



REVISTA CIENTÍFICA DA UMC



PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS ATRAVÉS DA REMOÇÃO DE CO₂ – UM ESTUDO TEÓRICO

BIOGAS PURIFICATION PROCESSES THROUGH CO₂ REMOVAL – A THEORETICAL STUDY

Jeferson Santos Santana, Joana D'Arc de Sousa Soares, Elisangela Silvana Cardoso

Resumo:

A alta demanda energética mundial implica a busca de novos recursos e/ou otimizações de processos energéticos. Dentre este contexto renovável há a utilização do biogás como fonte alternativa, obtido através de processos orgânicos e bioquímicos podendo ser aplicado como gás combustível em substituição ao gás natural e na geração de energia como elétrica e térmica. Tal situação tende a elevar-se a partir do aumento da concentração de metano frente aos demais compostos interferentes, como o CO₂, os quais podem ser removidos através de técnicas separativas como adsorção por diferença de pressão, absorção física ou química, criogenia e separação por membranas, tratando-se de processos bem estabelecidos na indústria química. Assim, o presente estudo apresenta estes contextos envolvendo o biogás como fonte energética renovável e um aprofundamento teórico baseado na literatura sobre as técnicas de remoção do CO₂ (seu principal contaminante) sobre seus aspectos indispensáveis de funcionamento atrelados às questões de sustentabilidade.

Palavras-chave:

Abstract:

The high world energy demand implies the search for new resources and/or optimization of energy processes. Within this renewable context there is the use of biogas as an alternative source, obtained through organic and biochemical processes and can be applied as fuel gas in substitution of natural gas and in the generation of energy as electric and thermal. This situation tends to increase yourself in the concentration of methane compared to other interfering compounds, such as CO₂, which can be removed by separative techniques such as pressure differential adsorption, physical or chemical absorption, cryogenic separation and gas separation membranes, being well established processes in the chemical industry. Thus, this study presents these contexts involving biogas as a renewable energy source and a theoretical background based on the literature on the techniques of removal of CO₂ (its main contaminant) on its indispensable aspects of operation linked to sustainability issues..

INTRODUÇÃO

A partir da Revolução industrial houve um crescimento significativo da população, ocasionando um aumento exponencial da demanda energética mundial (MONREAL, 2015). Tal situação fez com que a preocupação e discussões a respeito de melhoria de eficiência e/ou criação de novas fontes de energia e matrizes energéticas, fosse destacado em diversos debates globais em temas como consumo energético, recursos naturais, mudanças climáticas e segurança energética dos países. Concomitante aos extensivos avanços de eficiência energética houve uma rápida implementação de tecnologias de baixo teor de carbono com captura e sequestro dos mesmos atuando como parte significativa do portfólio de oferta de energia (BORBA, 2010).

Segundo GOLDEMBERG (2007) como a reposição das fontes de energia fóssil e nuclear requer um horizonte de tempo geológico para sua reposição, essas fontes são consideradas não-renováveis, entretanto, as fontes de energia que são repostas imediatamente pela natureza como no caso dos potenciais hidráulicos (quedas d'água), eólicos (ventos), energia das marés e das ondas, da radiação solar e o calor do fundo da Terra (geotermal) são consideradas renováveis. A biomassa também é uma fonte renovável de energia e engloba diversas subcategorias, desde as mais tradicionais (como a lenha e os resíduos animais e vegetais) até as mais modernas (como o etanol para automóveis, biodiesel, bagaço de cana para co-geração energética e gás de aterros sanitários utilizados para a geração de eletricidade).

Atualmente o processo de reposição das fontes não renováveis é mais lento do que o consumo da sociedade, tal situação ocorre devido ao aumento exponencial da população mundial a cada ano - assim como seu poder de compra e consumismo (WACKERNAGEL, 2007).

Na acepção de DUPONT (2015) o interesse comum da sociedade sobre as questões energéticas vem impulsionando a comunidade científica a pesquisar e desenvolver estratégias para o aproveitamento de fontes alternativas menos poluentes e renováveis, reduzindo-se assim, o impacto ambiental. A implementação de novas ações políticas e tecnológicas com o intuito de aumentar a eficiência energética mundial, permitirá um maior crescimento econômico sustentável, uma maior segurança energética e uma redução das emissões de CO₂ (dentre essas ações políticas estão o investimento em combustíveis alternativos, como o biodiesel, que

pode ser obtido a partir de composição térmica de resíduos ou através de processos anaeróbios de decomposição de material orgânico).

Neste contexto, a utilização/produção de biogás como fonte de energia apresenta diversas vantagens. Ele possui diferentes usos energéticos, como: calor, calor e energia combinados (CHP), combustível de veículos e, com tratamento adicional (para que obedeça às especificações locais), pode ser até inserido na rede de gás natural. No Brasil, há grande potencial para utilização das diferentes fontes produtoras do biogás citadas acima. Estima-se que o potencial de geração de energia elétrica a partir delas está entre 1,21% e 1,30% da capacidade instalada, o que demonstra que o biogás obtido a partir da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos tem grande poder energético (DUARTE, 2017)

Dentre tais vantagens, destaca-se a redução de emissões de CO₂ (devido ao processo de metanogênese) e o consumo de combustíveis convencionais, posicionados como os principais causadores do efeito estufa. Dado os inúmeros processos nos quais o biogás pode ser aplicado, tem-se a necessidade de conhecer as dificuldades e viabilizar sua utilização (FEROLDI, 2017). O poder calorífico do biogás, por exemplo, é o fator chave para utilização deste na conversão em energia e, devido a isto, diversas técnicas de purificação são empregadas para o enriquecimento do metano, utilizadas principalmente para a remoção de CO₂ e H₂S, tornando-se o objetivo deste estudo.

