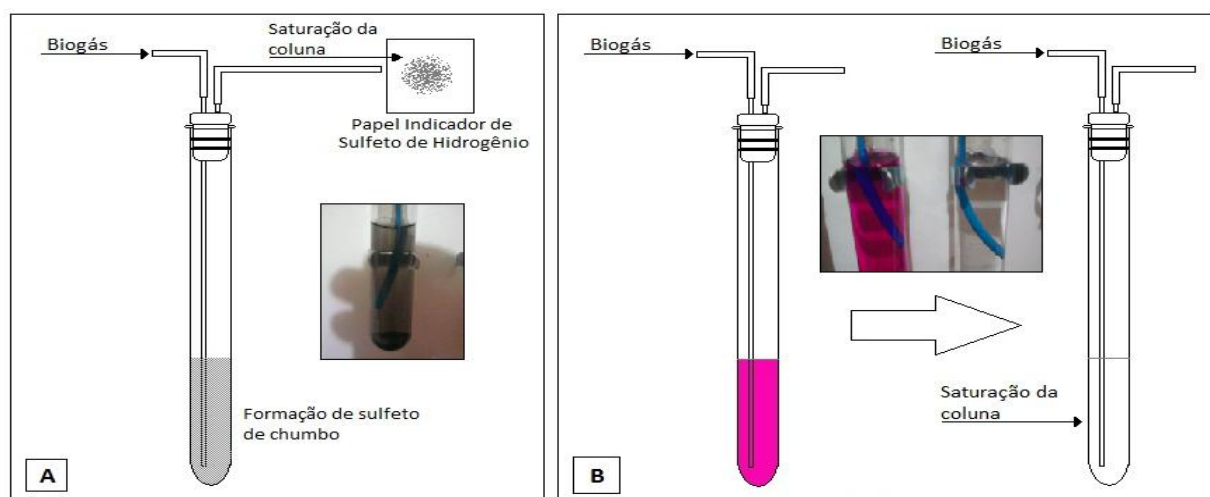


Figura 18. Esquema utilizado para verificação do tempo de saturação das colunas. (A) Acetato de Chumbo; (B) Hidróxido de sódio.

As concentrações e os volumes de solução aplicados em cada ensaio de saturação das colunas de acetato de chumbo e hidróxido de sódio são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Volume e concentrações aplicadas nas colunas de purificação para determinação do tempo de saturação.

Biogás	Volume de solução usado nas colunas de $[Pb(C_2H_3O_2)_2]$ e NaOH	Colunas/ Ensaio $Pb(C_2H_3O_2)_2$	Concentração de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ empregado na coluna	Colunas/ Ensaio NaOH	Concentração de NaOH empregada na coluna
Ponto 1	35 mL	1A	0,5%	1H	1%
	35 mL	2A	1%	2H	2%
	35 mL	3A	2%	3H	3%
Ponto 2	35 mL	4A	0,5%	4H	1%
	35 mL	5A	1%	5H	2%
	35 mL	6A	2%	6H	3%

A = acetato de chumbo

H = hidróxido de sódio

As colunas de acetato de chumbo e hidróxido de sódio, utilizadas separadamente, demonstraram bastante eficiência na remoção do sulfeto de hidrogênio, também conhecido como gás sulfídrico (H_2S), que antes da saturação das colunas não foi detectado pelo papel indicador. Já para a remoção de amônia as colunas não foram eficientes sendo encontradas concentrações muito próximas às determinadas antes da purificação.

6.3.1. Saturação das colunas de acetato de chumbo

Apesar da concentração de H_2S no biogás bruto ser inferior à sensibilidade do método de análise utilizado (kit comercial), a formação de precipitado escuro na coluna de acetato de chumbo, evidencia a presença e remoção do mesmo do biogás.

A Figura 19 apresenta os tempos de saturação para o acetato de chumbo. As colunas de acetato de chumbo não saturaram com a mesma proporcionalidade de tempo nos dois pontos. Através da Figura 19, nota-se que no ponto 2 do aterro (4 anos de RSU confinado) o aumento no tempo de saturação foi maior, com o

aumento da concentração de acetato de chumbo, que no ponto 1. Isso se deve ao fato de que a concentração de H_2S presente na amostra de biogás no local em que o RSU está confinado a mais tempo (ponto 1) é muito maior que no biogás produzido no ponto 2 (confinado a menos tempo), o que faz com que a saturação das colunas ocorra de maneira mais acentuada.

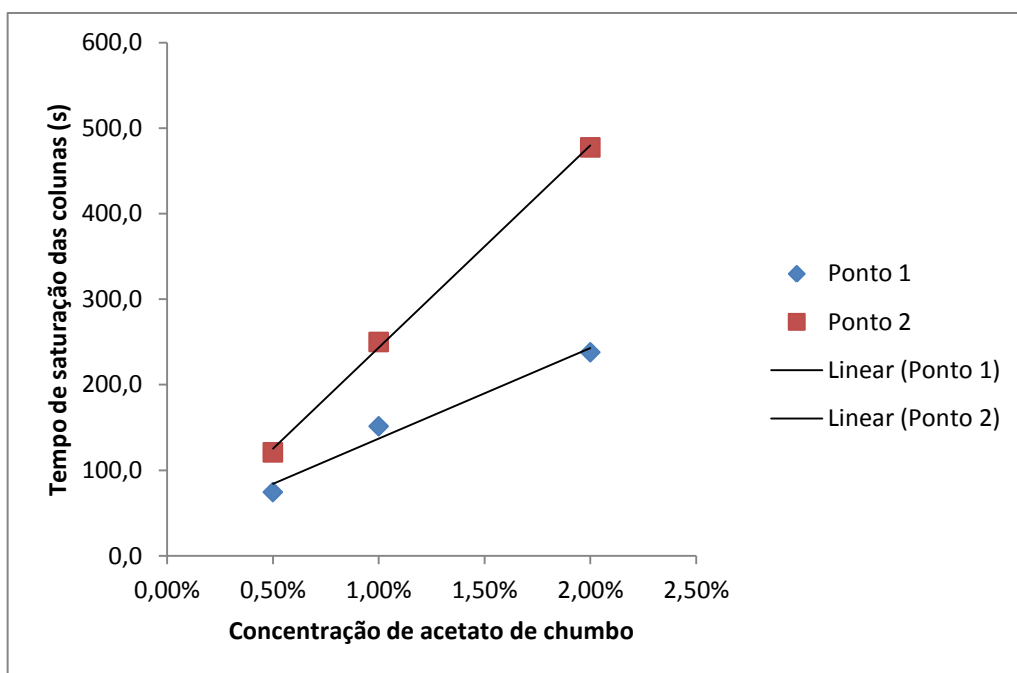
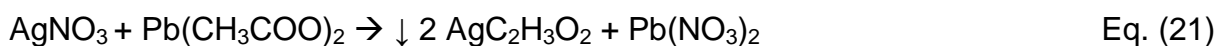


Figura 19. Tempo de saturação das colunas de purificação com $Pb(CH_3COO)_2$ em diferentes concentrações aplicadas, para o ponto 1 e ponto 2 do aterro sanitário

Após a utilização das soluções de acetato de chumbo nas colunas de purificação, foi feito um ensaio de confirmação de saturação das mesmas. A solução de $Pb(CH_3COO)_2$ foi filtrada e ao sobrenadante (fase líquida) foi adicionado uma solução de 0,1 mol/L de nitrato de prata. Esta por sua vez forma um precipitado branco (acetato de prata) na presença de acetato de chumbo (Eq. 21).



Através deste ensaio pôde-se confirmar que todas as soluções de acetato de chumbo estavam saturadas ao final dos ensaios, ou seja, todo o acetato presente na solução foi consumido pelo gás sulfídrico presente no biogás.

Sabendo a concentração das soluções de acetato de chumbo, a vazão de biogás purificado (pontos 1 e 2) bem como os tempos de saturação (Apêndice C), os teores de H_2S de biogás para os pontos 1 e 2 foram calculados (Tabela 20).

Tabela 20. Teores de H₂S encontrados no biogás no ponto 1 e no ponto 2

Local onde o biogás foi produzido	Colunas	Teor de H ₂ S no biogás bruto (ppm) de acordo com o que foi absorvido pelas colunas	Média do teor de H ₂ S encontrado no biogás
Ponto 1 (8 anos)	1A	2,96	3,21 ppm
	2A	2,91	
	3A	3,76	
	4A	1,92	
Ponto 2 (4 anos)	5A	1,85	1,91 ppm
	6A	1,97	

*dados detalhados Apêndice C

Através da Tabela 20, podemos confirmar que os teores de H₂S no biogás de aterro se encontram abaixo de 20 ppmV, como anteriormente citado. Nota-se que a produção do mesmo na parte mais antiga (ponto 1) do aterro é maior do que na parte mais nova (ponto 2) o que já era esperado, devido a diferença no tempo de decomposição dos RSU. Entretanto os valores encontrados para o gás sulfídrico podem ser um pouco maiores no biogás de aterro, pois parte do H₂S pode ter sido absorvido pela água presente na solução.

