UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ALEXSSANDER JULIANO TAVARES

# OTIMIZAÇÃO DAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DE SOLUÇÃO, CONTENDO ÍONS DE FERRO, VIA ELETRÓLISE E DE REGENERAÇÃO PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

MEDIANEIRA

# ALEXSSANDER JULIANO TAVARES

# OTIMIZAÇÃO DAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DE SOLUÇÃO, CONTENDO ÍONS DE FERRO, VIA ELETRÓLISE E DE REGENERAÇÃO PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

# Optimization of the iron ions solution production steps via electrolysis and regeneration to biogas purification

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais / Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare. Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng.

## MEDIANEIRA

# 2021



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nestra obra não são cobertos pela licença (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.pt BR)



Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Medianeira



ALEXSSANDER JULIANO TAVARES

#### OTIMIZAÇÃO DAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DE SOLUÇÃO, CONTENDO Í ONS DE FERRO, VIA ELETRÓLISE E DE REGENERAÇÃO PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS.

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 10 de Dezembro de 2021

Prof Laercio Mantovani Frare, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná Prof Djeine Cristina Schiavon Maia, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem) Prof Fabio Orssatto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 10/12/2021.

#### AGRADECIMENTOS

À Deus pela sua infinita bondade de proporcionar-me condições para trilhar essa caminhada, iluminando meus passos e me dando sabedoria para enfrentar os desafios impostos.

À minha esposa Daniela, ao meu filho Théo e aos meus pais, Paulo e Marlene, pelo amor, carinho, incentivo, suporte e motivação em todos os momentos da minha vida.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare e ao meu Coorientador Prof. Dr. Eduardo Eyng pelas orientações, incentivos, apoio, ensinamentos, sugestões e principalmente pela amizade, contribuindo muito não só para a pesquisa, mas também para o meu crescimento pessoal e profissional.

À família Colombari pelo apoio imprescindível concedido, permitindo a realização do experimento nas dependências de sua propriedade.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus de Medianeira, pelo conhecimento transmitido e pela amizade.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em especial à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, pelo apoio e oportunidade de realização do mestrado.

Aos meus amigos e colegas, dentre eles Jhenifer Aline Bastos, João Henrique Lima Alino, Paula Remor e, principalmente, Jadiane Paola Cavaler, pela ajuda, grande amizade, momentos de descontração e por poder compartilhar as alegrias e frustrações durante essa jornada.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, me incentivaram e/ou contribuíram para a realização desta pesquisa.

# RESUMO

O biogás produzido pela digestão anaeróbia de resíduos orgânicos, em função do uso pretendido em caldeiras, em aquecedores, em motores ou como biocombustível, necessita passar por um processo de purificação. A purificação objetiva reduzir as concentrações de alguns compostos como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) que, respectivamente, reduzem o poder de combustão e causam graves problemas de corrosão. Entre as operações mais utilizadas para a remoção dos contaminantes do biogás pode-se citar a absorção, a adsorção, a filtração por membranas, a biofiltração, a microaeração e o resfriamento. Dentre essas, a mais utilizada é a absorção com o uso de alguma solução específica por meio da solubilização ou reação química entre o contaminante e um soluto. Um dos solutos utilizados é o ferro (Fe), seja na forma livre ou quelado. Mas a produção dessas substâncias queladas requerem um processo específico e encarecem a etapa de purificação. Este trabalho tem o objetivo de apresentar uma alternativa eficiente para a purificação de biogás por meio da produção de uma solução, contendo íons de ferro, na própria planta de produção, bem como a regeneração desta solução. O mecanismo utilizado para produzir a solução foi por meio da corrosão eletroquímica de placas de ferro metálico submetido à diferentes correntes elétricas, concentrações salinas (NaCl) e tempo de preparo. Para avaliar a eficiência das soluções preparadas, na remoção do H<sub>2</sub>S, e na regeneração destas, foi utilizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) como forma de planejamento experimental. Determinou-se as concentrações de ferro das soluções imediatamente após seu preparo e após os ensaios de purificação e regeneração. A partir dos resultados obteve-se modelos matemáticos válidos para otimização dos processos de produção e regeneração da solução de ferro. Verificou-se que houve uma redução da concentração dos íons de Fe3+ durante testes com o biogás e foi possível a regeneração da solução, possibilitando o seu reuso.

**Palavras-chave:** energia renovável; digestão anaeróbia; remoção de sulfeto; sulfeto de hidrogênio.

# ABSTRACT

The biogas produced by the anaerobic digestion of organic waste, depending on its intended use in boilers, heaters, and engines or as biofuel, needs to go through a purification process. Purification aims to reduce the concentrations of some compounds such as carbon dioxide (CO2) and hydrogen sulfide (H2S), which respectively reduce combustion power and cause serious corrosion problems. Among the operations most used to remove contaminants from biogas, absorption, adsorption, membrane filtration, biofiltration, microaeration and cooling can be mentioned. Among these, the most used is absorption with the use of a specific solution through simple solubilization or chemical reaction between the contaminant and a solute. One of the solutes used is iron (Fe), either in free form or chelated with some material. But the production of these chelated substances requires a specific process and makes the purification step more expensive. This work aims to present an efficient alternative for the purification of biogas through the production of a solution, containing iron ions, in the production plant, as well as the regeneration of this solution. The mechanism used to produce the solution was through the electrochemical corrosion of metallic iron plates subjected to different electrical currents, salt concentrations (NaCl) and time. To evaluate the efficiency of the prepared solutions, in the removal of H<sub>2</sub>S, and their regeneration, the Central Composite Rotational Design (CCRD) was used as a form of experimental planning. The iron concentrations of the solutions were determined immediately after their preparation and after the purification and regeneration tests. From the results, valid mathematical models were obtained to optimize the production and regeneration processes of the iron solution. It was found that there was a reduction in the concentration of Fe<sup>3+</sup> ions during tests with biogas and it was possible to regenerate the solution, enabling its reuse.