BIOGÁS

Os problemas do fornecimento de petróleo no mercado mundial durante os anos 30, combinados aos esforços de países europeus para desenvolver fontes alternativas de energia, culminaram na busca por soluções viáveis para a substituição do combustível fóssil (SUAREZ, 2007)

O biogás é uma mistura de gases produzida através da fermentação da biomassa, cujo constituinte energético é o metano. Este é o gás combustível do biogás e pode ser produzido por fontes naturais e antropogênicas. Podem ser citadas como fontes controladas ou influenciadas pelo homem a cultura do arroz inundado, a fermentação entérica de bovinos e o manejo de dejetos da agropecuária. Origina-se da biodigestão anaeróbica e é considerado como uma fonte de energia renovável,

apresentando vantagens ambientais, sanitárias, sociais e econômicas. Constitui-se, assim, uma solução ambientalmente segura para os problemas oriundos das grandes quantidades de dejetos gerados pela atividade agropecuária no meio rural (FERREIRA, 2013)

Dentre sua composição tem basicamente: 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. Além do metano, que lhe confere o poder calorífico e do CO₂, pode conter também nitrogênio, compostos de enxofre, siloxanas, compostos orgânicos aromáticos, halogenados e amônia. A Tabela 01 demonstra as principais faixas de composição do mesmo segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

Tabela 01: Composição média do Biogás (CETESB, 2018).

METANO (CH₄)	50% a 75%
DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)	25% a 50%
HIDROGÊNIO (H₂)	0% a 1%
GÁS SULFÍDRICO (H₂S)	0% a 3%
OXIGÊNIO (O₂)	0% a 2%
AMONÍACO (NH₃)	0% a 1%
NITROGÊNIO (N₂)	0% a 7%
ÁGUA (H₂O)	variável

Paralelamente, os resíduos da produção animal, tais como dejetos (fezes, urina, cama avícola e restos de alimentos), representam grande quantidade de biomassa, e a reciclagem destes é grande importância para os aspectos econômicos e ambientais. Um dos processos de conversão energética da biomassa é a biodigestão anaeróbia, que consiste em um processo natural de fermentação no qual microrganismos anaeróbios produzem o biogás (PEREIRA, 2018). A matéria orgânica, quando decomposta em meio anaeróbio (ausência de oxigênio), origina uma mistura gasosa chamada de biogás. Esse processo é muito comum na natureza e ocorre, por exemplo, em pântanos, fundos de lagos, esterqueiras e no rúmen de animais ruminantes (PROBIOGÁS, 2010). Segundo ARAUJO (2017) O processo anaeróbico passa necessariamente por quatro fases a nível bacteriano, sendo elas

hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, na qual a geração do biogás ocorre na última etapa do processo:

- Hidrólise –As ligações moleculares complexas como carboidratos, proteínas e gorduras, são quebradas por enzimas em um processo bioquímico, sendo liberadas por um grupo específico de bactérias e dão origem à compostos orgânicos simples (monômeros) como aminoácidos, ácidos graxos e açúcares.
- Acidificação – As substâncias resultantes da hidrólise são transformadas por bactérias acidogênicas em ácido propanóico, ácido butanóico, ácido láctico e álcoois, assim como hidrogênio e gás carbônico. A formação de produtos nesta fase também depende da quantidade de hidrogênio dissolvido na mistura. Quando a concentração de hidrogênio é muito alta, esta interfere negativamente na eficiência da acidogênese, o que causa o acúmulo de ácidos orgânicos.
- Ácido-gênese – é a fase na qual os materiais resultantes da acidogênese são transformados em ácido etanóico, hidrogênio e gás carbônico por bactérias acetogênicas. Essa é uma das fases mais delicadas do processo, considerando que é necessário manter o equilíbrio para que a quantidade de hidrogênio gerado seja consumida pelas bactérias.
- Metanogênese – Durante a metanogênese na biodigestão anaeróbia, o ácido acético, o hidrogênio e dióxido de carbono são finalmente convertidos em metano e gás carbônico através da ação de microrganismos metanogênicos.

Para obter energia de forma mais produtiva e eficiente do biogás, o mesmo deve ser enriquecido e seus contaminantes removidos. Esse enriquecimento acontece graças ao desenvolvimento de diversos componentes funcionais tecnológicos como a retirada de água e do dióxido de carbono, incluindo as técnicas separativas de purificação as quais, desta forma todos os gases que não conferem poder calorífico serão extraídos (OSORIO, 2009).

A purificação do biogás pode diminuir ainda mais seu potencial poluidor, bem como aumentar o teor de metano e conseqüentemente elevar seu poder calorífico permitindo o seu uso de maneira mais eficiente (ZBOJOVSKY, 2014). Na Tabela 02 está o valor calorífico de biogás baseado na porcentagem de metano no biogás.

Tabela 02 – Valores caloríficos do biogás (ZBOJOVSKY, 2014).

Capacidade de CH ₄ do biogás	Poder calorífico (MJ.m ³)	Poder calorífico (kWh.m ³)
100 %	35,8	9,94
80 %	28,6	7,94
67%	24	6,67
55%	19,7	5,47

O biogás, após a purificação, é denominado como biometano, contendo tipicamente 95 a 97% de CH₄ e 1 a 3% de CO₂ (RYCKEBOSCH, 2011). Comparativamente a outros combustíveis fósseis, a queima do metano gera menos poluentes atmosféricos por unidade de energia gerada, por isso, é caracterizado como um combustível limpo e o seu uso em equipamentos, veículos, aplicações industriais e geração de energia tende a aumentar. A utilização do biogás como combustível contempla várias formas de uso, desde motores de explosão interna, passando por aquecimento de caldeiras e fornos e, ainda, podendo ser utilizado em turbinas a gás ou em microturbinas (OLIVEIRA, 2009).