Visto que a concentração do H₂S no biogás de aterro é relativamente baixa, (abaixo de 20 ppmV) não há necessidade de utilização de outro método mais eficiente de remoção, pois a princípio as colunas de acetato de chumbo e hidróxido de sódio são suficientes para a remoção das baixas quantidades do ácido sulfídrico.

6.3.2. Saturação das colunas de hidróxido de sódio

Através da Figura 20 verifica-se que os tempos de saturação das colunas de hidróxido de sódio apresentaram-se bastante lineares, e que no ponto 1 (8 anos), onde o teor de metano é menor e os teores de H₂S e CO₂ maiores, o tempo de saturação foi proporcionalmente menor para as três concentrações aplicadas.

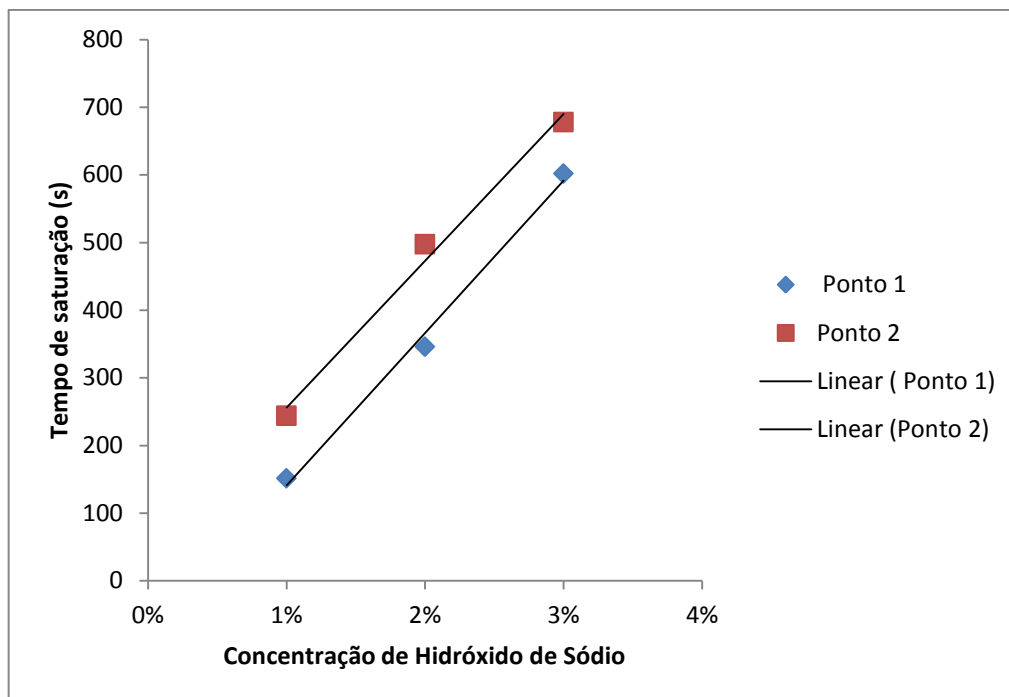


Figura 20. Tempo de saturação das colunas de purificação com NaOH em diferentes concentrações aplicadas, para os pontos 1 e ponto 2 do aterro sanitário

Para certificar-se que as colunas de hidróxido de sódio realmente foram saturadas, bem como determinar a quantidade de CO_2 e H_2S absorvidos pelas colunas de NaOH durante o período de análise, foram realizados ensaios de alcalinidade (Anexo B).

Através dos resultados da titulação (Apêndice C) calculou-se as quantidades de CO_2 e H_2S , em mol e em miligrama, que foram absorvidos pelas colunas de hidróxido de sódio.

Tabela 21. Quantidade de CO_2 e H_2S absorvidas pelas colunas de NaOH

Coluna/ Ensaio	Mols de CO_2 absorvidos por NaOH	Massa de CO_2 absorvida pelo NaOH	Mols de H_2S absorvidos por NaOH	Massa de H_2S absorvida pelo NaOH	
Ponto 1	1H	0,003900575 mol	171,663 mg	0,000474425 mol	16,169 mg
	2H	0,007638400 mol	336,163 mg	0,001111600 mol	37,885 mg
	3H	0,011007325 mol	484,428 mg	0,002117675 mol	72,173 mg
Ponto 2	4H	0,004041625 mol	177, 870 mg	0,000333375 mol	11, 362 mg
	5H	0,007698075 mol	338,789 mg	0,001051925 mol	35,851 mg
	6H	0,01142950 mol	490, 397 mg	0,001982050 mol	67,551 mg

Através da Tabela 21, nota-se a proporcionalidade entre a concentração de NaOH e a quantidade de CO_2 e H_2S absorvidas, ou seja, quanto maior a

concentração de NaOH maior é a quantidade de CO_2 e H_2S absorvidos pela coluna. É possível notar também que as colunas utilizadas para purificar o biogás no ponto 1 (biogás mais antigo) absorveram mais gás sulfídrico que as colunas utilizadas no ponto 2. Isto ocorre devido à presença maior deste composto no biogás mais antigo que também pôde ser comprovado através dos ensaios com acetato de chumbo.

6.3.3. Purificação do biogás através do sistema colunas

Após as análises de saturação, onde se pôde comprovar que os elementos como H_2S e CO_2 foram absorvidos, deu-se início à purificação do biogás com o sistema completo. Para isso utilizou-se apenas a maior concentração de cada solução, NaOH 3% e $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2%, mais as colunas de sílica gel (duas colunas) e carvão ativo (Figura 21). Foram utilizadas duas colunas seguidas de sílica gel para diminuir ao máximo a umidade e evitar a saturação do carvão ativo. O carvão ativo foi responsável pela finalização/polimento do processo de tratamento em que um biogás com maior teor de metano foi obtido. As concentrações mais elevadas de solução de acetato de chumbo e de hidróxido de sódio foram utilizadas para evitar a saturação das colunas antes que os ensaios terminassem. Foram feitas a purificação do biogás nos dois pontos do aterro (1 e 2) que foram previamente utilizados.

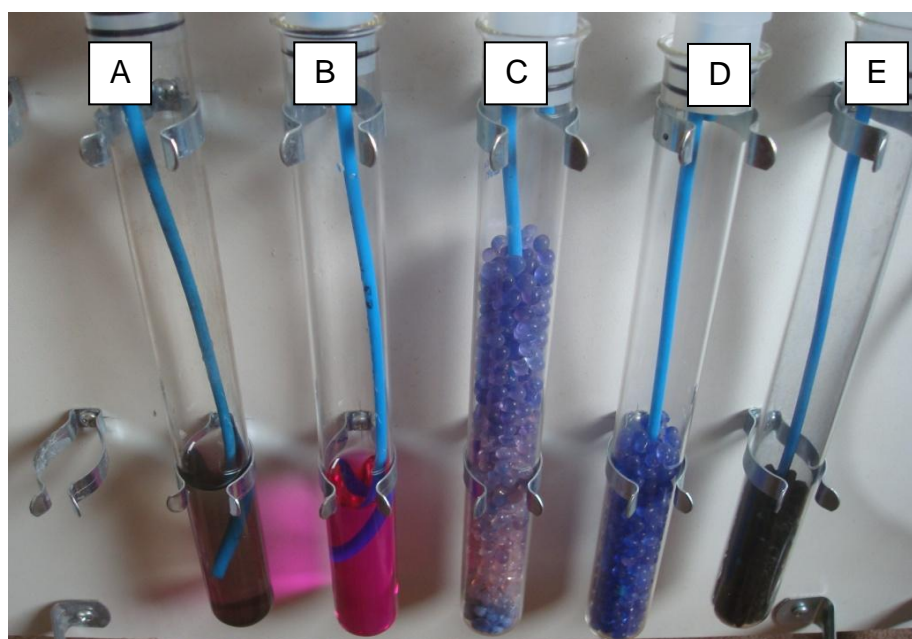


Figura 21. Foto do sistema de purificação com os recheios empregados no tratamento de biogás de aterro. (A) Acetato de chumbo 2%; (B) Hidróxido de sódio 3%; (C) e (D) Sílica Gel; e (E) carvão ativo.

Após a purificação pelo sistema completo, foram feitas análises calorimétricas do biogás purificado e os resultados expressos nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22. Valores de poder calorífico inferior do biogás purificado no ponto 1 do aterro obtidos no calorímetro

Amostra	$\dot{m}_{(água)} (g.s^{-1})$	$\dot{m}_{(gás)} (g.s^{-1})$	$\Delta T (°C)$	PCI (cal.g⁻¹)
Amostra 1	1,3286	0,003	14	5175
Amostra 2	1,4711	0,003	15	5502
Amostra 3	1,5797	0,004	15	5312
Amostra 4	1,3107	0,004	16	5243
Amostra 5	1,3730	0,003	15	5167
			Média	5280

Tabela 23. Valores de poder calorífico inferior do biogás purificado no ponto 2 do aterro obtidos no calorímetro

Amostra	$\dot{m}_{(água)} (g.s^{-1})$	$\dot{m}_{(gás)} (g.s^{-1})$	$\Delta T (°C)$	PCI (cal.g⁻¹)
Amostra 1	1,2874	0,003	16	6932
Amostra 2	1,2812	0,003	16	7013
Amostra 3	1,2826	0,003	16	6966
Amostra 4	1,2553	0,003	17	7067
Amostra 5	1,2991	0,003	17	7573
			Média	7110

Aplicando o fator de correção do equipamento (1,22) e transformando para o SI temos que os valores de poder calorífico do biogás purificado para os pontos 1 e 2 são de 26969 kJ.kg⁻¹ e de 36316 kJ.kg⁻¹, respectivamente. Através destes resultados verifica-se que a quantidade de metano ainda continua sendo maior no ponto 2 do aterro e que o poder calorífico inferior do biogás melhorou significativamente através da purificação nos dois pontos.