**Keywords:** renewable energy; anaerobic digestion; sulfide removal; hydrogen sulfide.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 - Sintomas e efeitos da exposição ao H₂S na saúde humana (Continua).	13
Fotografia 1 - Configuração do sistema utilizado para o preparo das soluções	21 23
ologialia z - Alfioslias preparadas para delefitilitação das concentrações de r e	20
Figura 1 – Etapas do experimento	20
Figura 2 – Esquema do aparato experimental dos ensaios de purificação	24
igura 3 – Esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios de regeneração da solução	, 26
Gráfico 1 – Superfície de resposta para Fe <sup>3+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) reagido após purificação (Concentração de NaCl x Densidade elétrica)	32
Gráfico 2 - Superfície de resposta para Fe <sup>3+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) reagido após purificação (Concentração de NaCl x Tempo)	33
Gráfico 3 - Superfície de resposta para Fe <sup>3+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) reagido após purificação (Densidade elétrica x Tempo)	33
Gráfico 4 – Superfície de resposta para a Fe <sup>2+</sup> (%) regenerado (Vazão de ar x Tempo)	38

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações para o Biometano de produtos e resíduos         agrossilvopastoris e comerciais	12
Tabela 2 - Valores reais e codificados das variáveis independentes considerados para o preparo das soluções	22
Tabela 3 - Valores reais e codificados das variáveis independentes considerados para a regeneração	27
Tabela 4 - Resultados das concentrações dos íons de Fe obtidas a partir dascondições estabelecidas no planejamento de experimentos	28
Tabela 5 – Quantidade de Fe <sup>3+</sup> reagido durante os testes de purificação	29
Tabela 6 – ANOVA para a quantidade de Fe <sup>3+</sup> reagido	30
Tabela 7 - ANOVA para a quantidade de Fe <sup>3+</sup> reagido (com relação aos fatores significativos)	30
Tabela 8 – Efeitos dos fatores considerados nos ensaios de preparo de solução	31
Tabela 9 – Teste F do modelo matemático para quantidade de Fe <sup>3+</sup> reagido após testes de purificação	32
Tabela 10 - Condições ideais para otimização da redução de Fe <sup>3+</sup> durante proces de purificação	so 34
Tabela 11 - Percentual de Fe <sup>2+</sup> regenerado	34
Tabela 12 – ANOVA para percentual de Fe <sup>2+</sup> regenerado	35
Tabela 13 - ANOVA para percentual de Fe <sup>2+</sup> regenerado (com relação aos fatores significativos)	s 36
Tabela 14 - Efeitos dos fatores considerados nos ensaios de regeneração	36
Tabela 15 - Teste F do modelo matemático para percentual de Fe <sup>2+</sup> regenerado	37
Tabela 16 – Condições ideais para otimização da regeneração de Fe <sup>2+</sup>	38

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	Biogás	11
2.2	Sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	13
2.3	Purificação do biogás	14
2.3.1	Absorção química	15
<u>2.3.1.1</u>	Eletrólise	17
3	OBJETIVOS	19
3.1	Objetivo geral	19
3.1.1	Objetivos específicos	19
4	MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1	Organização das etapas de realização dos experimentos	20
4.2	Preparo das soluções contendo íons de Fe	21
4.3	Determinação das concentrações de íons de Fe nas soluções	23
4.4	Realização dos ensaios de purificação do biogás	24
4.5	Realização dos ensaios de regeneração das soluções	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	Concentrações de íons de Fe obtidas na eletrólise	28
5.2	Otimização da etapa de produção da solução de Fe	29
5.3	Validação do processo de preparo de soluções de Fe	32
5.4	Otimização da etapa de regeneração	34
5.5	Validação do processo de regeneração	37
6	CONCLUSÃO	39
REFERÊN	ICIAS	40

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e da atividade industrial juntamente com a globalização são fatores importantes que impulsionam o aumento da demanda de energia. Neste cenário, torna-se necessário o estímulo ao uso de energia provenientes de fontes renováveis.

O Brasil possui uma matriz energética equilibrada quando se compara as fontes de energia renováveis e não renováveis (BRASIL, 2019). Em relação às fontes renováveis a partir da biomassa, o Brasil conta com o etanol, o biodiesel e o biogás.

Para que o biogás se torne um dos três grandes combustíveis do Brasil é importante localizar mais fontes promissoras a partir de resíduos de cadeias produtivas e promover e incentivar o desenvolvimento científico e tecnológico do setor. Conforme Xue et al. (2020), esse desenvolvimento desempenha um papel vital na abordagem do conflito entre meio ambiente, energia e desenvolvimento econômico.

A criação de animais confinados e as atividades agroindustriais são exemplos de fontes promissoras de resíduos a serem utilizados para produção de biogás. A correta destinação dos dejetos e efluentes originados nessas atividades têm se constituído uma prática importante para a regularidade ambiental das propriedades agrícolas e das indústrias brasileiras. Este cenário, juntando uma grande geração de resíduos com a necessidade de uma correta destinação, favorece a cadeia do biogás.

Seja qual for o meio de geração do biogás, é necessário realizar estudos sobre as melhores condições para sua produção e purificação. O principal objetivo na purificação do biogás é o aumento da concentração do seu constituinte mais importante, o metano (CH<sub>4</sub>). Para aumentar a sua concentração é necessário reduzir a de outros componentes que ou diminuem o poder calorífico da mistura ou causam problemas operacionais. Substâncias como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), a amônia (NH<sub>3</sub>) e os siloxanos estão entre os principais contaminantes.

A purificação do biogás é um dos fatores mais importantes para tornar o biogás uma fonte viável de energia renovável devido aos custos causados pela corrosão dos equipamentos pela presença do H<sub>2</sub>S e ao baixo rendimento da

combustão pela alta concentração do CO<sub>2</sub>. Portanto, um sistema de purificação deve possuir, como característica principal, um baixo custo de implantação e operação e uma alta eficiência de remoção dos contaminantes apresentados. Entre os diversos processos de purificação utilizados encontra-se a absorção, que utiliza soluções específicas que removem um ou mais contaminantes do biogás. Essas soluções podem ser constituídas por solutos que reagem com alguns dos componentes do biogás ou podem solubilizar os demais gases sem qualquer reação química. Portanto, soluções que sejam mais eficientes do que a água são procuradas para os processos de purificação de biogás por absorção.

A proposta do presente trabalho foi avaliar a produção por eletrólise e a regeneração de uma solução, contendo íons de ferro, para que pudesse ser utilizada na purificação de biogás por absorção.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Biogás

O biogás apresenta um grande potencial para substituição da energia fóssil, contribuindo positivamente para otimizar a estrutura energética mundial e aumentar a segurança energética nacional, além de ter um papel importante no tratamento e utilização de resíduos (BARBERA et al., 2019; XUE et al., 2020).

