LANIO3 PARA APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

Pedro Lucas Saraiva Freitas [1], Mona Lisa Moura de Oliveira [2], Rita Karolinny Chaves de Lima [3]

RESUMO

A presença de NH3 e H2S no biogás deve ser evitada, uma vez que tais compostos reduzem a eficiência de queima do biocombustível, comprometendo também o armazenamento e uso direto nos diversos sistemas térmicos de interesse. A identificação e o desenvolvimento de materiais que promovam a remoção de substâncias contaminantes presentes no biogás por meio da adsorção é uma alternativa tecnológica que pode assegurar eficiência e segurança. Diante deste contexto, neste trabalho foi realizada a síntese de um óxido misto com estrutura perovskita, contendo lantânio e níquel, para fins de aplicação no tratamento de biogás. A amostra com composição nominal LaNiO3 foi preparada partindo-se de uma solução aquosa precursora metálica, contendo sais de nitrato de lantânio hexhidratado e nitrato de níquel II hexahidratado. A caracterização do sólido obtido foi realizada através de análises de difração de raios X, pelo método do pó, e espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier. A amostra foi testada preliminarmente, na temperatura de 60 oC, em um sistema eletrotérmico acoplado para estudo de adsorção. Os dados obtidos mostraram que o método de síntese utilizado foi eficiente na produção de um sólido adsorvente com estrutura perovskita bem definida e de alta cristalinidade. Após um período de 100 minutos, os ensaios de adsorção resultaram em uma remoção de 2,19 mg/g para o NH3 e 1,08 mg/g para o H2S.

Palavras-chave:

Biogás. Purificação. Adsorvente. Óxido Misto.

[1] UNILAB, IEDS, Discente, e-mail: luks.pedro@hotmail.com
[2] UECE, LACEEMA, Docente, e-mail: mona.lisa@uece.br
[3] UNILAB, IEDS, Docente, e-mail: karolinny@unilab.edu.br

INTRODUÇÃO

Considerando a geração de energia elétrica e térmica, a forma mais comum de aplicação da biomassa se dá através do seu processamento em biodigestores (ou bioreatores), obtendo, como produto, o biogás – mistura combustível constituída predominantemente de CH_4 e CO_2 (COELHO et al., 2016). Nos biodigestores, a biomassa, que pode ser tanto de origem animal como vegetal, passa por um processo de decomposição anaeróbia, que é catalisada por bactérias e envolve basicamente quatro etapas: (i) hidrólise, na qual os particulados complexos são transformados em moléculas menores; (ii) acidogênese, a qual está, particularmente, associada a formação de compostos indesejáveis no biogás; (iii) acetogênese, na qual se dá a formação de CO_2, H_2, acetato e ácidos orgânicos de cadeia curta; (iv) metanogênse, caracterizada pela transformação dos ácidos orgânicos e do H_2 em CH_4 e CO_2 (KARLSSON et. al., 2014).

Figura 1 - Etapas da produção de biogás por digestão anaeróbia.

Em teoria todos os materiais orgânicos são passíveis de serem utilizados como substrato para disgestão anaeróbia, podendo assim gerar biogás como produto. Entram, portanto, nessa lista: dejetos e rejeitos da produção animal (suinocultura, pecuária e avicultura), resíduos agrícolas (cascas, folhagens e palhas, restos de cultura), resíduos industriais (bagaços, vinhaça, descartes, efluentes e gorduras de alta carga orgânica, restos de restaurantes de unidades fabris, etc.) e resíduos municipais (esgoto, resíduos domésticos orgânicos, resíduos de manutenção de parques e jardins, etc.).

No que tange a contaminação, H_2S e NH_3 constituem as duas principais impurezas presentes no biogás. Tais compostos devem ser devidamente removidos ou minimizados para que o biogás seja utilizado como biocombustível de uso eficiente, não corrosivo e de baixa emissão de poluentes. Uma solução viável para a referida problemática é a purificação do biogás por adsorção, utilizando-se óxidos mistos de estrutura perovskita como adsorventes.

METODOLOGIA

O óxido misto com estrutura perovskita de composição nominal $LaNiO_3$ foi preparado de acordo com a metodologia estabelecida no método citrato (TAKEHIRA et al., 1995). Inicialmente, uma solução aquosa contendo sais de nitrato dos respectivos metais foram preparadas. Sais de $La(NO_3)_3.6H_2O$ e $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ foram utilizados como precursores metálicos. Ácido cítrico e etilenoglicol foram, então, acrescentados em quantidades equimolares. Depois de evaporar o excesso de água em estufa a 60 oC, obteve-se um material com aspecto esponjoso, que depois de desaglomerado foi submetido a tratamento térmico sob fluxo de ar (800 oC por 5 h). A caracterização dos sólidos obtidos foi realizada através de análises de difração de raios X (DRX), pelo método do pó, e espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR), utilizando a técnica das pastilhas de KBr.