A utilização da coluna de hidróxido de sódio mostrou-se bastante eficiente, diminuindo significativamente o teor de CO₂ no biogás tratado, como mostram os resultados apresentados pela análise experimental, Tabela 24.

Tabela 24. PCIs e teores de metano obtidos antes e depois da purificação do biogás de aterro nos pontos 1 e 2.

	Biogás Bruto (kcal.kg⁻¹)	Teor de Metano Biogás bruto	Biogás Purificado (kcal.kg⁻¹)	Teor de metano biogás purificado
Ponto 1	2816 ± 95	23,7%	6442 ± 61	54,1%
Ponto 2	5452 ± 194	45,8%	8674 ± 118	72,9%

A purificação para o ponto 1 aumentou em 145% do teor de metano em relação ao teor inicial do biogás bruto, enquanto que para o ponto 2 houve um aumento de 59,1% de metano. A diferença na eficiência de remoção para os pontos 1 e 2, demonstra que quanto pior a qualidade do biogás, ou seja maior o teor de elementos que se quer remover, mais eficiente será o processo utilizado, visto que quanto maior é a quantidade a ser removida provavelmente maior será o contato destes elementos com os compostos absorventes das colunas de purificação. Entretanto apesar de aumentar significativamente os teores de metano no biogás de pior qualidade, as colunas de purificação saturam-se mais rapidamente o que vai exigir a troca das colunas com maior frequência.

6.4. ESTIMATIVAS DE PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA A PARTIR DO BIOGÁS DE ATERRO

Os valores de PCI e os teores de metano utilizados nos cálculos para estimar a produção de energia elétrica, foram obtido através das médias dos resultados obtidos no ponto 1 e no ponto 2 do aterro, para que representasse melhor os valores reais encontrados no aterro.

A utilização de microturbinas para geração de energia normalmente ocorre em projetos de pequeno porte com menos de 1MW de potência, utilizada para atender a demanda do próprio aterro ou locais próximos. É uma alternativa interessante quando a vazão de gás é pequena e os motores de combustão interna ou turbinas a gás de grande porte são inadequados. O uso de biogás com baixos teores de metano se mostra adequado para este tipo de equipamento visto que funcionam adequadamente com teores menores que 35% (ENSINAS, 2003).

Com uma relativa baixa produção de biogás ($570\text{m}^3.\text{h}^{-1}$), e com cerca de 35% de metano, a geração de energia por microturbinas é a melhor opção. Portanto para a produção de energia elétrica com o biogás do aterro da Caximba foi aplicada a eficiência de geração de eletricidade de uma microturbina, que varia de 30 - 38% (SALES *et al.*, 2005). Após a diminuição considerável da produção de biogás, o que provavelmente irá ocorrer devido ao fechamento do aterro, o sistema de microturbinas pode ser transferido para outro local sem grandes dificuldades, pois possuem um tamanho relativamente pequeno se comparado com os demais grupo geradores.

Para a estimativa de produção de energia elétrica com o biogás de aterro bruto e purificado, foram utilizados os dados da Tabela 25.

Tabela 25. Valores utilizados para determinar a produção de energia elétrica através do biogás bruto e do purificado.

Parâmetros	Cenário I – Biogás Bruto	Cenário II – Biogás Purificado
Vazão de biogás (SILVA <i>et al.</i> , 2008)	$565,6 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$	$565,6 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$
Teor de metano (calculado a partir do PCI_{exp})	34,7%	63,5%
PCI	$4129 \text{ kcal.kg}^{-1}$	$7556 \text{ kcal.kg}^{-1}$
	$2960 \text{ kcal.N}^{-1}\text{m}^{-3}$	$5416 \text{ kcal.N}^{-1}\text{m}^{-3}$
	17287 kJ.kg^{-1}	31635 kJ.kg^{-1}
Capacidade de captação do biogás*	70%	70%
Potência (por hora)	$1.171.864 \text{ kcal.h}^{-1}$	$2.144.194 \text{ kcal.h}^{-1}$
	1.363 kWh	2.494 kWh
Eficiência microturbina	35%	35%
Potência gerada (ano) (360 dias)	4121 MW	7543 MW
Potência gerada (hora)	477 kWh	873 kWh

*A capacidade de captação do gás é de 50% para lixão, 60% para aterro controlado e 70% para aterro sanitário. – (CEPEA, 2004)

Nota-se através da Tabela 25, que a produção de energia com o biogás purificado por hora (873 kW) quase dobrou em relação a produção com o biogás sem a purificação (477 kW).

Sabendo-se que os custos para a implantação do uso de biogás tanto bruto quanto purificado são os mesmos (considerados R\$ X,00), exceto os custos do tratamento, a potência gerada só foi calculada para saber se os custos de purificação podem ser pagos, e em quanto tempo. Na determinação dos custos

envolvidos na purificação foram levados em conta os materiais utilizados nas colunas, suficientes para um ano, o equipamento necessário para a purificação, no caso um compressor e o sistema de purificação e também a necessidade de 4 funcionários extras para realizarem a manutenção. Desta forma os custos da purificação ficaram de acordo com a Tabela 26.

Tabela 26. Custos da purificação (1 ano) de 395,92 m³/h de biogás captado

Materiais	Quantidade	Custo (1º ano)	Custos (demais anos)
NaOH	32,5 t	R\$ 500.000,00	R\$ 500.000,00
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	2,4 t	R\$ 70.000,00	R\$ 70.000,00
Carvão ativo	500 kg	R\$11.600,00	R\$11.600,00
Sílica gel	500 kg	R\$ 8.500,00	R\$ 8.500,00
Equipamento (colunas e compressor)	1	R\$ 100.000,00	-
Operários	4	R\$ 96.000,00	R\$ 96.000,00
Total de custos de purificação por ano		R\$ 786.100,00	R\$ 686.100,00

Os custos da purificação também consideram os gastos nos demais anos com a operação e a compra de novos reagentes e materiais. Portanto anualmente os custos operacionais da purificação serão descontados do faturamento anual gerado pela venda de energia produzida.

Para estimar o faturamento de cada capacidade estudada, foi considerado a venda da energia elétrica pelo valor atual de mercado, cerca de R\$ 250,00 por MWh (FACCHINI, 2013). Considerando estes valores, obtém-se um faturamento anual de R\$ 1.020.500,00 para o biogás bruto e de R\$ 1.861.500,00 para o biogás purificado.

Tabela 27. Custos e faturamentos do uso do biogás bruto e do purificado

	Biogás Bruto	Biogás purificado
Custo produção de energia (1º ano de instalação)	R\$ X,00*	R\$ X,00* + R\$ 786.100,00
Custos produção de energia (demais anos)	R\$ Y,00**	R\$ Y,00** + R\$ 686.100,00
Faturamento com a venda de energia (ao ano)	R\$ 1.030.250,00	R\$ 1.885.750,00

*Referente aos custo de implantação e operação

**Referentes aos custos de manutenção e operação

Com base nos dados da Tabela 27, verifica-se que o faturamento do uso do biogás purificado consegue pagar os custos referentes ao tratamento do gás. E através da Tabela 28, observa-se que o faturamento do uso do biogás purificado supera o faturamento do uso do biogás bruto, o que demonstra que o sistema de purificação empregado foi eficiente para gerar um gás de maior poder calorífico e conseqüentemente com maior poder de geração de energia elétrica. Portanto a purificação do biogás se mostra bastante interessante para a aplicação em aterros, pois a purificação é capaz de elevar o potencial energético do biogás a um nível em que a mesma se compensa, pelo aumento de produção de energia e conseqüente aumento de receita.

Tabela 28. Faturamento e custos do uso do biogás bruto e do purificado para a geração de energia elétrica.

	Ano	Adição anual	Custos anuais	Faturamento anual
Biogás bruto	1º ano	+ R\$ 1.030.250,00	-R\$ X,00	R\$ 1.030.250,00 -R\$ X,00
	Demais anos	+ R\$ 1.030.250,00	-R\$ Y,00	R\$ 1.030.250,00 -R\$ X,00 -R\$ Y,00
Biogás purificado	1º ano	+ R\$ 1.885.750,00	-R\$ X,00 - R\$ 786.100,00	R\$1.099.650,00 -R\$ X,00
	Demais anos	+ R\$ 1.885.750,00	-R\$ Y,00 - R\$ 686.100,00	R\$ 1.199.650,00 -R\$ X,00 -R\$ Y,00

As estimativas feitas neste trabalho de dissertação não devem ser tomadas como a viabilidade econômica do processo, pois não leva em conta os custos e tarifas referente ao grupo gerador e a implantação do sistema de produção de eletricidade. É apenas uma estimativa simplificada para demonstrar que se a instalação do sistema de geração de energia for viável para as condições encontradas no aterro, a implantação do sistema de purificação é uma opção interessante.