A digestão anaeróbia, pela qual se produz o biogás, pode ser descrita como um processo de degradação de materiais orgânicos por parte de bactérias específicas (EDWIGES et al., 2019).

De acordo com Divya, Gopinath e Christy (2015), esse processo pode ser dividido em 4 fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Na hidrólise há a quebra de material orgânico complexo (carboidratos, proteínas, lipídios) em material orgânico mais simples (açúcares, aminoácidos, ácidos graxos). A acidogênese consiste na conversão do material orgânico simples em ácidos orgânicos, enquanto na acetogênese estes ácidos orgânicos são convertidos em acetato, hidrogênio (H<sub>2</sub>) e CO<sub>2</sub>. Por fim, na metanogênese há a formação do CH<sub>4</sub>.

Ao final do processo pode ocorrer a produção do sulfato juntamente com o biogás, dando origem a uma nova etapa, a sulfetogênese. O sulfato atua como oxidante de material orgânico, o que é um grande problema, pois, além de oxidar matéria orgânica que poderia ser convertida em CH<sub>4</sub>, por atuar como oxidante, resulta no H<sub>2</sub>S. Esta substância é formada pela fermentação anaeróbica de compostos contendo enxofre, principalmente proteínas (TUINIER; ANNALAND, 2012; KHOSHNEVISAN et al., 2017).

A composição do biogás corresponde, geralmente, à seguinte distribuição, conforme Goswami et al. (2016):

- Metano (CH<sub>4</sub>): 50 a 75%;
- Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>): 25 a 50%;
- Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S): 0 a 3%;
- Outros gases (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>): 0 a 10%.

Estas concentrações variam em função das condições do processo da biodigestão, como temperatura e pH, e por conta do tipo de matéria orgânica que será utilizada, como resíduos agrícolas, efluentes industriais, lodo de esgoto, dentre outras (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; SISANI et al., 2014).

Segundo Bley Jr. (2015), o biogás pode ser utilizado para produção de calor, por meio da queima direta (energia térmica), produção de energia elétrica, com motogeradores, ou ainda na produção de combustíveis automotivos. Porém, antes de ser utilizado, o biogás deve passar por processos adequados de tratamento, pois nem todos os gases constituintes são benéficos.

Independente de qual for a finalidade da utilização do biogás, o principal objetivo dos processos de tratamento é a remoção das impurezas, principalmente o H<sub>2</sub>S (MIKI, 2018).

Miki (2018) ainda afirma que para usos mais nobre, como a produção de combustível automotivo, o tratamento necessita alcançar uma eficiência que resulte no biometano. O biometano é, normalmente, utilizado como combustível para carros, ônibus, caminhões e até tratores. Em 2015, a Resolução Nº 8, de 30 de janeiro, publicada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP), definiu a especificação do biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular e às instalações comerciais e residenciais. Segundo esta resolução, o biometano deveria apresentar concentrações limitadas de componentes potencialmente corrosivos de modo que a segurança e a integridade dos equipamentos fossem preservadas. Estas especificações estão apresentadas na Tabela 1.

		Li	mite
Característica	Unidade	Região Norte	Demais Regiões
Metano, mínimo.	% mol	90,0 a 94,0	96,5
Oxigênio, máximo.	% mol	0,8	0,5
CO <sub>2</sub> , máximo.	% mol	3,0	3,0
CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> , máximo.	% mol	10,0	3,5
Enxofre total, máximo.	mg∙m-³	70	70
Gás sulfídrico (H₂S), máximo.	mg∙m-³	10	10

Tabela 1 - Especificações para o Biometano de produtos e resíduos agrossilvopastoris e comerciais

Fonte: Adaptado de ANP (2015)

Na União Europeia, através do projeto Biogasmax, foram apresentadas as especificações para o biometano para França, Suíça, Suécia, Holanda, Alemanha e Áustria. A exigência mínima do teor de metano, 96,0 % mol, assemelha-se muito as especificações da ANP. Já a concentração máxima para o H<sub>2</sub>S é de 5,4 mg.m<sup>-3</sup>, valor ainda mais restritivo que o indicado pela ANP (HUGUEN; LE SAUX, 2010).

Nota-se que para a obtenção de biometano o processo de purificação precisa de uma alta eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S, visto que os valores limites, nacional e internacional, para concentração de tal componente são bem baixos.

## 2.2 Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S)

O H<sub>2</sub>S é um gás incolor e altamente tóxico à saúde humana. Em baixas concentrações apresenta odor desagradável (cheiro de ovo podre) mas, conforme a concentração aumenta, o odor torna-se imperceptível, o que potencializa sua periculosidade, uma vez que surge a dificuldade de notar sua presença. Os possíveis efeitos potenciais desse gás são: irritação nos olhos e nariz, tontura, fadiga, náusea, tosse, diarreia, perda de apetite, irritação na pele, dor no peito, gastrite, dor de cabeça, danos neurológicos, convulsões, coma e até a morte (GUERRERO et al., 2016; KHOSHNEVISAN et al., 2017).

A Occupational Safety and Health Administration - OSHA (Administração de Segurança e Saúde Social Ocupacional) dos Estados Unidos, tem publicado os principais sintomas de acordo com a concentração de exposição ao H<sub>2</sub>S (Quadro 1).

Concentração	Sintomas / Efeitos
0,01-1,5	Limite de detecção do odor
2 - 5	Exposição prolongada pode causar náusea, irritação nos olhos, dor de cabeça
20	Possível fadiga, perda de apetite, dor de cabeça, irritabilidade, falta de memória, tontura.
50 - 100	Ligeira conjuntivite ("olho de gás") e irritação do trato respiratório após 1 hora. Pode causar problemas digestivos e perda de apetite.
100	Tosse, irritação nos olhos, perda do olfato após 2-15 minutos (fadiga olfativa). Respiração alterada, sonolência após 15-30 minutos. Irritação da garganta após 1 hora. Aumento gradual da gravidade dos sintomas ao longo de várias horas. A morte pode ocorrer após 48 horas.
100 - 150	Perda de olfato (fadiga olfativa ou paralisia).
200 - 300	Conjuntivite e irritação do trato respiratório após 1 hora. Edema pulmonar pode ocorrer por exposição prolongada.
500 - 700	Colapso em 5 minutos. Danos graves aos olhos em 30 minutos. Morte depois de 30 a 60 minutos.