O biogás pode ser utilizado como substituto do gás natural veicular (GNV), após compressão e posterior armazenamento, desde que atendidas as exigências de qualidade do órgão regulador competente. Na maioria das ETEs não há um uso sistemático do mesmo, sendo queimado em “flares”. Existem algumas experiências de uso para geração de energia e/ou calor e de produção de biometano (subproduto a partir do biogás) para uso como combustível veicular. Nesse sentido, já houve na Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp), em meados da década de 1980, uma tentativa de utilização do biometano em substituição ao GNV em veículos nas ETEs Pinheiros e Leopoldina (MIKI, 2018).

O uso do biometano como combustível é interessante do ponto de vista ambiental, uma vez que o CH₄ é um gás de efeito estufa aproximadamente 20 vezes mais agressivo que o CO₂ (DIRKSE, 2007). O Dióxido de carbono atua como um diluente e isto reduz a velocidade de combustão, a estabilidade da chama e a faixa de inflamabilidade, todos os quais podem ter efeitos adversos sobre o desempenho do sistema de combustão (HINTON, 2014).

Há também, em menores quantidades, a presença do gás sulfídrico, que é extremamente indesejável devido ao seu efeito corrosivo nos queimadores e à

formação de SO₂ decorrente do processo de combustão que causa severos problemas ambientais, como a chuva ácida. Portanto, a dessulfurização é um pré-requisito para o uso do biogás como fonte de energia (MAAT, 2005), tornando-o como um potencial análogo ao gás natural.

A biomassa residual das atividades agropecuárias constitui uma vasta reserva energética de que o Brasil dispõe, mas que está inerte, espalhadas pelos campos do país, esperando para ser usada. Seu aproveitamento sinaliza para novas oportunidades de geração de emprego e renda, e da promoção do desenvolvimento com sustentabilidade (FERREIRA, 2013). No Brasil, quem regulamenta o uso do biometano é a ANP (Resolução 16/2008) cuja resolução impõe que o biometano produzido a partir de produtos e resíduos pecuários (como, por exemplo, dejetos de suínos e de aves), agrícolas e agroindustriais deverá ser tratado de maneira análoga ao gás natural (GN). Isto significa que o biometano poderá ter o mesmo uso do GN, tendo a mesma valoração econômica do GN desde que atenda às exigências de qualidade do produto estabelecidas nesta Resolução (ANP, 2018)

PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

Segundo CERVEIRA (2016), tratamento do biogás geralmente tem por objetivo:

1. Processo de limpeza, no qual são removidos os componentes prejudiciais à rede de gás natural, aos equipamentos e aos usuários finais;

2. Processo de enriquecimento em metano, no qual o CO₂ é removido para ajustar o poder calorífico e densidade relativa, de forma a atingir a especificação do Índice de Wobbe. À medida que o CO₂ é removido, a densidade relativa do gás diminui, o poder calorífico aumenta e assim, o valor do Índice Wobbe aumenta. O índice de Wobbe (*I_w*) é um indicador da intercambialidade de gases combustíveis, definido por:

$$I_w = \frac{V_c}{\sqrt{G_s}} \quad (Eq. 2)$$

Onde, *V_c* é o poder calorífico superior e *G_s* é a densidade relativa (CERVEIRA, 2016).

Basicamente há dois passos envolvidos no tratamento na limpeza do biogás: remoção de compostos prejudiciais e tóxicos e enriquecimento (ajuste dos teores de CO₂, aumento do poder calorífico para níveis ótimos) (AWE, 2017). Os principais

contaminantes e seus efeitos estão expressos na Tabela 03.

Tabela 03: Impurezas do biogás e suas consequências (RYCKEBOSCH, 2011).

CONTAMINANTES	EFEITOS
CO₂	Redução do poder calorífico. Aumento do volume de gás natural a ser transportado.
Vapor de água	Reação com H ₂ S, NH ₃ e CO ₂ e formação de compostos ácidos, corrosão.
H₂S	Substância tóxica, corrosiva, possibilidade de formação de SO ₂ e SO ₃ e de chuva ácida.
O₂	Mistura explosiva quando presente em alta concentração.
NH₃	Corrosão quando diluída em água.
Silanos	Formação de SiO ₂ e micro cristais de quartzo durante a combustão. Efeitos abrasivos nas máquinas.

O índice de Wobbe é usado para comparar a energia produzida pela combustão de diferentes gases num determinado equipamento. Se dois gases combustíveis tiverem idêntico valor do índice de Wobbe, então, para uma dada pressão e caudal de alimentação, a energia térmica libertada será a mesma. Embora existam outros estágios de limpeza do biogás, a purificação é considerada o processo mais importante por transformar o biogás em biometano, um gás com características similares a do gás natural (COELHO, 2018).

Cada processo tem uma exigência de qualidade de gás diferente. Geralmente, para simples queima em caldeiras ou uso direto em turbinas a gás para cogeração, não há necessidade de pré-tratamento, somente um monitoramento da quantidade de ácido sulfídrico para que não danifique os equipamentos. Já para o uso veicular ou injeção na rede de gás o biogás precisa receber pré-tratamentos e em seguida ser purificado visando à elevação do teor de metano (PERSSON, 2006; THRÄN, 2014). Essas tecnologias para purificação do biogás funcionam com o objetivo de padronizar o gás, adequar requerimentos legislativos (RESOLUÇÃO 16/ 2008 – ANP) e aumentar o valor calorífico do gás com o enriquecimento de metano.

TÉCNICAS SEPARATIVAS CONVENCIONAIS DE CO₂ DO BIOGÁS

O dióxido de carbono tem um efeito de diluição no biogás, reduzindo o seu conteúdo energético. Conseqüentemente, sua remoção é algo de particular interesse para algumas aplicações como na utilização como biocombustível em veículos e/ou na injeção na rede de gás natural. A remoção do dióxido de carbono ou de qualquer outro gás neste âmbito é considerada uma operação unitária (MAGALHAES, 2004).