7. CONCLUSÃO

O presente trabalho iniciou-se através do desenvolvimento e otimização de um equipamento em condições técnicas para analisar o poder calorífico inferior de um gás combustível, o calorímetro. Através dos resultados obtidos tanto para GLP quanto para o biogás, pode-se afirmar que as análises realizadas no calorímetro deram resultados consistentes e de acordo com o valor real fornecido pela distribuidora. Apresentando um fator de correção de 1,22. A utilização do calorímetro foi de extrema importância para avaliar o processo de purificação, pois na falta de um método simples e de fácil aplicação, o equipamento construído forneceu informações importantes em relação ao processo de purificação estudado.

A utilização do kit comercial como parâmetro para avaliar a confiabilidade nos resultados obtidos no calorímetro foi importante para chegar-se aos resultados finais. Apesar de não demonstrar os reais teores de CH₄ e CO₂, os resultados obtidos através do kit comercial puderam ser relacionados aos resultados das análises calorimétricas para determinar a existência de uma concentração relativamente alta de nitrogênio no biogás de aterro, entre 20-25%, teores já encontrados por Campani *et al* (2009).

Os estudos feitos no biogás produzido em dois pontos do aterro foram importantes para se confirmar as reais diferenças de fases em que o biogás é produzido, e a grande variação de concentrações dos elementos que normalmente compõe um biogás de aterro. A qualidade do biogás produzido pela decomposição de resíduos confinada há menos tempo é muito elevada em comparação com os resíduos enclausurados há mais tempo. Isso ocorre devido aos diferentes estágios de degradação de matéria orgânica em que se encontram os resíduos do aterro. É esta diferença na formação do biogás o principal responsável pela grande variação nos teores de metano encontrados e conseqüentemente de poder calorífico, sendo que no ponto 1 (RSU enclausurados a 8 anos) o PCI encontrado foi de aproximadamente 2816 kcal.kg⁻¹ enquanto que para o ponto do aterro com RSU mais novo, ponto 2 (resíduos enclausurados a 4 anos) o poder calorífico chegou a 5452 kcal.kg⁻¹, uma diferença de 93,6%.

A purificação evidenciou bons resultados, aumentando em 145% o teor de metano do biogás no ponto 1 em relação ao teor inicial e em 59% no ponto 2. Foi

possível verificar que o tratamento do biogás ocorreu com eficiências diferentes dependendo da qualidade inicial do biogás, ou seja, a purificação foi melhor para o biogás com pior qualidade (com cerca de 23,7% de metano inicial). O emprego do hidróxido de sódio na purificação mostrou-se bastante promissor, pois pode remover tanto o gás sulfídrico quanto o dióxido de carbono. A utilização de indicadores de saturação também se mostra ser bastante útil em processos de purificação, pois permite identificar visualmente quando uma solução ou material necessita ser trocado ou regenerado, o que facilitaria a manutenção do sistema de purificação.

Acredita-se que o equipamento construído para a determinação de PCI de gases pode ser de grande ajuda na avaliação de gases combustíveis, como o biogás, e pode auxiliar em novos estudos referentes à viabilização do uso de gases combustíveis obtidos de formas alternativas, como os provenientes de matérias-primas residuais. O processo de purificação demonstrou ser eficiente no tratamento de biogás de aterro, e que pode ser empregado em locais com baixas vazões de gás, pois com a venda da energia produzida poder-se-ia gerar uma receita suficiente para arcar com os custos do sistema de purificação.

O potencial energético do biogás de aterro, que atualmente está sendo desperdiçado, pode ser empregado na produção de energia elétrica para gerar receita através da venda, ou apenas para suprir as necessidades que existem em um aterro, como o fornecimento de energia elétrica para os motores de aeração do tratamento de chorume.

O presente trabalho demonstrou resultados que podem auxiliar outros estudos relacionados à efetiva utilização de fontes alternativas para a produção de energia. Gerando dados e conhecimentos que podem ser utilizados para diminuir os entraves tecnológicos existentes na utilização de fontes alternativas de energia, como o biogás proveniente de aterros sanitários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **Norma Brasileira NBR 10004:2004. Resíduos Sólidos.** Rio de Janeiro, RJ: ABNT. 10004:2004 2004.

ABREU, F. C. D. et al. **Biogás de aterro para geração de eletricidade e iluminação.** São Paulo, SP: CENBIO/IEE/USP.

ALVES, I. R. D. F. S. **Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos.** 2008. 118 (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

AMIGUN, B.; VON BLOTTNITZ, H. Capacity-cost and location-cost analyses for biogas plants in Africa. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 1, p. 63-73, 11// 2010. ISSN 0921-3449.

ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. **Applied Microbiology and Biotechnology**, p. 4, 1993.

ANGELIS, A. de. Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113–114, n. 0, p. 37-42, 2/22/ 2012. ISSN 0926-3373.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Porto Alegre, RS: Bookman, 2001. ISBN 0-7167-3596-2.

AUDIBERT, J. L. **Avaliação qualitativa e quantitativa do biogás do aterro controlado de Londrina.** 2011. 186 (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento). Centro de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR.

BB; IICA. **Reciclagem.** Brasília: 2010.

BEGGEL, F. et al. A novel gas purification system for biologically produced gases. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, Supplement 1, n. 0, p. S43-S50, 12// 2010. ISSN 0959-6526.

BELGIORNO, V. et al. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v. 23, n. 1, p. 1-15, // 2003. ISSN 0956-053X.

BORBA, S. M. **Análises de modelos de geração de gases em aterros sanitários: estudos de caso Rio de Janeiro.** 2006. (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

BP. **BP statistical review of world energy.** London, UK: BP: 48 p. 2012.

_____. **BP Energy outlook 2030.** London, UK: BP: 86 p. 2013.

BRASIL. **Plano decenal de expansão de energia 2020**. Ministério de Minas e Energia e Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE. 2011.

_____. **Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010)**. Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara: 73 p. 2012.

BRASIL; EPE. **Balço energético Nacional 2012 - Ano base 2011: Resultados Preliminares**. Rio de Janeiro, RJ: Empresa de Pesquisa Energética: 51 p. 2012.

BRASIL/TCU. **Monitoramento no Programa Resíduos Sólidos Urbanos**. Tribunal de Contas da União. Brasília, BR, p.83. 2011

BRITO FILHO, L. F. **Estudo de gases em aterros de resíduos sólidos urbanos**. 2005. 222 (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

CAMPANI, D. B.; SCHNEIDER, P. S.; XAVIER, F. M. **Determinação do poder calorífico do biogás gerado em aterros sanitários**. In: III Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos de AIDIS 2009.

CARAMORI, V. et al. **Laboratório de Hidráulica: aula prática - medidas e erros**. Maceió, AL: Universidade Federal de Alagoas 2008.

CARVALHO, L. S. D. et al. **Estudo da tecnologia de separação do CO₂ de gases industriais por absorção com monoetanolamina - MEA**. 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Campinas 2007.

CENBIO. **Estado da Arte da Gaseificação: Comparação entre tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formação de recursos humanos na Região Norte.**: 108 p. 2002.

CEPEA. **Estudo do potencial de geração de energia renovável proveniente dos "aterros sanitários" nas regiões metropolitanas e grandes cidades do Brasil**. São Paulo: CETESB 2004.

CHACÓN-SANHUEZA, A. E.; FONTANETTI, A. R. Novos processos de reciclagem de chumbo. **Revista Matéria**, v. 11, n. 2, p. 8, 2006. ISSN 1517-7076.

COHCE, M. K.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 18, p. 8466-8474, 2011. ISSN 0960-8524.

CONFEDERAÇÃO_NACIONAL_DA_INDÚSTRIA. **Matriz Energética: cenários, oportunidades e desafios CNI**. Brasília: CNI, 2007. 82 ISBN 978-85-88566-66-8.

COSTA, D. F. **Geração de energia elétrica a partir do biogás do tratamento de esgoto**. 2006. 194 p. (Mestrado em Energia). IEE/EPUSP/FEA/IF, Universidade de São Paulo, São Paulo.

DALE, A. et al. High precision calorimetry to determine the enthalpy of combustion of methane. **Thermochimica Acta**, v. 382, n. 1–2, p. 47-54, 1/31/ 2002. ISSN 0040-6031.

ENSINAS, A. V. **Estudo da geração de biogás no aterro sanitário Delta em Campinas -SP**. 2003. 143 (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, Campinas, SP.

EPE. **Brasil: Renováveis para o desenvolvimento. RIO +20**. Rio de Janeiro, RJ 2012.

ESTEVES, I. A. A. C. et al. Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 2, p. 281-296, 9/1/ 2008. ISSN 1383-5866.

FACCHINI, C. **Energia elétrica já é vendida a R\$ 250 por MWh nos contratos de um ano. Valor econômico 2013**.

FELIPETTO, Adriana Vilela Montenegro. **Mecanismo de desenvolvimento limpo aplicado a resíduos sólidos: conceito, planejamento e oportunidades**. Rio de Janeiro: IBAM, 2007.