Quadro 1 - Sintomas e efeitos da exposição ao H<sub>2</sub>S na saúde humana (Continua)

700 - 1000	Rápida inconsciência, colapso imediato dentro de 1 a 2 respirações, a respiração para, morte em poucos minutos.
1000 - 2000	Morte quase instantânea.
	Fourtes Adoutedo do OOUA (0040)

Fonte: Adaptado de OSHA (2018)

Além de prejudicial à saúde do homem, o H<sub>2</sub>S também contribui para corrosão de máquinas, equipamentos, tanques tubulações, entre outros. Isto acontece quando este gás se converte, na combustão, em dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), sofre oxidação e se transforma no trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), que na presença de água solubiliza-se facilmente, formando o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), responsável pelo prejuízo aos equipamentos (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; COLTURATO et al., 2016).

De acordo com Guerrero et al. (2016) e Yuan et al. (2019), o H<sub>2</sub>S também atrapalha o próprio processo de produção do biogás ao inibir a ação dos microrganismos por conta da toxicidade. Ocorre também uma competição pela matéria orgânica entre os microrganismos produtores de CH<sub>4</sub> e microrganismos produtores de H<sub>2</sub>S.

Além dos prejuízos citados, a combustão de biogás contendo altas concentrações de H<sub>2</sub>S aumenta as emissões de SO<sub>2</sub>, que é um precursor da chuva ácida, causando danos à vegetação, construções, entre outros (CHAIPRAPAT et al., 2015; KHOSHNEVISAN et al., 2017).

Todos esses problemas corroboram para a importância da purificação do biogás objetivando a remoção do H<sub>2</sub>S, seja qual for o sistema de conversão de energia, pois este contaminante é considerado o mais nocivo, tóxico e corrosivo (MONTELEONE et al., 2011; CRISTIANO et al., 2020).

## 2.3 Purificação do biogás

De acordo com os trabalhos de Abatzoglou e Boivin (2009), Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011), Awe et al. (2017) e Angelidaki et al. (2018), há vários processos, físicos, químicos e biológicos, que podem ser utilizados para purificação de biogás, cada qual com suas particularidades (eficiência, remoção de constituinte específico, custo de instalação, custo operacional, entre outros).

A absorção, absorção química em soluções aquosas, adsorção química com adsorventes sólidos, separação por membranas, condensação criogênica, adsorção

por oscilação de pressão, filtros biológicos e tratamento biológico através de dosagem de oxigênio no biodigestor são alguns dos exemplos de purificação de biogás mencionados pelos autores citados acima.

O princípio da absorção está relacionado a transferência de um soluto de um gás para um líquido. Essa absorção pode ser física, quando a diferença de solubilidade dos compostos no líquido é a responsável pelo processo, ou pode ser química, quando ocorrem reações químicas entre o soluto do gás e compostos do líquido que intensificam o processo (BORSCHIVER; DA SILVA, 2014; GASPAROVIC et al., 2019).

#### 2.3.1 Absorção química

Quando num processo de absorção tem-se a ocorrência de uma reação química entre o gás absorvido fisicamente e o líquido solvente, podendo este líquido ser ou não regenerado, o processo é de uma absorção química. Difere de uma absorção física em que o gás absorvido é simplesmente dissolvido no solvente líquido. Dentre os principais processos com ocorrência de reações químicas para purificação de gases ácidos temos o uso de soluções de aminas, amônia, soluções alcalinas, soluções oxidantes e soluções contendo sais de ferro.

Um dos processos utilizados para remoção de H<sub>2</sub>S do biogás é a absorção química, onde o enxofre (soluto) contido no biogás é transferido para um líquido. Quando ocorre reação química, a absorção do soluto aumenta, pois a presença dos reagentes no meio aquoso potencializa a solubilidade deste soluto (LEITE; BERTOLI; BARROS, 2005; GASPAROVIC et al., 2019). Dentre os compostos utilizados no processo de absorção química para remoção de H<sub>2</sub>S, tem-se as soluções contendo Fe (FRARE; GIMENES; PEREIRA, 2009). A eficiência da purificação deve-se ao emprego da razão adequada entre as vazões de gás e de líquido no interior da coluna de absorção.

Soluções aquosas de sais de ferro são muito utilizadas como solvente para remoção do sulfeto de hidrogênio. O mecanismo leva a precipitação do FeS na forma insolúvel. Esses sais de ferro reduzidos podem ser convertidos a sais férricos pela oxidação com ar. As reações (1) e (2) ilustram como o H<sub>2</sub>S pode ser removido.

$$2FeCl_2 + 2H_2S \rightarrow 2FeS + 4HCl \tag{1}$$

$$2FeCl_3 + H_2S \rightarrow S^\circ + 2FeCl_2 + 2HCl$$
(2)

Conforme Frare, Gimenes e Pereira (2009), a grande vantagem do uso de soluções de Fe é a possibilidade de regeneração da mesma por meio da inserção de oxigênio, resultando em um baixo consumo dos produtos químicos, e na separação do enxofre insolúvel formado, que pode ser comercializado. As equações (3) e (4) ilustram as etapas de solubilização do H<sub>2</sub>S e a sua oxidação, respectivamente.

$$H_2S_{(g)} \rightarrow H_2S_{(aq)} \tag{3}$$

$$H_2S_{(aq)} + 2Fe^{3+} \rightarrow S^0 + 2H^+ + 2Fe^{2+}$$
(4)

As etapas que ocorrem durante a regeneração da solução são representadas pelas equações (5) e (6).

$$O_2(g) \rightarrow O_2(aq)$$
 (5)

$$O_{2 (aq)} + 4Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-$$
 (6)

Na equação (6) verifica-se que o composto  $Fe^{2+}$  é regenerado, pela reação com o oxigênio, para a forma  $Fe^{3+}$ , e pode ser novamente utilizado na etapa de remoção de H<sub>2</sub>S.

Frare, Gimenes e Pereira (2009) e Maia et al., (2017), utilizaram soluções de Fe quelado com EDTA em suas pesquisas e obtiveram remoções de H<sub>2</sub>S próximas a 100%.

Portanto, o uso de soluções contendo íons de Fe são uma alternativa viável para utilizar nos processos de purificação de biogás. Uma forma de gerar os íons de Fe, próximo do local de consumo, pode ser por meio da eletrólise.