Envolvendo-se o gás carbônico em processos tais como absorção física e química, adsorção, separação criogênica e separação por membranas, atingem purezas superiores a 95% de recuperação do metano removendo suas impurezas. Dentre as técnicas de remoção do CO₂, os processos convencionais mais utilizados são: adsorção por diferença de pressão, absorção física ou química, criogenia e separação por membranas, tratando-se de processos bem estabelecidos na indústria química.

Adsorção de balanço de pressão (PSA)

A separação de gás utilizando adsorção de balanço de pressão (PSA) se baseia na diferença de comportamento de adsorção dos diversos componentes do gás em uma superfície sólida sob alta pressão. Usualmente, diferentes tipos de carvão ativado ou peneiras moleculares/zeólitas são utilizados como material adsorvente, esses materiais adsorvem o dióxido de carbono do biogás de alimentação e, conseqüentemente, promovem um aumento da concentração do metano tornando o fluxo mais enriquecido (CERVEIRA, 2016). A Figura 01 representa este processo.

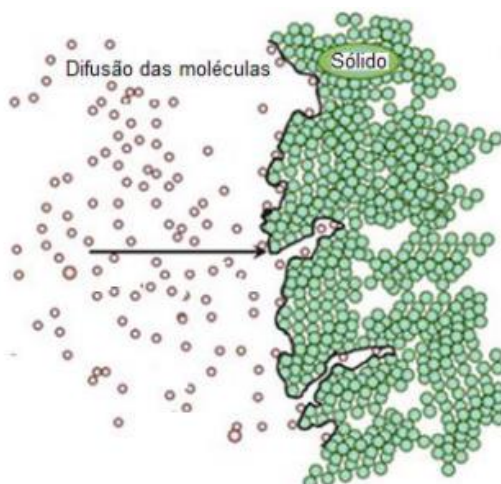


Figura 01: Representação do mecanismo de adsorção entre as moléculas de gás e o adsorvente (BINDSLEV, 2008).

Nesse processo, o adsorvente pode ser regenerado através de um decréscimo sequencial de pressão antes da coluna ser recarregada. O processo requer uma etapa preliminar de limpeza do gás, incluindo dessulfurização, resfriamento e remoção de água num local prévio ao sistema de injeção do gás de alimentação onde a peneira molecular está localizada, isto porque outras moléculas como o H_2S , NH_3 e H_2O podem ser adsorvidas junto com o CO_2 dificultando o processo. Neste sistema de separação a concentração de biometano pode ser superior a 96%. (BORSCHIVER, 2014)

A seletividade da adsorção pode ser obtida com diferentes tamanhos de poros (DELAZARE, 2004). O fluxograma da Figura 02 demonstra o processo simplificado do PSA.

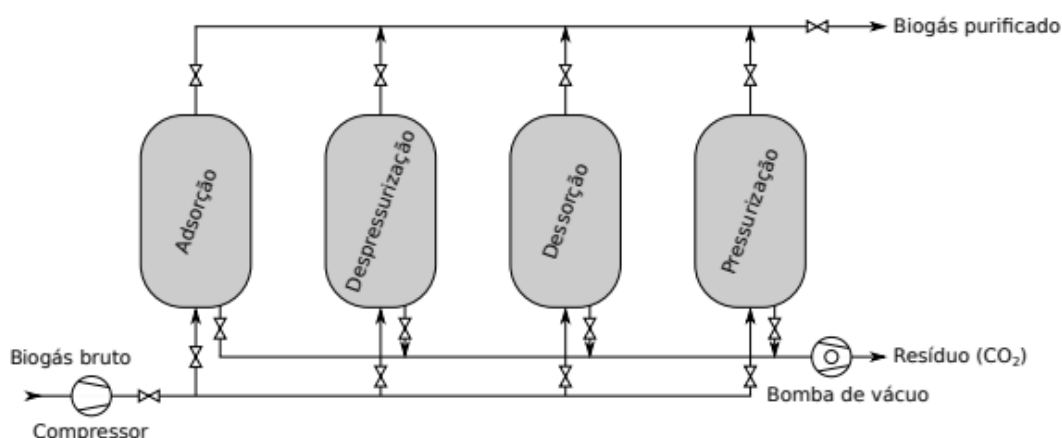


Figura 02: Fluxograma simplificado do processo PSA (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Neste sistema o H_2S pode ser adsorvido irreversivelmente, causando o envenenamento do adsorvente e perda do material corroborando com a necessidade de remoção do mesmo previamente (JONSSON, 2003). De acordo com SCHOLZ (2013) uma perda significativa de CH_4 não pode ser evitada pela adsorção deste componente na superfície do adsorvente e, o processo exibe um compromisso entre a pureza do produto e a recuperação do metano; outro inconveniente é tratar-se de um sistema complexo, que requer controle e manutenção intensiva devido às válvulas de controle.

O ciclo de uma coluna de PSA consiste, basicamente, em quatro fases: pressurização, alimentação, despressurização e purga. Durante a fase de alimentação, a coluna é alimentada com biogás bruto pressurizado na faixa de 4 a 10

bar. O dióxido de carbono é adsorvido no leito da coluna, enquanto o metano passa pela coluna sem ser retido. Quando o leito está saturado com dióxido de carbono, a entrada é fechada e a fase de despressurização é iniciada. A pressão é reduzida à pressão ambiente ou menor para dissolver o dióxido de carbono do adsorvente, e o gás rico em dióxido de carbono é evacuado da coluna, iniciando-se a purga. Como a coluna no início dessa fase estava preenchida com biogás bruto, ocorre perda de metano com o dióxido de carbono dessorvido (BRASIL, 2015)