FERNANDES, J. G. **Estudo da emissão de biogás em um aterro sanitário experimental**. 2009. (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FERREIRA, J. A.; DOS ANJOS, L. A. Aspectos de saúde coletiva e ocupacional associados à gestão dos resíduos sólidos municipais. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, p. 689-696, 2001.

FERREIRA, M.; MARQUES, I. P.; MALICO, I. Biogas in Portugal: Status and public policies in a European context. **Energy Policy**, v. 43, n. 0, p. 267-274, 4// 2012. ISSN 0301-4215.

FORSTER-CARNEIRO, T.; PÉREZ, M.; ROMERO, L. I. Anaerobic digestion of municipal solid wastes: Dry thermophilic performance. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8180-8184, 2008. ISSN 0960-8524.

GIVEN, P. H.; WELDON, D.; ZOELLER, J. H. Calculation of calorific values of coals from ultimate analyses: theoretical basis and geochemical implications. **Fuel**, v. 65, n. 6, p. 849-854, 1986. ISSN 0016-2361.

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista**. 2006. 106 (Doutorado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GONZÁLEZ, J. E. E. D.; CORTÉS, L. L.; RODRÍGUEZ, Á. S. **Calorimetría adiabática y sus aplicaciones. Simpósio de Metrologia**. Santiago de Querétaro, Mx: 7 p. 2010.

HALOUA, F. et al. Thermal behaviour modelling of a reference calorimeter for natural gas. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 55, n. 0, p. 40-47, 2012. ISSN 1290-0729.

HERNÁNDEZ, S. P. et al. Biogas purification for MCFC application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 8112-8118, 2011. ISSN 0360-3199.

IBGE; MOPG. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. 219 ISBN 978-85-240-4136-5.

IPCC. Waste. In: GRID-ARENDAL (Ed.). **Climate Change 2001: Working Group III: Mitigation**, 2003.

JEBARAJ, S.; INIYAN, S. A review of energy models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 4, p. 281-311, 8// 2006. ISSN 1364-0321.

JESUS, W. M. de; RODRIGUES, W. J. Automatização do controle do PCI e melhoria do controle da relação estequiométrica de um forno de combustão a gás. **E-xacta**, v. 4, n. 1, p. 7, 2011.

JOSÉ, H. J. **Combustão e Combustíveis: Apostila de Química Tecnológica Geral**. Florianópolis: Universidade de Santa Catarina 2004.

KERAMITSOGLU, K. M.; TSAGARAKIS, K. P. Public participation in designing a recycling scheme towards maximum public acceptance. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 70, n. 0, p. 55-67, 1// 2013. ISSN 0921-3449.

LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R. Analysis of the potential of municipal solid waste in Brazil. **Environmental Development**, n. 0, 2012. ISSN 2211-4645.

LINS, C. M. M. et al. **Resíduos Sólidos: projeto, operação e monitoramento de aterros sanitários: guia do profissional em treinamento: nível 2**. Salvador, BA: ReCESA: 113 p. 2008.

LLEÓ, T. et al. Home and vermicomposting as sustainable options for biowaste management. **Journal of Cleaner Production**, n. 0, 2012. ISSN 0959-6526.

MACIEL, F. J. **Estudo da geração, percolação e emissão de gases no aterro de resíduos sólidos da Muribeca/PE**. 2003. 173 (Mestrado em Engenharia Civil). Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

MALANCONI, R.; CABRAL, R. C. Impactos e Benefícios da Produtividade de Biogás em Aterro Sanitário. **RevInter: Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 5, n. 2, 2012.

MARTINS, D. S.; ASSIS, E. G. **Estudo da viabilidade econômica da implantação de um biodigestor em uma granja de perus**. XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Foz do Iguaçu, PR: ENERGEP 2007.

MCBRIDE, R. S.; EDWARDS, J. D. The lead acetate test for hydrogen sulphide in gas. **Journal of the Franklin Institute**, v. 178, n. 5, p. 639-642, 11// 1914. ISSN 0016-0032.

MCCORD, Paul. **Calorimetry**: help sheet. Texas: University of Texas, 2007.

MENDES, L. G. G.; MAGALHÃES SOBRINHO, P. Comparação entre métodos de estimativa de geração de biogás em aterro sanitário. **Revista Biociência**, v. 13, n. 3-4, 2007.

MONTANARI, T. et al. CO₂ separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents. **Energy**, v. 36, n. 1, p. 314-319, 1// 2011. ISSN 0360-5442.

MONTEIRO, J. H. P. E. A. **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: IBAM 2001.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. 2. 2007.

MORRIN, S. et al. Two stage fluid bed-plasma gasification process for solid waste valorisation: Technical review and preliminary thermodynamic modelling of sulphur emissions. **Waste Management**, n. 0, 2011 2011. ISSN 0956-053X.

MPPR. Aterro da Caximba. Ministério Público do Estado do Paraná, 2009. Acesso em: 14 de fevereiro.

NASCIMENTO NETO, P.; MOREIRA, T. A. Gestão de resíduos sólidos urbanos na região metropolitana de Curitiba: política regional de compostagem. **Revista Geografar**, v. 4, n. 2, 2009.

OECD; IEA. **World Energy Outlook 2012: Executive summary**. Paris, France 2012.

OSORIO, F.; TORRES, J. C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. **Renewable Energy**, v. 34, n. 10, p. 2164-2171, 2009. ISSN 0960-1481.

PECORA, V.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; COELHO, S. T. **Aproveitamento do biogás proveniente dos resíduos sólidos urbanos para geração de energia elétrica: Estudo de caso em São Paulo**. IV Congresso Internacional de Bioenergia. Curitiba 2009.

POTTMAIER, D. et al. The Brazilian energy matrix: From a materials science and engineering perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, n. 0, p. 678-691, 3// 2013. ISSN 1364-0321.

RUFFORD, T. E. et al. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 94-95, n. 0, p. 123-154, 9// 2012. ISSN 0920-4105.

SAD, C. M. D. S. **Manual de segurança e boas práticas para laboratórios de ensino de química**. Vitória - ES: Universidade Federal do Espírito Santo 2008.

SALES, C. A. V. B. de; ANDRADE, R. V.; LORA, E. E. S. Geração de eletricidade a partir da gaseificação de biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 3, 2005.

SALOMON, K. R. **Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade**. 2007. 219 p. (Doutorado em Engenharia Mecânica). Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.

SAMPAIO, C. A. D. P.; NÄÄS, I. D. A.; SALGADO, D. D. Ammonia, hydrogen sulfide, methane and carbon monoxide in swine production. **Journal of Agronomy and Veterinary Sciences**, v. 5, n. 2, 2006. ISSN 1676-9732.

SANTOS, G. G. D. dos. **Análise e perspectivas de alternativas de destinação dos RSU - o caso da incineração e da disposição em aterros**. 2011. (Mestrado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SGC. **Basic data on biogas**. 2nd ed. Sweden: Swedish Gas Technology Centre Ltd (SGC), 2012. ISBN 978-91-85207-7.

SHARMA, V. K. et al. Processing of urban and agro-industrial residues by aerobic composting: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 38, n. 5, p. 453-478, 3// 1997. ISSN 0196-8904.

SILVA, C. L.; RABELO, J. M. D. O. R.; 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, DF 2008.

SILVA FILHO, L. F. D. **Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio do gás natural em coluna de absorção**. 2009. 98 p. (mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SINGH, R. P. et al. An overview for exploring the possibilities of energy generation from municipal solid waste (MSW) in Indian scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4797-4808, 2011. ISSN 1364-0321.

SOUZA, M. V. N. de; KUNZ, A. **Comunicado Técnico: Dispositivo indicador de troca de filtro para biogás**. Concórdia, SC: Embrapa 2010.

STRIK, D. P. B. T. B.; DOMNANOVICH, A. M.; HOLUBAR, P. A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 6, p. 1235-1238, 6// 2006. ISSN 1359-5113.

SUGANTHI, L.; SAMUEL, A. A. Energy models for demand forecasting—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 2, p. 1223-1240, 2// 2012. ISSN 1364-0321.

TIPLER, P. A. **Física para cientistas e engenheiros**. 4ª. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., 2000.

TSOCHATZIDIS, N. A.; KARANTANAS, E. Assessment of calorific value at a gas transmission network. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 9, n. 0, p. 45-50, 11// 2012. ISSN 1875-5100.

ULBIG, P.; HOBURG, D. Determination of the calorific value of natural gas by different methods. **Thermochimica Acta**, v. 382, n. 1-2, p. 27-35, 2002. ISSN 0040-6031.

UTLU, Z.; HEPBASLI, A. A review on analyzing and evaluating the energy utilization efficiency of countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 1, p. 1-29, 1// 2007. ISSN 1364-0321.

VAN VELSEN, A. F. M. Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. **Water Research**, v. 13, n. 10, p. 995-999, // 1979. ISSN 0043-1354.

VELOSO E SILVA, C. A. B. **Limpeza e purificação de biogás**. 2009. 103 p. (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real - Portugal.

VIEIRA, G. E. G. et al. **O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto - uma revisão**. Revista Liberato. Novo Hamburgo. 12 2011.

WALKER, M. et al. Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, n. 0, p. 138-145, 2011. ISSN 1385-8947.

WEC. **2010 Survey of Energy Resources**. London: World Energy Council 2010.