#### 2.3.1.1 Eletrólise

Conforme Ciscato (1988) e Ticianelli, Camara e Santos (2005), a eletrólise é um processo não espontâneo que utiliza corrente elétrica para provocar reações químicas. Para produzir a corrente elétrica, uma fonte de energia é conectada a dois eletrodos, um com carga positiva (ânodo) e outro com carga negativa (cátodo), ambos ficam em contato com o eletrólito que é o meio condutor iônico presente na célula eletrolítica. No ânodo ocorre a oxidação (elétrons saem da célula eletrolítica) enquanto no cátodo ocorre a redução (elétrons entram na célula eletrolítica). Na eletrólise, o valor do potencial de corrente mínimo necessário, aplicado ao sistema, deverá estar de acordo com os potenciais de redução/oxidação das espécies químicas que existem na solução.

A eletrólise pode ser ígnea ou em solução. Na ígnea o condutor iônico será somente o eletrólito fundido. Já na eletrólise em solução o composto iônico é dissolvido em água, logo, haverá também a ionização da água. Os eletrodos podem ser inertes ou ativos. No primeiro caso, os eletrodos não participam das reações químicas, servem apenas como condutores de elétrons (eletrodos de grafite e de platina são utilizados como eletrodos inertes). Quando os eletrodos influenciam nas reações químicas são chamados ativos ou não inertes, é o caso do eletrodo de ferro, alumínio e cobre (CISCATO, 1988).

Soluções contendo íons de Fe podem ser produzidas por meio da eletrólise em solução. O eletrodo de ferro irá sofrer oxidação ao ser utilizado como ânodo, em uma solução salina de cloreto de sódio (NaCI), fornecendo elétrons a corrente elétrica, pois este material apresenta maior potencial de oxidação que os ânions Cl<sup>-</sup> e OH<sup>-</sup>, presentes no meio. As semirreações que ocorrem no ânodo são descritas abaixo pelas equações (7) e (8).

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \tag{7}$$

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-}$$
 (8)

A produção dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  ocorrem quando é aplicada uma tensão de 0,04 e 0,44 V, respectivamente. Logo, ao aplicar-se a diferença de potencial na solução, as condições operacionais como densidade de corrente elétrica, concentração da solução salina e tempo de preparo devem ser controladas para obter-se a maior quantidade de  $Fe^{3+}$  em relação ao  $Fe^{2+}$ .

# **3 OBJETIVOS**

# 3.1 Objetivo geral

Avaliar a produção e regeneração de solução, contendo íons de ferro, para auxiliar na remoção de H<sub>2</sub>S de biogás por absorção química.

# 3.1.1 Objetivos específicos

- Otimizar o preparo de soluções contendo íons de Fe por meio de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR);
- Otimizar o processo de regeneração das soluções de Fe por meio de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

# **4 MATERIAL E MÉTODOS**

# 4.1 Organização das etapas de realização dos experimentos

A realização dos experimentos contemplou 7 etapas conforme ilustrado na Figura 1.





Fonte: Autoria própria (2020)

A etapa (3) foi realizada externamente à universidade, em um biodigestor instalado em uma propriedade rural localizada no município de São Miguel do Iguaçu, Paraná. O biodigestor, do tipo canadense, recebe os dejetos das granjas da criação de, aproximadamente, cinco mil suínos. Os suínos dessa granja são criados de acordo o ciclo denominado de terminação ou acabamento. Esse ciclo tem como característica uma alimentação dos animais para que alcancem as características de carne estipuladas pelo mercado consumidor de suínos. Normalmente os animais são alojados com um peso inicial entre 20 a 30 kg e retirados, para abate, com um peso variando entre 120 e 130 kg. Portanto, a alimentação e o manejo do ciclo conferem aos dejetos, que constitui o substrato dos biodigestores, características próprias do sistema de criação. O biogás bruto desse biodigestor apresentou uma concentração de H<sub>2</sub>S de aproximadamente 6.000 ppm no dia dos ensaios.

As demais etapas foram realizadas nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Medianeira.

#### 4.2 Preparo das soluções contendo íons de Fe

As soluções contendo íons de Fe, utilizadas nos ensaios, foram preparadas por meio da eletrólise. Para esta etapa foram utilizados os seguintes materiais: béquer de 5 L, água destilada, cloreto de sódio (NaCl), fonte de alimentação (Marca Instrutherm, Modelo FA3050) de corrente contínua e 2 eletrodos de ferro com 322 cm<sup>2</sup> de área ativa.

A metodologia pode ser descrita da seguinte forma: inicialmente foram adicionados 5 L de água destilada em um béquer de vidro juntamente ao NaCl. Os eletrodos de ferro foram conectados a um suporte isolante de tecnil e PVC e à fonte de alimentação de corrente. Na Fotografia 1 pode-se observar o sistema configurado para a produção das soluções.



Fotografia 1 - Configuração do sistema utilizado para o preparo das soluções

Fonte: Autoria própria (2020)

Para o preparo das soluções a serem testadas nos ensaios de purificação, as variáveis manipuladas foram a densidade de corrente elétrica (corrente elétrica / área dos eletrodos), a concentração comum de NaCl e o tempo de eletrólise. Utilizou-se o planejamento de experimentos denominado de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Esta metodologia foi utilizada para avaliar as relações entre variáveis dependentes (variáveis respostas) e variáveis independentes (variáveis manipuladas). Na Tabela 2 são apresentados os valores reais (de acordo com a sua unidade de medida) e os codificados, das variáveis independentes considerados no preparo das soluções para cada ensaio. As faixas de valores consideradas para cada parâmetro foram definidas com base em ensaios preliminares. No processo de codificação das variáveis de concentração de NaCl, densidade de corrente elétrica e tempo, foi utilizada a equação 9.

$$X_{i} = (Z_{i} - Z_{m}) / (\Delta Z / 2)$$

$$\tag{9}$$

Sendo,

X<sub>i</sub> = valor codificado da variável independente;

Z<sub>i</sub> = valor real da variável independente;

Z<sub>m</sub> = valor médio entre os níveis +1 e -1;

 $\Delta Z$  = diferença entre os níveis +1 e -1.