Segundo GRANDE (2012) devido à necessidade de regeneração da coluna de PSA, quando se requer produção contínua do sistema, são empregadas colunas em paralelo. Assim, enquanto uma coluna é alimentada com biogás para a remoção seletiva de CO₂, as outras estão sendo regeneradas. Para reduzir as perdas de metano, as colunas são geralmente interconectadas, de forma que a vazão de gás existente em uma coluna é usada durante a despressurização para a pressurização de outra coluna, na fase de equalização da pressão. Assim, para fins de projeto, consideram-se as seguintes características no sistema PSA: pressão de alimentação, pressão de purga, material adsorvente, tempo de ciclo e interconexões entre colunas, dentre outras. Pode-se, também, afirmar que o material adsorvente é o aspecto técnico principal da unidade de PSA, pois todas as condições operacionais e o modo de operação dependem da escolha inicial do adsorvente. Assim, o material selecionado deve satisfazer pelo menos um dos dois critérios:

1. Ter uma maior seletividade para o CO₂ do que para o CH₄;
2. Os poros do adsorvente podem ser ajustados de maneira que o CO₂ (diâmetro cinético de 3,4 Å) possa facilmente penetrar na estrutura do material adsorvente, enquanto o CH₄ (diâmetro cinético de 3,8 Å), caracterizado por moléculas maiores, têm limitações de tamanho para difundir através destes.

De acordo com GRANDE (2011) há um limite externo que foi estabelecido. Este limite é usado para definir os parâmetros de desempenho da unidade PSA: pureza de CH₄, recuperação de CH₄ e produtividade da unidade. Eles podem ser calculados usando as seguintes equações:

$$PUREZA = \frac{\int_0^{t_{alim}} C_{CH_4} u |_{z=L} dt}{\int_0^{t_{alim}} C_{CH_4} u |_{z=L} dt + \int_0^{t_{alim}} C_{CO_2} u |_{z=L} dt} \quad (Eq. 3)$$

$$RECUPERAÇÃO = \frac{\int_0^{t_{alim}} C_{CH_4} u |_{z=L} dt - \int_0^{t_{purga}} C_{CH_4} u |_{z=L} dt}{\int_0^{t_{alim}} C_{CH_4} u |_{z=L} dt + \int_0^{t_{alim}} C_{CO_2} u |_{z=L} dt} \quad (Eq. 4)$$

$$PRODUTIVIDADE = \frac{\left(\int_0^{t_{alim}} C_{CH_4} u |_{z=L} dt - \int_0^{t_{purga}} C_{CH_4} u |_{z=L} dt \right) \cdot A_{col}}{t_{ciclo} P_{ads}} \quad (Eq. 5)$$

Onde C_{CH_4} é a concentração de metano, u é a velocidade, t_{ciclo} é o tempo total do ciclo, A_{col} é a área da coluna e P_{ads} é o peso total do adsorvente.

Observe que o cálculo da recuperação de CH_4 e da produtividade da unidade envolve as vazões molares das diferentes etapas em que algum CH_4 é reciclado. No caso de alterar as configurações do ciclo, as equações para calcular os parâmetros do processo também podem ser diferentes. No ciclo descrito, um passo de equalização de pressão entre diferentes colunas ocorre entre a alimentação e a purga e, posteriormente, após a purga e a pressurização.

Absorção (Aquosa, Química e Física)

O processo de absorção utiliza um líquido que tem maior afinidade com certos componentes da mistura gasosa. Neste processo a água é o solvente mais utilizado para remoção do CO_2 do biogás. Devido à diferença de solubilidade entre CH_4 e o CO_2 , o óxido irá dissolver preferencialmente, enquanto o hidrocarboneto permanecerá na fase gás, fazendo com que o CO_2 seja removido do biogás. Após sua absorção pela água, o CO_2 é submetido a pressões elevadas e a água é regenerada por descompressão na coluna de dessorção, conforme demonstra o fluxograma da Figura 03. (CERVEIRA, 2016)

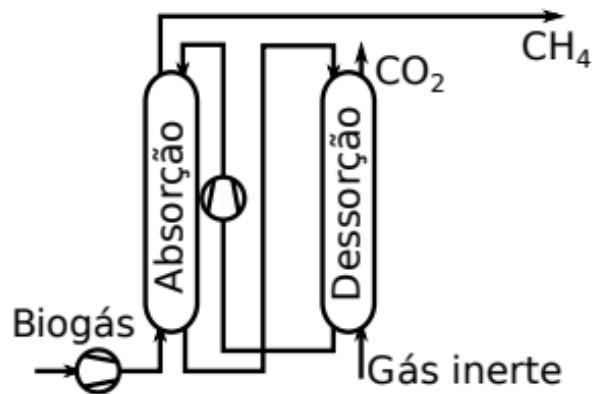


Figura 03: Fluxograma simplificado de absorção física. (SCHOLZ, 2013).

Dentre as classificações nos processos de absorção, três tipos de tecnologias podem ser utilizados em relação ao tipo de absorvente utilizado:

- Absorção com água – O dióxido de carbono é mais solúvel em água que o metano, particularmente em baixas temperaturas e altas pressões. Diferentemente do processo de adsorção de balanço de pressão não é requerida uma etapa preliminar de limpeza do gás. Todavia outras moléculas como H_2S e NH_3 podem ser absorvidas em paralelo, sendo que o H_2S necessariamente deve ser removido do gás de saída (BORSCHIVER, 2014).
- Absorção Física – Este processo é similar à lavagem com água e também envolve interações físicas. Neste caso, o agente absorvente consiste em um reagente orgânico, como o polietilenoglicol (BORSCHIVER, 2014). Uma desvantagem da absorção física (quando não há interação química entre as matérias) são os grandes volumes de equipamentos necessários para a obtenção do biogás com alto teor de metano. Isso se dá devido aos baixos valores de difusividade do CO_2 em água (da ordem de $0,138 \text{ cm}^2/\text{s}$), que fazem com que longos tempos de retenção na coluna de absorção sejam requeridos (ANDRIANI, 2014). Além da difusividade, a baixa solubilidade do CO_2 em água também é um fator limitante neste processo. No caso da absorção química do CO_2 , aminas ou soluções cáusticas podem ser utilizadas. Neste processo de separação as colunas utilizadas são do tipo de absorção/dessorção que são combinadas para que haja regeneração contínua da solução de

amina. A solução de amina deve ser aquecida para favorecer a reação de descomplexação e para facilitar a etapa de dessorção do CO₂. (CERVEIRA, 2016).