_____. **World energy insight 2012**. Official Publication of the World Energy Council to mark the World Energy Leaders' Summit. Istanbul: First: 36 p. 2012.

YEH, J. T. et al. **Absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia**. Third Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration. Alexandria, VA 2004.

APÊNDICE A

Metodologia de utilização do calorímetro (passo a passo)



Foto do calorímetro portátil

1ª etapa: Aquecimento do sistema (Câmara de combustão)

A análise de poder calorífico no calorímetro construído inicia-se com o aquecimento do sistema, este pode ser feito com a amostra que será utilizada ou então com um gás comercial (ex. GLP).

- Conecta-se a válvula de gás ao sistema.
- Libera a passagem de água e gás.
- Acende a chama através de um fósforo ou isqueiro.
- O aquecimento do sistema ocorre em aproximadamente 5 a 10 minutos, dependendo do gás utilizado.

2ª etapa: Determinação do Poder Calorífico da Amostra.

Para utilizar o equipamento, as amostras a serem analisadas devem estar no cilindro de amostragem. Este por sua vez é pesado antes e após a análise para determinação da massa de gás utilizada.

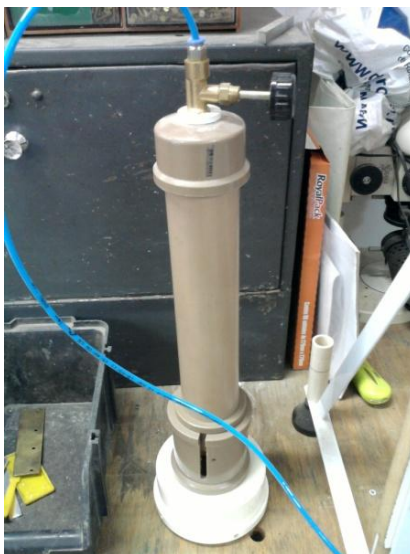


Foto do cilindro de amostragem

- Conectar o cilindro de amostragem ao sistema do calorímetro.
- Liberar passagem de água e gás.
- Acender a chama através de fósforo ou isqueiro.
- Com o início do ensaio, iniciar o cronômetro, coletar a água que passa pelo sistema, verificar a massa do cilindro com gás (m_{g1}) e a temperatura inicial da água (T_i).
- A vazão de gás é controlada através da pressão de passagem de gás (em torno de 2,5 a 5 kPa).
- A análise deve durar o tempo necessário para esvaziar o cilindro com a amostra (5-10 min).
- No final do ensaio, verificar o tempo de ensaio (t), pesar a água coletada (m_a), verificar a massa final do cilindro (m_{g2}) e a temperatura final (T_f).

3ª Etapa: Cálculos

- Com as massas de água e gás ($m_g = m_{g1} - m_{g2}$) e o tempo de duração do ensaio, calcular as vazões mássicas de água ($\dot{m}_a = m_a/t$) e gás ($\dot{m}_g = m_g/t$).
- Determinar o ΔT ($T_f - T_i$)
- Aplicar na fórmula os dados obtidos:

$$PCI = (\dot{m}_a \times c \times \Delta t) : \dot{m}_g$$

Onde c é o calor específico da água ($1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)

OBS.: Para a determinação do fator de correção deve se realizar a padronização do equipamento com uma amostra de gás (GLP ou metano) com PCI conhecida, seguindo os mesmos passos da Determinação do Poder Calorífico da Amostra.

APÊNDICE B

Cálculo dos erros experimentais das análises calorimétricas

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}{n(n-1)}}$$

Quadro 1. PCIs aplicados para o cálculo do erro experimental do GLP (X = 9437)

Amostras de GLP	PCI _{experimental} (kcal/kg)	(X _i - X)	(X _i - X) ²
1	10010	573	328.329
2	9051	-386	148.996
3	8987	-450	202.500
4	8900	-537	288.369
5	10914	1477	2.181.529
6	10400	963	927.369
7	9470	33	1089
8	8721	-716	512.656
9	8607	-830	688.900
10	9308	-129	16.641
		Soma	5.296.378
Erro experimental = 243			

Quadro 2. PCIs aplicados para o cálculo do erro experimental biogás bruto - Ponto 1 (X = 2309)

Amostra Biogás Bruto	PCI _{experimental} (kcal/kg)	(X _i - X)	(X _i - X) ²
1	2416	107	11.449
2	2546	237	56.169
3	2190	-119	14.161
4	2385	76	5.776
5	2007	-302	91.204
		Soma	178.759
Erro experimental = 95			

Quadro 3. PCIs aplicados para o cálculo do erro experimental biogás purificado - Ponto 2 (X= 4469)

Amostra Biogás Bruto	PCI _{experimental} (kcal/kg)	(X _i - X)	(X _i - X) ²
1	3882	-587	344.569
2	4189	-280	78.400
3	4575	106	11.236
4	4724	255	65.025
5	4975	506	256.036
		Soma	755.266
Erro experimental = 194			

Quadro 4. PCIs aplicados para o cálculo do erro experimental biogás purificado - Ponto 1 ($X = 5280$)

Amostra Biogás Bruto	PCI _{experimental} (kcal/kg)	$(X_i - X)$	$(X_i - X)^2$
1	5175	-105	11.025
2	5502	222	49.284
3	5312	32	1.024
4	5243	-37	1.369
5	5167	-113	12.769
		Soma	75.471
Erro experimental = 61			

Quadro 5. PCIs aplicados para o cálculo do erro experimental biogás purificado - Ponto 2 ($X = 7110$)

Amostra Biogás Bruto	PCI _{experimental} (kcal/kg)	$(X_i - X)$	$(X_i - X)^2$
1	6932	-178	31.684
2	7013	-97	9.409
3	6966	-144	20.736
4	7067	-13	169
5	7573	463	214.369
		Soma	276.367
Erro experimental = 118			

APÊNDICE C

O quadro a seguir identifica os diferentes ensaios realizados com acetato de chumbo e com o hidróxido de sódio para determinação de tempos de saturação.

Quadro 6. Ensaios realizados durante a purificação com NaOH e acetato de chumbo

Biogás	Volume de solução usado nas colunas de $[Pb(C_2H_3O_2)_2]$ e NaOH	Colunas/ Ensaios para Acetato	Concentração de $[Pb(C_2H_3O_2)_2]$ empregado na coluna	Colunas/ Ensaios para hidróxido	Concentração de NaOH empregada na coluna
Ponto 1	35 mL	1A	0,5%	1H	1%
	35 mL	2A	1%	2H	2%
	35 mL	3A	2%	3H	3%
Ponto 2	35 mL	4A	0,5%	4H	1%
	35 mL	5A	1%	5H	2%
	35 mL	6A	2%	6H	3%

Resultados obtidos a partir da coluna de $Pb(C_2H_3O_2)_2$

A quantidade de H_2S absorvida pela coluna de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bem como os prováveis teores do mesmo presente no biogás do aterro da Caximba foram determinados a partir dos mols de acetato de chumbo disponíveis para a absorção de H_2S .

Quadro 7. Quantidade de H_2S que podem ter sido absorvidas pela coluna calculadas a partir das concentrações iniciais de acetato de chumbo

Concentração de $Pb(C_2H_3O_2)_2$	Volume de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ na coluna	Mols de H_2S absorvidos pela solução	Massa de H_2S absorvidos pela solução
0,5% (0,015mol/L)	35 mL	0,00054 mol	18,40 mg
1% (0,031 mol/L)	35 mL	0,00108 mol	36,81 mg
2%(0,063 mol/L)	35 mL	0,00219 mol	74,64 mg

Quadro 8. Tempos de saturação das colunas de acetato de chumbo (ensaios em duplicatas)

Colunas	Tempo de saturação ensaio 1 (s)	Tempo de saturação ensaio 2 (s)	Tempo de Saturação Médio
1A	89	60	74,5 s
2A	150	153	151,5 s
3A	240	236	238,0 s
4A	121	108	114,5 s
5A	250	228	239,0 s
6A	467	488	477,5 s

Quadro 9. Dados utilizados para o cálculo dos teores de H₂S que provavelmente foram absorvidos pela coluna de acetato de chumbo

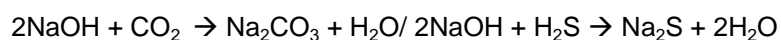
Colunas	Tempo de Saturação (s)	Vazão de biogás utilizada na purificação	Volume de biogás purificado	Massa de H ₂ S absorvidos pela solução de acetato	Teor de H ₂ S no biogás bruto (ppm)
1A	74,5 s	5 L/min	6,21 L	18,40 mg	2,96
2A	151,5 s	5 L/min	12,63 L	36,81 mg	2,91
3A	238,0 s	5 L/min	19,83 L	74,64 mg	3,76
4A	114,5 s	5 L/min	9,54 L	18,40 mg	1,92
5A	239,0 s	5 L/min	19,91 L	36,81 mg	1,85
6A	477,5 s	5 L/min	37,79 L	74,64 mg	1,97