Ensaio	Conc Na	entração de aCl (g.L⁻¹)	Densidade elétrica (mA.cm <sup>-2</sup> )		Ter	npo (min)
	<b>X</b> <sub>1</sub>	Valor Real	<b>X</b> <sub>2</sub>	Valor Real	<b>X</b> 3	Valor Real
A	0	0,20	0	4,00	0	7,5
В	0	0,20	0	4,00	0	7,5
С	0	0,20	0	4,00	0	7,5
D	0	0,20	0	4,00	0	7,5
E	1	0,29	1	5,19	1	9,0
F	1	0,29	1	5,19	-1	6,0
G	1	0,29	-1	2,81	1	9,0
Н	1	0,29	-1	2,81	-1	6,0
I	-1	0,11	1	5,19	1	9,0
J	-1	0,11	1	5,19	-1	6,0
K	-1	0,11	-1	2,81	1	9,0
L	-1	0,11	-1	2,81	-1	6,0
М	-1,68	0,05	0	4,00	0	7,5
Ν	1,68	0,35	0	4,00	0	7,5
0	0	0,20	-1,68	2,00	0	7,5
Р	0	0,20	1,68	6,00	0	7,5
Q	0	0,20	0	4,00	-1,68	5,0
R	0	0,20	0	4,00	1,68	10,0

Tabela 2 - Valores reais e codificados das variáveis independentes considerados para o
preparo das soluções

Fonte: Autoria própria (2021)

A partir das soluções obtidas em cada um dos 18 ensaios (de A até R) foram determinadas as concentrações de íons de ferro.

# 4.3 Determinação das concentrações de íons de Fe nas soluções

Para realizar a determinação das concentrações dos íons de Fe nas soluções preparadas, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 2, foram utilizadas soluções de 1,10-fenantrolina (1 g.L<sup>-1</sup>) e ácido ascórbico (100 g.L<sup>-1</sup>), previamente preparadas, além de solução tampão de pH 4 e água destilada.

Para determinação da concentração dos íons de Fe<sup>2+</sup> adotou-se o seguinte procedimento: em um balão volumétrico de 50 mL foram adicionados 10 mL de solução de fenantrolina, 2,5 mL de solução tampão de pH 4 e 2,5 mL da solução contendo íons de ferro. Completou-se o volume total do balão com água destilada.

Para determinação da concentração de Fe total, repetiu-se o procedimento acima, porém, antes de completar o volume total do balão com água destilada, foram adicionados 1,5 mL de solução de ácido ascórbico. Essa solução reduz o Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>, tornando a concentração de Fe<sup>2+</sup> equivalente a concentração de Fe total.

Na Fotografia 2 podem ser observados alguns balões preparados para determinação das concentrações de Fe. O primeiro contendo amostra em branco (para calibração do equipamento de leitura), os 3 seguintes contendo amostra para determinação de Fe<sup>2+</sup> e os últimos 3 para determinação de Fe total.



Fotografia 2 - Amostras preparadas para determinação das concentrações de Fe

Fonte: Autoria própria (2020)

Todas as análises foram realizadas em triplicata. Após 2 horas do preparo, realizou-se a medição da absorbância de cada amostra (comprimento de onda de 510 nm) através de um espectrofotômetro (Marca Hach, modelo 2800).

Com o valor da absorbância, obteve-se as concentrações de Fe<sup>2+</sup> e Fe total por meio de curva de calibração elaborada em ensaios preliminares. A concentração de Fe<sup>3+</sup> foi obtida a partir da diferença da concentração de Fe<sup>2+</sup> e Fe total.

# 4.4 Realização dos ensaios de purificação do biogás

Na Figura 2 pode ser observada uma ilustração da disposição do aparato experimental utilizado nos ensaios. Para cada ensaio, adicionou-se na coluna de absorção 800 mL da solução a ser testada. O biogás bruto foi succionado para a coluna com auxílio do compressor (Marca Schulz, Modelo Pro CSV10), a vazão foi controlada com o rotâmetro, sendo que para os testes adotou-se a vazão de 7,2 NL.min<sup>-1</sup>.



Figura 2 – Esquema do aparato experimental dos ensaios de purificação

Fonte: Autoria própria (2021)

O tempo de cada ensaio variou em função da observação do comportamento da cor da solução. Quando era observado que a solução atingia

uma coloração incolor, considerava-se o esgotamento da solução e o teste era encerrado. Todos os ensaios foram realizados no mesmo dia, a fim de evitar variações nas condições do biogás bruto.

As soluções obtidas pós-purificação, ou seja, as soluções após o ensaio de purificação, foram armazenadas e levadas para o laboratório da universidade para realizar as análises das concentrações de Fe total e Fe<sup>2+</sup> e, assim, obter os valores de concentrações de Fe<sup>3+</sup>, como já descrito no item 4.3.

A variação da concentração de Fe<sup>3+</sup>, considerando as concentrações de início e térmico do ensaio de purificação, foi utilizada como variável resposta no DCCR. As soluções pós-purificação também foram utilizadas para realização de ensaios de regeneração, ou seja, de recuperação da concentração de Fe<sup>3+</sup>.

### 4.5 Realização dos ensaios de regeneração das soluções

Para os testes de regeneração foram utilizadas as soluções obtidas após cada ensaio de purificação. Todas as soluções armazenadas, após cada um dos ensaios, foram misturadas para homogeneização em um único recipiente. O objetivo desta mistura foi obter uma condição inicial idêntica para todos os testes de regeneração. A partir desta solução homogênea, foram determinadas as concentrações de Fe total, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, seguindo procedimento detalhado no item 4.3.

Nos ensaios de regeneração, utilizou-se uma coluna idêntica àquela utilizada na purificação, incluindo o volume de solução utilizado que também foi de 800 mL.

A regeneração da solução foi realizada pela injeção de ar atmosférico, alimentado por um compressor (Marca Schulz, Modelo Pro CSV10) na base da coluna. A vazão de ar foi controlada por meio de um rotâmetro. Na Figura 3 pode ser observada uma ilustração da disposição dos equipamentos utilizados nos ensaios de regeneração.



Figura 3 – Esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios de regeneração da solução

Na etapa de regeneração, a vazão de ar e o tempo da regeneração foram as variáveis independentes (controladas) para os ensaios.

Após a realização dos ensaios de regeneração, foram determinadas as concentrações de Fe total, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> das soluções, assim como já detalhado no item 4.3.

Para otimizar o processo de regeneração das soluções utilizou-se também o planejamento de experimentos DCCR. Na Tabela 3 encontram-se os valores, reais e codificados, das variáveis independentes considerados para esses ensaios. As faixas de valores consideradas para cada parâmetro foram definidas com base em ensaios preliminares. No processo de codificação foi utilizada novamente a equação 9.