- Absorção Química – Este método é similar aos outros descritos anteriormente, porém usa solventes baseados em aminas, como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA). Devido sua alta seletividade, a perda de metano é inferior a 0,1% e a concentração de metano no gás de saída é de, aproximadamente, 99% (BORSCHIVER, 2014). Segundo PERRY (1986), a maioria dos processos de absorção usados nas indústrias envolvem reações químicas na fase líquida, reações estas que elevam a taxa de absorção e aumentam a solubilidade do soluto no solvente, quando comparado com absorção física. Entretanto, faz-se necessário o conhecimento dos princípios da absorção física, para o entendimento da absorção química. Esta recomendação se faz necessária, uma vez que, métodos clássicos de projetos aplicados em equipamentos de absorção física, que admitem processo isotérmico ou adiabático, têm sido aplicados em projetos de equipamentos que envolvem absorção química. Porém, para os autores, o projeto dos processos de absorção, envolve procedimentos rigorosos baseados em simplificações, válidas para várias condições de operação. Os meios de lavagem normalmente utilizados para a separação do CO₂ são a MEA, em processos de baixa pressão com a finalidade de extrair somente o CO₂; e a DEA em processos de alta pressão sem regeneração. Para a remoção de CO₂ e H₂S, são utilizadas a MDEA ou a TEA (FNR, 2006). Para recuperar o agente de lavagem, são instaladas fases de dessorção e regeneração à jusante da fase de absorção.

Permeação por membrana (PSM)

Este grupo de processos é representado pela diferença de permeabilidade dos componentes do gás através das membranas conseqüentemente, compostos menos permeáveis ficarão retidos na mesma, enquanto substâncias mais permeáveis passarão através dela, conforme Figura 04.

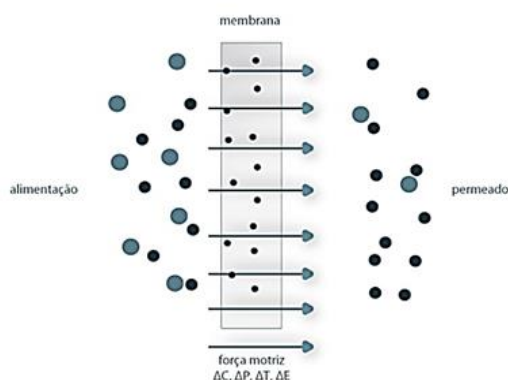


Figura 04: Representação do processo de Separação por Membrana (adaptado de MULDER, 1991).

Como a permeabilidade é uma função direta da solubilidade química de cada componente da membrana, a permeabilidade dos componentes do gás na membrana depende de sua constituição. Existem duas técnicas de separação por membrana: a separação a alta pressão, o qual separa o dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio e é realizado em três fases produzindo biometano com 96% de pureza; adsorção gás-líquido, o qual é um novo processo desenvolvido usando uma membrana hidrofóbica de interface gás/líquido micro porosa. (BORSCHIVER, 2014).

Os processos de separação com membranas (PSM), de forma geral, são capazes de contornar as limitações dos processos convencionais e apresentam as seguintes vantagens (SCHOLZ, 2013):

- Alta eficiência energética;
- Baixo custo de capital;
- Facilidade de operação e manutenção;
- Alta densidade de empacotamento, com área requerida reduzida;
- Facilidade de escalonamento

Segundo CERVEIRA (2016), a separação de gases tem sido considerada uma área prioritária na tecnologia de membranas, em processos de separação que consomem grande quantidade de energia na indústria química. A utilização dos processos de separação com membranas pode possibilitar um aumento substancial na eficiência do processo. Além das vantagens já citadas para os processos de separação com membranas de modo geral, a permeação de gases apresenta uma vantagem adicional quando aplicada à purificação do biogás: o gás purificado já se

encontra na pressão necessária para injeção na rede de gás natural. Por outro lado, uma desvantagem é a existência de um compromisso entre a seletividade e a perda de metano em sistemas de passe único. Essa desvantagem pode ser contornada utilizando sistemas de passe múltiplo e otimizando o arranjo dos módulos para minimizar a perda de metano.

O processo com membrana é projetado, basicamente, para remover CO_2 da corrente de alimentação. Entretanto, compostos traço presentes nesta corrente, tais como H_2S ou vapor de água permeiam até mais rapidamente que o CO_2 (HAO, 2002). Portanto, as membranas de permeação de gás podem remover todos estes compostos em uma única etapa se a força motriz para a permeação for fornecida. A Figura 05 ilustra esta característica.



Figura 05: Diagrama com as operações necessárias para utilização do biogás (HABERT, 2006)

Segundo HABERT (2006), as propriedades para a separação de gás de uma membrana polimérica são controladas pelo material e pela estrutura da membrana. A viabilidade econômica depende, basicamente, de três fatores:

- Seletividade aos gases a serem separados: impacta diretamente na capacidade de recuperação de certo componente e indiretamente na área de membrana requerida e na vazão de alimentação necessária.
- Permeabilidade: determina a área de membrana necessária.
- Tempo de vida da membrana: influência nos custos de manutenção.

Desta forma, para que o processo seja competitivo, as membranas devem apresentar permeabilidade e seletividade intrínsecas adequadas. As membranas utilizadas na permeação de gases são densas, pois como o fluxo é inversamente

proporcional à espessura e a seletividade não depende da espessura, é de grande interesse que a camada densa seja o mais fina possível. O interesse comercial se concretizou no início dos anos 70 devido ao desenvolvimento de membranas anisotrópicas, integrais e compostas.