Os ensaios de adsorção foram realizados, na temperatura de 60 oC, em um sistema eletrotérmico, equipado com módulo controlador, reator de leito fixo em aço inox, resistência e termopares. O biogás utilizado foi previamente obtido em um Sistema de Biodigestão Anaeróbica Laboratorial (SBAL), usando resíduos de milho e dejetos de suínos como matéria-prima. As concentrações médias de H_2S e NH_3, no biogás sem tratamento eram, respectivamente, de 7,33 mg/L e 8,88 mg/L. A porcentagem de CH_4 era de 70,64%. A composição do biogás foi verificada usando um cromatógrafo gasoso, modelo TRACE 1310 da Termo

Scientific, e um analisador do tipo GasAlertMax XT II

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 tem-se o difratograma de raios X da amostra LaNiO3 estudada. Como se pode observar, o sólido obtido apresentou estrutura típica de perovskitas (JCPDS, 1994), com alta cristalinidade e simetria bem definida. No entanto, o material apresentou também picos correspondentes as reflexões dos óxidos de lantânio (La2O3) e de níquel (NiO), compostos presentes como impurezas.

Figura 2 – Difratogramas de raios X da amostra LaNiO3. La2O3 e NiO



A Figura 3 apresenta o espectro de FTIR da amostra LaNiO3 estudada. O sólido apresentou uma primeira banda de absorção que se inicia em cerca de 430 cm-1, e uma segunda em torno de 620 cm-1. Segundo ROSS (1972), bandas nessa região são típicas da estrutura perovskita ABO3. As bandas situadas na faixa de 400-700 cm-1 são associadas aos modos de estiramento do octaedro BO6.

Figura 3 – Espectro de FTIR da amostra LaNiO3



A Figura 4 e a Tabela 1 mostram os dados de remoção de NH3 e H2S por adsorção no óxido misto de estrutura perovskita LaNiO3, considerando o biogás estudado. Os resultados indicam que o material utilizado apresentou capacidade adsorvente para ambos os contaminantes analisados, embora valores mais elevados tenham sido observados para remoção de NH3, em todos os períodos de tempo testados.

Figura 4 – Comparação do potencial de adsorção de NH3 e H2S na amostra LaNiO3.



Tabela 1 – Dados de adsorção de NH3 e H2S na amostra LaNiO3.



CONCLUSÕES

O método de síntese utilizado foi eficiente na obtenção do óxido misto LaNiO3, com estrutura perovskita de alta cristalinidade e simetria bem definida. O material obtido apresentou potencial para aplicação na adsorção de contaminantes comumente presentes no biogás produzido a partir de biomassas residuais.

AGRADECIMENTOS

À UNILAB, UECE e UFES por disponibilizarem a infraestrutura que permitiu a realização dos experimentos e ao PIBIC-UNILAB pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica do Brasil. Atlas de Energia Elétrica do Brasil, 3a ed., 2008.

CENBIO. Biomassa é a energia do século 21. Revista Brasileira de Bionergia, Ano 1, n. 02, p 18-21, São Paulo, 2007.

COELHO, S. T.; VELAZQUEZ, S. M. S. G.; PECORA, V.; ABREU, F. C. Energy generation with landfill biogas. Proceedings of RIO6, World Climate & Energy Event. November, p. 17-18, 2006.

DUARTE, K. L. S. Interferência das Condições Ambientais e Operacionais nas Concentrações de Biogás em Biorreatores de Bancada com Resíduos Sólidos. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2014

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS, International Center of Diffraction Data, Pensilvania, USA, 1994.

KARLSSON, T. et al. Manual Básico de Biogás, 1ª. ed., Ed. UNIVATES, Lajeado, 2014.

LIMA, R. K. C. Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto – melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalizadores na redução de NO com CO, 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

ROSS, S. D. Inorganic infrared and raman spectra, McGraw-Hill, London, 1972.

SOARES, A. B; SILVA, R. N.; FREITAS, J. C. C.; ALMEIDA, C. M. Estudos da Oxidação Total do Etanol Usando Óxidos Tipo Perovskita LaBO3 (B = Mn, Ni, Fe). Quím. Nova, n. 5, v. 30, p. 1061-1066, 2007.

TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A. G.; SUZUKI, K.; SHIMIZU, M. Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca,Sr) (Ti,Ni) oxides. Catal. Today, v. 24, p. 237-242, 1995.