*1 ppm = 1 mg/L

Resultados obtidos a partir da coluna de NaOH

O CO₂ absorvido na coluna de NaOH foi determinado através da determinação de Na₂CO₃ presente nas colunas de NaOH (1, 2 e 3%) e o H₂S foi determinado através da diferença da quantidade de NaOH disponível para a reação e a quantidade de CO₂ absorvido. A mesma foi realizada por titulação (procedimento Anexo B)

Reações entre NaOH e os componentes do biogás (CO₂ e H₂S):



Quadro 10. Dados referentes aos ensaios de titulação para determinação de CO₂ absorvido

Coluna/Ensaio	Alíquota utilizada	Conc. HCl*	V _T (L)	V _{OH⁻} (L)	V _{CO₃⁻²} (L)	Mols de CO ₂ presente na alíquota (15mL)	Mols de CO ₂ absorvidos por NaOH (35mL)
1H	15 mL	0,093	0,03595	0	0,03595	0,001671675 mol	0,003900575 mol
2H	15 mL	0,093	0,07040	0	0,07040	0,003273600 mol	0,007638400 mol
3H	15 mL	0,093	0,10145	0	0,10145	0,004717425 mol	0,011007325 mol
4H	15 mL	0,093	0,03725	0	0,03725	0,001732125 mol	0,004041625 mol
5H	15 mL	0,093	0,07095	0	0,07095	0,003299175 mol	0,007698075 mol
6H	15 mL	0,093	0,10270	0	0,10270	0,004775550 mol	0,011142950 mol

*Concentração molar de HCl (mol/L) com o fator de correção aplicado

V_T = Volume de HCl referente a titulação de CO₃⁻² + OH⁻

V_{OH⁻} = Volume de HCl referente a titulação de OH⁻

V_{CO₃⁻²} = Volume de HCl referente a titulação de CO₃⁻² (V_T - V_{OH⁻})

Quadro 11. Número de mols de CO₂ e H₂S presente na coluna de NaOH, calculados a partir dos dados da Tabela I

Coluna/Ensaio	Conc. NaOH	Vol. de NaOH na coluna	Mols de NaOH disponíveis para purificação	Mols de NaOH consumidos pela absorção de CO ₂	Mols de NaOH não utilizados por CO ₂	Mols de H ₂ S absorvidos por NaOH
1H	1%	35 mL	0,00875 mol	0,00780115 mol	0,00094885 mol	0,000474425 mol
2H	2%	35 mL	0,01750 mol	0,01527680 mol	0,00222320 mol	0,001111600 mol

3H	3%	35 mL	0,02625 mol	0,02201465 mol	0,00423535 mol	0,002117675 mol
4H	1%	35 mL	0,00875 mol	0,00808325 mol	0,00066675 mol	0,000333375 mol
5H	2%	35 mL	0,01750 mol	0,01539615 mol	0,00210385 mol	0,001051925 mol
6H	3%	35 mL	0,02625 mol	0,02228590 mol	0,00396410 mol	0,001982050 mol

Quadro 12. Quantidade de CO₂ e H₂S em miligramas absorvidos nas colunas de NaOH, calculadas a partir do número de mols de CO₂ e H₂S

Coluna/ Ensaio	Conc. NaOH	Vol. de NaOH na coluna	Mols de CO ₂ absorvidos por NaOH	Massa de CO ₂ absorvida pelo NaOH	Mols de H ₂ S absorvidos por NaOH	Massa de H ₂ S absorvida pelo NaOH
1H	1%	35 mL	0,003900575 mol	171,663 mg	0,000474425 mol	16,169 mg
2H	2%	35 mL	0,007638400 mol	336,163 mg	0,001111600 mol	37,885 mg
3H	3%	35 mL	0,011007325 mol	484,428 mg	0,002117675 mol	72,173 mg
4H	1%	35 mL	0,004041625 mol	177, 870 mg	0,000333375 mol	11, 362 mg
5H	2%	35 mL	0,007698075 mol	338,789 mg	0,001051925 mol	35,851 mg
6H	3%	35 mL	0,011142950 mol	490, 397 mg	0,001982050 mol	67,551 mg

ANEXO A

Procedimento para utilização do kit comercial

Faixa de Análise:

Amônia – Cartela: Faixa 50: 15 – 525 ppmV / Faixa 20: 45 – 1310 ppmV

Gás Sulfídrico – Cartela: Faixa 5: 20 – 610 ppmV / Faixa 3: 30 – 1020 ppmV

– Tabela: Faixa 2: 50 – 1530 ppmV/ Faixa 1: 95 – 3060 ppmV

Gás Carbônico: 0 – 100%, resolução 2,5%

Coleta de Amostra:

- I. Ajustar as conexões entre o biodigestor e o amostrador de biogás (foto). Pode ser necessária a utilização de outras conexões (tipo espigão, registro...)
- II. Caso o amostrador já tenha sido utilizado eliminar todo o gás antes da próxima amostragem, eliminando toda amostra anterior, evitando contaminação durante a análise.



Foto do amostrador de biogás

- III. Para coletar o biogás, abrir a válvula de saída de gás para sair um pouco do biogás e então conectar a mangueira do amostrador, deixando a válvula aberta para encher até a metade. Descartar e encher novamente com o biogás para a análise, após fechar a válvula e retirar a conexão. É importante que as análises sejam feitas após a coleta do biogás.

Determinação de amônia:



Retenção:

- I. Transferir a água deionizada para a cubeta plástica até a marca, adicionar 2 gotas da solução de *Pré-Tratamento 1* e agitar para homogeneizar.
- II. Com a seringa azul, transferir 5 mL da solução para a seringa coletora de amônia. Desconectar as seringas. Caso o adaptador permaneça na seringa azul, recolocar na seringa coletora de amônia.
- III. Conectar a seringa de amônia no amostrador, abrir a válvula e aspirar até 50 mL. Feche a válvula.
- IV. Sem desconectar, agitar o gás com a solução por 2 minutos, para que toda a amônia seja absorvida pela solução.
- V. Após homogeneizar, posicionar a seringa para cima evitando perda de solução ao desconectar.
- VI. Transferir a solução para a cubeta de vidro, para a análise colorimétrica.

Análise colorimétrica:

- I. Adicionar 3 gotas do reagente amônia *Indotest 1* na cubeta de vidro com a amostra e em seguida agitar.
- II. Adicionar 3 gotas do reagente *Indotest 2* e agitar.
- III. Adicionar 3 gotas do reagente *Indotest 3* e agitar.
- IV. Aguardar o tempo de reação de 10 minutos.

- V. Comparar a intensidade de cor desenvolvida com as cores da cartela e fazer a leitura da concentração de amônia em ppmV dos números em preto.

OBs.: conforme a concentração de amônia no biogás, pode-se coletar um volume menor de biogás com a seringa. Inicia-se a determinação conforme o procedimento. Se a leitura na cartela exceder, repetir a determinação utilizando 20 mL de biogás. Neste caso, utilizar a leitura dos números em vermelho da cartela. As leituras na cartela são para temperatura ambiente a 25°C, para outras temperaturas segue resultados na tabela abaixo.

Amônia indotest (NH ₃ ppmV) – 50mL							Amônia indotest (NH ₃ ppmV) – 20mL						
5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
15	15	15	15	15	15	20	40	40	40	40	45	45	45
40	40	40	40	45	45	45	100	100	105	105	110	110	110
80	85	85	85	85	85	90	200	205	210	215	220	220	225
160	175	170	170	175	175	180	400	410	420	430	435	440	450
320	350	340	340	350	350	360	810	830	840	850	875	880	900
480	525	505	515	525	530	540	1220	1240	1260	1280	1310	1330	1350

Determinação de gás sulfídrico:



Retenção:

- I. Com a seringa de 10 mL coletar 5mL da solução de *Pré-Tratamento 1* que restou na análise de amônia.
- II. Conectar no amostrador. Abrir a válvula e aspirar até 10 mL. Fechar a válvula.

- III. Sem desconectar, agitar a amostra por 2 minutos para que a solução absorva o sulfeto.
- IV. Virar a seringa para cima, desconectar e transferir a solução para uma cubeta de vidro para análise colorimétrica.

Análise colorimétrica:

- I. Adicionar 5 gotas do reagente *Sulfeto 1* na cubeta com a amostra e agitar em seguida.
- II. Adicionar 2 gotas do reagente *Sulfeto 2* e agitar.
- III. Aguardar o tempo de reação de 10 minutos.
- IV. Comparar a intensidade de cor desenvolvida com as cores da cartela e fazer a leitura da concentração de ácido sulfídrico em ppmV dos números em preto.

OBs.: Conforme a concentração do ácido sulfídrico no biogás pode-se coletar um volume menor de biogás com a seringa. Inicia-se a determinação conforme o procedimento. Se exceder o valor lido na cartela >1020, repetir a determinação utilizando 3 mL de biogás, isto é aspirar até 8 mL da seringa. Se continuar excedendo o valor, repetir com 2 mL, aspirando até a marca 7 mL na seringa. As leituras na cartela são para temperatura ambiental, para outras temperaturas segue resultados na tabela a seguir.