As separações por membrana são particularmente atraentes para a purificação do biogás devido ao seu menor consumo de energia, boa seletividade, fácil operacionalização e baixo custo. A alta eficiência de recuperação de CH_4 pode ser alcançada (>96%), enquanto CO_2 pode ser obtido. A principal desvantagem da membrana separação é que várias etapas são necessárias para atingir alta pureza. Essa tecnologia para a enriquecimento do biogás é baseada em dissolução e difusão em materiais poliméricos (membranas). Quando uma pressão diferencial é aplicada em lados opostos de um filme polimérico, o transporte de gás através do filme (permeação) ocorre. A taxa de permeação do gás é controlada pelo coeficiente de solubilidade e pelo coeficiente e de difusão do sistema de membrana gasosa. Polissulfona, poliimida ou polidimetilsiloxano são os materiais de membrana comuns para purificação do biogás (CHEN, 2015)

Separação Criogênica

O processo de separação criogênica é baseado no fato do CO_2 , do H_2S e de outros contaminantes do biogás poderem ser separados do metano por diferenças nos pontos de liquefação de cada elemento. Como o CH_4 e o CO_2 se liquefazem a temperaturas e pressões distintas, portanto é possível produzir biometano através do resfriamento e compressão do biogás. Segundo RYCKEBOSCH (2011), a compressão é realizada até uma pressão de 8000 kPa, em múltiplos estágios, acompanhada de resfriamento. O gás precisa ser seco previamente, a fim de evitar seu congelamento durante o processo. Tal processo de resfriamento do biogás se dá até -45°C . Então, o CO_2 condensado é removido e tratado para remover o CH_4 remanescente.

O biogás, depois de separado do CO_2 , é resfriado ainda mais, até -55°C e expandido, atingindo -110°C . Nessas condições, tem-se um equilíbrio gás-sólido, sendo a fase sólida composta de CO_2 e a fase gasosa contendo mais de 97% de metano. A corrente gasosa é coletada, aquecida e utilizada como biometano. No entanto, o processo é muito pouco utilizado, pois sua aplicação não é viável economicamente para o enriquecimento do metano no biogás visando à injeção na

rede de gás natural. Os motivos que levam à inviabilidade são a alta demanda de energia, e os altos custos de investimento e operação (SCHOLZ, 2013). O processo se torna mais atrativo quando o produto final de interesse é o biometano líquido, equivalente ao gás natural líquido (RYCKEBOSCH, 2011).

De acordo com o PROBIOGÁS (Projeto Brasil–Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil, 2015), ao final do processo, a fase gasosa com teor de metano superior a 97% é aquecida antes de sair do sistema de tratamento, isso é necessário a fim de evitar tais problemas como o congelamento, demandando previamente de remoção de vapor d'água e sulfeto de hidrogênio (PERSSON, 2003).

O tratamento criogênico de gás abrange a retificação (liquefação de gases), que origina o CO₂ líquido, e a separação a temperaturas baixas, que ocasiona o congelamento do CO₂ (FNR, 2006). Ambos os processos são bastante complexos e exigem a prévia dessulfurização e secagem do gás. Ressalta-se que, especialmente em aplicações de biogás, esses processos não foram testados na prática. O maior problema é a grande quantidade de equipamentos e instrumentos à ser utilizados como compressores, turbinas, trocadores de calor e colunas de destilação requerendo alta demanda de custos e operacionalização (CHEN, 2015).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso do biogás como fonte de energia tem tomado cada vez mais espaço no mercado global aumentando-se os investimentos em pesquisas e tecnologias para a sua utilização e (re)aproveitamento. Para elevação do seu potencial energético é importante os processos de remoção do CO₂ (seu principal subproduto e, conseqüentemente, seu contaminante) utilizando-se a melhor técnica de separação usufruindo-se do comportamento diferencial de cada mistura/componente e suas respectivas interações.

Partindo do objetivo de analisar as técnicas convencionais de purificação do biogás, verificou-se que esse processo aumenta o poder calorífico do gás, aumentando conseqüentemente seu potencial energético, deixando o biogás compatível com gases mais presentes na matriz energética do Brasil. A técnica de Absorção por água ainda é a técnica mais utilizada e de menor baixo custo quando comparado com as demais. As técnicas de adsorção e criogenia são técnicas já

consolidadas no mercado, já a separação por membranas ainda é um método de purificação em expansão, por ser pouco utilizado no mercado devido a viabilidade econômica. A retirada do CO₂ do biogás enquadra o gás no patamar estabelecido pela ANP, em relação ao nível de metano que o gás natural deve possuir, tornando o biogás apto a ser utilizado nos mesmos usos finais. Uma comparação entre diferentes tecnologias de atualização de biogás pode ser difícil porque vários parâmetros importantes são fortemente dependentes das condições e requisitos locais.

Com a utilização do metano “antropogênico”, sob a forma de recurso renovável há um aumento do caráter sustentável do mesmo visto que a sua utilização o desloca de resíduo de processo anaeróbico descartado para fonte de energia. Finalmente, os sistemas de purificação de biogás baseados devem ser mais explorados a fim de fornecer melhor operacionalização e aumento de eficiência nos processos de remoção melhorando o teor final de biometano e auxiliando o meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. *Biometano*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biometano>>. Acesso em: 09 mar. 2018.
- ANDRIANI, D.; WRESTA, A.; ATMAJA, T. D.. A review on optimization production and upgrading biogas through CO₂ removal using various techniques. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.172, 2014.
- ARAUJO, A. P. C.. *Produção de biogás a partir de resíduos orgânicos utilizando biodigestor anaeróbico*. Monografia (Graduação). Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- BINDSLEV, N.. Drug-acceptor interaction: Modeling theoretical tools to test and evaluate experimental equilibrium effects. *Co-action Publishing*, 2008.
- BORBA, M. C. V.; GASPAR, N. F.. *Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho*. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2010.
- BORSCHIVER, S. *Mapeamento tecnológico para purificação de biogás e seu aproveitamento: panorama mundial e iniciativas nacionais*. 2014. 9 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.
- BRASIL. SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL. PROBIOGÁS. *Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto*. Brasília: Ministério das Cidades, 2015.
- CERVEIRA, G. *Remoção de CO₂ do Biogás por permeação de membranas*. 2016. 154 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro – RJ.