Ensaio	Va (	izão de ar (L.min⁻¹)	Tempo (min)		
	<b>X</b> <sub>1</sub>	Valor Real	<b>X</b> <sub>2</sub>	Valor Real	
А	0	5,5	0	12,5	
В	0	5,5	0	12,5	
С	0	5,5	0	12,5	
D	0	5,5	0	12,5	
Е	1	7,3	1	17,8	
F	1	7,3	-1	7,2	
G	-1	3,7	1	17,8	
Н	-1	3,7	-1	7,2	
I	1,41	8,0	0	12,5	
J	-1,41	3,0	0	12,5	
K	0	5,5	1,41	20,0	
L	0	5,5	-1,41	5,0	
	Font	e: Autoria pró	pria (202 <sup>-</sup>	1)	

Tabela 3 - Valores reais e codificados das variáveis independentes considerados para a regeneração

A variável resposta considerada para o DCCR dessa etapa foi o percentual

de Fe<sup>2+</sup> regenerado após ensaios.

# **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 5.1 Concentrações de íons de Fe obtidas na eletrólise

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das concentrações de íons de Fe (Fe total, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) para cada uma das soluções preparada por meio da eletrólise, de acordo com o planejamento experimental das variáveis Concentração de NaCl, Densidade de corrente elétrica e Tempo.

Ensaio	Conce de (g	Concentração de NaCl (g.L <sup>-1</sup> )		sidade trica .cm⁻²)	Tempo (min)		Concentração de íons de (mg.L <sup>-1</sup> )		ons de Fe	
	<b>X</b> 1	Valor Real	<b>X</b> 2	Valor Real	<b>X</b> 3	Valor Real	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe total	
А	0	0,20	0	4,00	0	7,5	1,20	35,01	36,21	
В	0	0,20	0	4,00	0	7,5	2,11	38,57	40,69	
С	0	0,20	0	4,00	0	7,5	3,13	36,11	39,24	
D	0	0,20	0	4,00	0	7,5	2,15	41,10	43,24	
Е	1	0,29	1	5,19	1	9,0	3,41	57,83	61,24	
F	1	0,29	1	5,19	-1	6,0	1,26	39,96	41,22	
G	1	0,29	-1	2,81	1	9,0	2,53	30,62	33,14	
Н	1	0,29	-1	2,81	-1	6,0	1,48	22,70	24,18	
I	-1	0,11	1	5,19	1	9,0	2,71	57,51	60,23	
J	-1	0,11	1	5,19	-1	6,0	2,21	34,12	36,33	
K	-1	0,11	-1	2,81	1	9,0	1,74	30,02	31,76	
L	-1	0,11	-1	2,81	-1	6,0	0,92	14,52	15,44	
М	-1,68	0,05	0	4,00	0	7,5	2,81	34,28	37,09	
Ν	1,68	0,35	0	4,00	0	7,5	2,71	41,48	44,19	
0	0	0,20	-1,68	2,00	0	7,5	1,17	17,71	18,88	
Р	0	0,20	1,68	6,00	0	7,5	2,87	39,74	42,61	
Q	0	0,20	0	4,00	-1,68	5,0	2,65	20,14	22,79	
R	0	0,20	0	4,00	1,68	10,0	4,55	31,16	35,70	

Tabela 4 - Resultados das concentrações dos íons de Fe obtidas a partir das condiçõesestabelecidas no planejamento de experimentos

Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que as concentrações de íons Fe<sup>3+</sup> variaram de 14,52 a 57,83 mg.L<sup>-1</sup>. As maiores concentrações de íons Fe<sup>3+</sup> foram obtidas nos ensaios E e I.

Os valores de concentração de íons de Fe<sup>3+</sup> obtidos no ponto central (Ensaios A, B, C e D) apresentaram um valor médio de 37,70 mg.L<sup>-1</sup> e um coeficiente de variação de 7,36%, mostrando uma baixa variabilidade dos dados.

#### 5.2 Otimização da etapa de produção da solução de Fe

Na Tabela 5 são mostradas as quantidades de Fe<sup>3+</sup> reagido (diferença entre a concentração inicial e final) após os testes de purificação do biogás, de acordo com os parâmetros considerados para o preparo de cada solução.

Ensaio	Conc Na	centração de aCI (g.L <sup>-1</sup> )	Densi (r	dade elétrica nA.cm <sup>-2</sup> )	Ter	npo (min)	Fe <sup>3+</sup> reagido (mg.L <sup>-1</sup> )
	<b>X</b> <sub>1</sub>	Valor Real	<b>X</b> <sub>2</sub>	Valor Real	<b>X</b> 3	Valor Real	Y
Α	0	0,20	0	4,00	0	7,5	26,61
В	0	0,20	0	4,00	0	7,5	29,83
С	0	0,20	0	4,00	0	7,5	27,30
D	0	0,20	0	4,00	0	7,5	22,47
Е	1	0,29	1	5,19	1	9,0	44,07
F	1	0,29	1	5,19	-1	6,0	37,03
G	1	0,29	-1	2,81	1	9,0	29,80
Н	1	0,29	-1	2,81	-1	6,0	17,49
I	-1	0,11	1	5,19	1	9,0	35,23
J	-1	0,11	1	5,19	-1	6,0	19,95
K	-1	0,11	-1	2,81	1	9,0	14,20
L	-1	0,11	-1	2,81	-1	6,0	13,92
М	-1,68	0,05	0	4,00	0	7,5	29,23
Ν	1,68	0,35	0	4,00	0	7,5	40,69
0	0	0,20	-1,68	2,00	0	7,5	15,06
Р	0	0,20	1,68	6,00	0	7,5	35,01
Q	0	0,20	0	4,00	-1,68	5,0	14,33
R	0	0,20	0	4,00	1,68	10,0	22,76

Tabela 5 – Quantidade de Fe<sup>3+</sup> reagido durante os testes de purificação

Fonte: Autoria própria (2021)

A quantidade de Fe<sup>3+</sup> que reagiu com o H<sub>2</sub>S em cada ensaio variou de 13,92 a 44,07 mg.L<sup>-1</sup>. As maiores remoções de H<sub>2</sub>S, indicadas pelas concentrações de Fe<sup>3+</sup> que reagiram, foram as soluções preparadas de acordo com as condições dos ensaios E e N.