Gás sulfídrico (H ₂ S ppmV) – 5 mL							Gás sulfídrico (H ₂ S ppmV) – 3 mL						
5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
20	20	20	20	20	20	20	30	30	30	30	30	30	30
35	40	40	40	40	40	40	60	60	60	65	65	65	65
70	75	75	75	75	75	80	120	120	120	125	130	130	130
140	145	150	150	152	155	160	240	240	250	250	255	260	265
210	220	220	225	230	235	240	360	360	370	380	380	390	395
285	290	295	300	305	310	320	475	485	490	500	510	520	530
430	435	440	450	460	465	475	710	725	740	750	765	780	790
570	580	590	600	610	620	630	950	970	980	1000	1002	1240	1050

Gás sulfídrico (H ₂ S ppmV) – 1 mL							Gás sulfídrico (H ₂ S ppmV) – 2 mL						
5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
45	45	50	50	50	50	50	90	90	95	95	95	100	100
90	90	95	95	95	95	95	180	180	190	190	190	200	200
180	180	190	190	190	190	195	350	360	370	380	380	390	400
360	360	370	380	380	390	395	710	730	740	750	765	780	790
535	545	550	570	575	580	590	1070	1090	1110	1130	1150	1170	1185
710	730	740	750	765	780	790	1430	1450	1480	1505	1530	1560	1580
1070	1090	1110	1130	1150	1160	1190	2140	2180	2220	2260	2290	2330	2370
1430	1450	1480	1505	1530	1550	1580	2850	2910	2960	3010	3060	3110	3160

Determinação de gás carbônico:



- I. Transferir pequena quantidade da solução *Pré-Tratamento 2* para a cubeta plástica grande. Com a seringa azul, coletar 5 mL da solução *Pré-Tratamento 2* e conectar no suporte, deixando na posição em que a solução vai para a seringa plástica de CO₂, e transferir a solução para a seringa de gás carbônico. Fechar a conexão e retirar a seringa azul.
- II. Em seguida, conectar o amostrador no suporte. Abrir a válvula e transferir o gás do amostrador para a seringa de vidro. Fechar a válvula do suporte e do amostrador.
- III. Transferir o gás da seringa de vidro para a seringa de plástico.
- IV. Desconectar o amostrador de gás.
- V. Ao terminar a transferência, não soltar a seringa de vidro, mas fechar imediatamente a conexão, para que o líquido da seringa de plástico não passe para a de vidro.
- VI. Agitar com cuidado o conjunto por 2 minutos (segurando as seringas no suporte).
- VII. Posicionar o suporte na posição vertical com a seringa de plástico para baixo. Em seguida abrir a válvula entre as seringas e transferir todo o gás da seringa de plástico para a de vidro, empurrando o embola da primeira.
- VIII. Ao final da passagem de gás, se necessário, inclinar o suporte de maneira e se transferir todo o gás para a seringa de vidro.
- IX. Ao término da transferência, fechar a conexão e fazer a leitura do volume de gás que voltou a seringa de vidro, resultando na porcentagem de CO₂ e conseqüentemente de CH₄.

ANEXO B

Preparo e padronização de reagentes

Papel Indicador de H₂S:

Para preparar 100 mL da solução indicadora foi dissolvido, em um balão volumétrico, 1g de acetato de chumbo, 5g de hidróxido de sódio e 2,5 g de sal Rochelle⁸ (anidro) em água destilada.

Em seguida mergulhou-se papel filtro na solução indicadora de H₂S e utilizou-se a mesma ainda úmida.

Solução indicadora fenolftaleína (100mL):

Dissolver 1g de fenolftaleína em 60 mL de álcool etílico e diluir até 100 mL com água destilada.

Solução Indicadora de alaranjado de metila (100mL):

Dissolver 0,2g de alaranjado de metila em água quente e após resfriamento, se necessário, filtrar. Diluir com água destilada até 100 mL.

Solução de cloreto de bário 5% (~ 200mL):

Dissolver 10 g de BaCl₂ anidro em 190mL de água destilada.

Solução de NaOH 0,1 mol/L padronizada (1L) :

Preparo de solução:

- Pese 4 g de NaOH e transfira para o frasco com rolha de borracha com auxílio de 1 L de água isenta de gás carbônico.
- Adicione, gota a gota, solução saturada de hidróxido de bário - Ba(OH)₂ - até não se formar mais precipitado. Agite.
- Conserve o frasco fechado em repouso durante 12 horas. Decante e transfira o líquido claro para o frasco de polietileno. Conserve protegido do gás carbônico do ar.

Padronização da solução de hidróxido de sódio com biftalato de potássio:

⁸ Sal duplo hidratado composto por tartarato de sódio e potássio KNaC₄H₄O₆·4H₂O (para obtenção do sal anidro seca-se em estufa a 130-150°C por 3 horas).

- Pese, em balança analítica, cerca de 0,5 g de biftalato de potássio $C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)$, previamente seco em estufa a $105^\circ C$, durante 1 hora resfriado em dessecador.
- Dissolva em 75 mL de água isenta de gás carbônico.
- Junte 2 gotas de solução de fenolftaleína e titule com a solução de hidróxido de sódio, até o aparecimento de coloração rósea persistente.

Cálculo de fator de correção (FC_{NaOH}):

$$FC_{NaOH} = \frac{m_{C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)}}{0,2042 \times V \times M}$$

Onde: $m_{C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)}$ = massa de biftalato de potássio

V = Volume de NaOH gasto na titulação

M = Concentração molar de NaOH

Solução de HCl 0,1 mol/L padronizada (1L):

Preparo da Solução:

- Utilizando os dados do rótulo (36,5 - 38 % HCl, M.M.= 36,46 g/mol, e densidade = 1,19 g/mL), calcular o volume do ácido concentrado necessário para preparar 1 L da solução $\approx 0,1$ mol/L.
- Primeiramente, adicione ao balão $\approx 250,0$ mL de água destilada e, em seguida a alíquota do ácido e homogeneíze bem a solução, complete até 1L.
- Transfira esta solução para um frasco limpo e rotule-o.

Padronização da solução de ácido clorídrico com NaOH padronizado:

- Transfira uma alíquota de 15,0 mL da solução de NaOH padronizada (concentração em torno de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para um Erlenmeyer 250 mL;
- Adicione duas gotas de indicador fenolftaleína;
- Acrescente aproximadamente 40,0 mL de água destilada;
- Titule com a solução de HCl aproximadamente $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, até ficar ligeiramente incolor.

Cálculo do fator de correção (FC_{HCl}):

$$FC = \frac{V_{HCl} \cdot FC_{NaOH}}{V_{NaOH}}$$

REFERÊNCIAS:

IAL. Apêndice I: Soluções tituladas, indicadores, papel reativo e clarificadores. In: (Ed.). **Métodos Físico-químicos para análise de alimentos**. 4. São Paulo, SP: Instituto Adolfo Lutz, 2008. cap. Apêndice I, p.1020.

BACCAN, N., **Química analítica quantitativa elementar**. Editora Edgard Blucher, Unicamp, São Paulo, p. 180-181. 1979.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. 2ed. 2007.

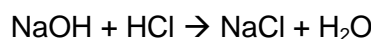
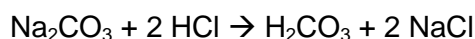
VOGEL, A. I., **Análise Química Quantitativa**. 5^a ed. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, p. 238, 245 e 246. 1992.

ANEXO C

Procedimento para titulação para determinação de carbonato (CO_3^{-2}) e de hidroxila (OH^-)

- a. Pipete duas alíquotas de 15,0 mL da solução da amostra e transfira para dois erlenmeyer de 250,0 mL.
- b. No primeiro erlenmeyer, titule a amostra com a solução de ácido clorídrico $\approx 0,1 \text{ molL}^{-1}$ e duas gotas do indicador alaranjado de metila.
- c. Nesta titulação obtém-se a alcalinidade total (hidróxido + carbonato). O ponto final é a mudança de cor do indicador de alaranjado paravermelho (rosado). Obtém-se o volume $V_T (\text{CO}_3^{-2} + \text{OH}^-)$.
- d. No segundo erlenmeyer, aqueça a alíquota de 15,0 mL até 50°C e adicione gota a gota, com o auxílio de uma pipeta, solução de cloreto de bário 5 % até que não se forme precipitado (aproximadamente 3,0 mL).
- e. Resfrie a temperatura ambiente, adicione duas gotas de fenolfaleína e titule com solução de ácido clorídrico padronizada ($\approx 0,1 \text{ molL}^{-1}$), muito lentamente, com agitação constante. Nesta titulação obtém-se a alcalinidade devida ao hidróxido (volume V_{OH^-}). O ponto final é a mudança de cor do indicador de rosa para incolor.

Reações:



Cálculos: $V_{\text{CO}_3^{-2}} = V_T - V_{\text{OH}^-}$

$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{HCl}} \times V_{\text{CO}_3^{-2}}}{2}$ onde: $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ é o número de mols de CO_3^{-2} na alíquota (15mL), M_{HCl} é a concentração molar de HCl corrigida e $V_{\text{CO}_3^{-2}}$ é o volume de HCl utilizado na titulação.

REFERÊNCIAS ANEXO B:

Vogel, A.I., *Análise Química Quantitativa*. 5ª ed. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, p. 238, 245 e 246. 1992.

Baccan N., *Química analítica quantitativa elementar*. Editora Edgard Blucher, Unicamp, São Paulo, p. 180-181. 1979.