- CHEN, S. Y.; VINH-TANG, H.; RAMIREZ, A. A.; RODRIGUE, D.; KALIAGUINE, S.. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *Royal Society of Chemistry Advances*. v. 5. 2015.
- COELHO, S. T.; et. al.. *Tecnologias de produção e uso de biogás e biometano*. São Paulo: IEE-USP, 2018.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *BIOGÁS*. Disponível em: < <http://cetesb.sp.gov.br/biogas/>>. Acesso em: 06 mai. 2018.
- DELAZARE, T. *Desnitrificação de esgoto Sanitário tratado a nível secundário através de biofiltros submersos utilizando comparativamente Metanol e Metano como fonte de Carbono*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004
- DIRKSE, E.H.M.. Biogas upgrading using the DMT TS-PWS® Technology. *DMT Environmental Technology*, Joure, The Netherlands, 2007
- DUARTE, D. D. V.. *Biogás no Brasil: desafios à implementação do biogás gerado a partir de biomassa de origem animal*. Monografia (Graduação). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- DUPONT, F. H.; GRASSI, F.; ROMITTI, L.. Energias renováveis: buscando por uma matriz energética sustentável. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v.19, n.1, 2015.
- FEROLDI, M.. *Armazenamento de biogás purificado (biometano) na forma adsorvida utilizando carvão ativado*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste, Cascavel, 2017.
- FERREIRA, J.. *Produção de biogás e funcionamento de biodigestores no ensino de ciências*. Monografia (Especialização). Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- FNR. Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. *Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)*, Leipzig, 2006.
- GRANDE, C. A.. Advances in pressure swing adsorption for gas separation. *International Scholarly Research Network Chemical Engineering*, 2012.
- GRANDE, C.. Biogas upgrading by pressure swing adsorption. *Biofuels Engineering Process Technology*, 2011.
- GOLDEMBERG, J.; LUCON, O.. Energias renováveis: um futuro sustentável. *Revista USP*, n.72, 2007.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.. Processos de separação por membranas. Rio de Janeiro: E-papers, 2006
- HAO, J.; RICE, P. A.; STERN, S. A.. Upgrading low-quality natural gas with H₂S and CO₂ selective polymer membranes: Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams. *Journal of Membrane Science*, v.209, n.1, 2002.
- HINTON, N.; STONE, R.. Laminar burning velocity measurements of methane and carbon dioxide mixtures (biogas) over wide ranging temperatures and pressures. *Fuel*, v.116, 2014.
- JÖNSSON, O.; PERSSON, M. Biogas as transportation fuel. *Regenerative Kraftstoffe*, p. 37, 2003.
- MAGALHAES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; RICIERI, R. P.. Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO₂ contido no biogás. *Acta Scientiarum Technology*, v.26, n.1, 2004.
- MIKI, R. E.. Biometano produzido a partir de biogás de ETEs e seu uso combustível veicular. *Revista*

DAE. v.66, n.209, 2018.

MONREAL, D. A. C.; ZANZINI, J. C.; LINO, J. S.; SILVA, T. L.. *Estudo sobre a eficiência energética de fontes renováveis no Brasil: Avaliação da utilização da biomassa da cana-de-açúcar na cogeração de energia elétrica no setor sucroenergético*. In: XVII - ENCONTRO INTERNACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE - ENGEMA, São Paulo, 2015.

MULDER, M.. Basic principle of membrane technology. *Kluwer Academic Publishers*, 1991.

OLIVEIRA, R. D.. *Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouro e as possibilidades no mercado de carbono*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

OSORIO, A. F.; TORRES, J. C.. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. *Renewable Energy*, n.34, 2009.

PEREIRA, L. C.; BALBINO, M. V.; VIANA, L. S.; FARIAS, N. S. N.; XAVIER, M. R. R.; RAMOS, W. Q.; CORREIO, J. A. C.. Estudo comparativo de biogás produzido com resíduos animais. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*. v.7, n.4, 2018.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H.. *Manual de Engenharia Química*, 5a.ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.

PERSSON, M.. Evaluation of upgrading techniques for biogas. *Rapport SGC 142*, 2003.

PERSSON, M.; JONSSON, O.; WELLINGER, A.. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. *IEA Bioenergy*, 2006.

PROBIOGÁS. *Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização*. 5ª, 2010.

RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M., VERVAEREN, H. - *Techniques for transformation of biogas to biomethane*: 5 ed. EUA: Elsevier Ltd, 2011. 1016 p.

SCHOLZ, M.; WESSLING, M.. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable & sustainable energy reviews*. n.17, 2013.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v.30, n.8, 2007.

THRAN, D. et al., Biomethane, status and factors affecting market development and trade, *IEA Bioenergy, Task 40 and Task 37 Joint Study*, 2014.

WACKERNAGEL, M.; GALLI, A.. An overview on ecological footprint and sustainable development: A chat with Mathis Wackernagel. *International Journal of Ecodynamics*, v.2, n.1, 2007.

ZBOJOVSKY, J.; MESZAROS, A.; LISON, L.; PAVLIK, M.. *Renewable energy sources - biogas plants*. In: INTENSIVE PROGRAMME - PERSPECTIVES FOR THE DEVELOPMENT OF LOW POWER SYSTEMS USING BIOMASS, 2014.