O preparo das soluções teve alguma influência na remoção do H<sub>2</sub>S pela reação com o Ferro. Nota-se que nem sempre uma maior concentração de Fe<sup>3+</sup> resultou numa maior quantidade deste reagido. Exemplo disso são as soluções D e G, que apresentaram respectivamente uma concentração inicial de Fe<sup>3+</sup> de 41,10 e 30,62 mg.L<sup>-1</sup>, porém a segunda teve 29,80 mg.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> reagido, enquanto a primeira apenas 22,47 mg.L<sup>-1</sup>. Houve também soluções que tinham concentrações iniciais parecidas de Fe<sup>3+</sup> e que apresentaram quantidades deste reagido bem distintas, casos das soluções D e N e também das soluções R, G e K.

A Tabela 6 ilustra a análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos, onde pode-se perceber se as variáveis são significantes.

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	p-valor	
X <sub>1</sub>	303,412	1	0,001846	
(X1) <sup>2</sup>	116,945	1	0,022081	
X <sub>2</sub>	652,902	1	0,000154	
(X <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	2,803	1	0,672677	
<b>X</b> <sub>3</sub>	176,485	1	0,008331	
(X <sub>3</sub> ) <sup>2</sup>	96,830	1	0,032769	
$X_1.X_2$	5,695	1	0,549391	
X <sub>1</sub> .X <sub>3</sub>	1,796	1	0,734714	
$X_2.X_3$	11,834	1	0,393955	
Erro	116,648	8		
Total	1542,272	17		
	Variação explicada ( X <sub>1</sub> : Concentração X <sub>2</sub> : Densidade ( X <sub>3</sub> : Temp	R <sup>2</sup> ): 92,44 % o de NaCl olétrica o		

De acordo com a Tabela 6, a um nível de confiança de 95%, mostraram-se significativos os termos lineares das 3 variáveis codificadas (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> e X<sub>3</sub>) bem como os termos quadráticos das variáveis codificadas da concentração de NaCl e do tempo (X<sub>1</sub><sup>2</sup> e X<sub>3</sub><sup>2</sup>), pois resultaram um p-valor < 0,05. Os demais fatores foram ignorados e suas contribuições foram incorporadas aos resíduos. A ANOVA foi calculada novamente (Tabela 7).

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	p-valor
<b>X</b> 1	303,412	1	0,000252
X <sub>1</sub> ) <sup>2</sup>	130,269	1	0,005714
X <sub>2</sub>	652,902	1	0,000007
X3	176,485	1	0,002085
X <sub>3</sub> ) <sup>2</sup>	94,176	1	0,014523
Erro	138,775	12	
Fotal	1542,272	17	
	Variação explicada X <sub>1</sub> : Concentraçã X <sub>2</sub> : Densidade X <sub>3</sub> : Temj Fonte: Autoria pr	(R <sup>2</sup> ): 91,00 % o de NaCl elétrica oo ópria (2021)	

Tabela 7 - ANOVA para a quantidade de Fe<sup>3+</sup> reagido (com relação aos fatores significativos)

Os efeitos dos fatores significativos são observados na Tabela 8.

Tabela 8	8 – Efeitos dos f	<ul> <li>Efeitos dos fatores considerados nos ensaios de preparo de solução</li> </ul>		
Fator	Efeito	Coeficientes de regressão	Erro padrão	p-valor
Média	26,031	26,031	1,351	0,000000
<b>X</b> 1	9,431	4,716	1,841	0,000252
(X1) <sup>2</sup>	6,287	3,143	1,873	0,005714
<b>X</b> <sub>2</sub>	13,835	6,917	1,841	0,000007
<b>X</b> 3	7,193	3,596	1,841	0,002085
(X <sub>3</sub> ) <sup>2</sup>	-5,345	-2,673	1,873	0,014523

#### Variação explicada (R<sup>2</sup>): 91,00 % X1: Concentração de NaCl X2: Densidade elétrica X3: Tempo Fonte: Autoria própria (2021)

Com relação aos termos lineares, todas as variáveis apresentaram efeitos positivos sobre a quantidade de Fe<sup>3+</sup> reagido, ou seja, ocorre um aumento do valor da resposta a partir do aumento dos valores das variáveis. Porém, a variável Tempo apresentou termo quadrático negativo, levando a concluir que possui um valor de máximo.

Com os dados acima, obteve-se o modelo matemático (equação 10) que representa a quantidade de Fe<sup>3+</sup> reagido após testes de purificação de biogás em função das variáveis independentes consideras para o preparo da solução de Fe.

$$Y = 26,031 + 4,716 x_1 + 3,143 x_1^2 + 6,917 x_2 + 3,596 x_3 - 2,673 x_3^2$$
(10)

Sendo,

Y = Quantidade de  $Fe^{3+}$  reagido;

x<sub>1</sub> = Concentração de NaCl;

x<sub>2</sub> = Densidade elétrica;

 $x_3 = Tempo.$ 

Na Tabela 9 observa-se o Teste F realizado para verificar a validade do modelo acima.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	F tabelado	p-valor
Regressão	1357,244	5	271,449	23,472	3,106	8,25 . 10 <sup>-6</sup>
Resíduos	138,775	12	11,565			
Total		17				
		Fonte: A	utoria própri	a (2021)		

Tabela 9 – Teste F do modelo matemático para quantidade de Fe<sup>3+</sup> reagido após testes de purificação

A variação explicada ( $R^2$ ) de 91%, indicada nas notas das Tabelas 7 e 8, já indicava que o modelo era adequado para avaliar a redução de  $Fe^{3+}$  após purificação, conforme a variação dos parâmetros no preparo das soluções de Fe. A equação foi válida mediante dados da Tabela 9, que apresentaram F calculado > F tabelado e p-valor < 0,05.

# 5.3 Validação do processo de preparo de soluções de Fe

Os Gráficos 1, 2 e 3 ilustram as superfícies de respostas para a quantidade de Fe<sup>3+</sup> reagido após a purificação, de acordo com as três variáveis independentes consideradas, respeitando as faixas de valores adotadas para cada uma.



Gráfico 1 – Superfície de resposta para Fe<sup>3+</sup> (mg.L<sup>-1</sup>) reagido após purificação (Concentração de NaCI x Densidade elétrica)

Fonte: Autoria própria (2021)



Gráfico 2 - Superfície de resposta para Fe<sup>3+</sup> (mg.L<sup>-1</sup>) reagido após purificação (Concentração de NaCl x Tempo)

Gráfico 3 - Superfície de resposta para Fe<sup>3+</sup> (mg.L<sup>-1</sup>) reagido após purificação (Densidade elétrica x Tempo)



Fonte: Autoria própria (2021)

Observando os Gráficos 1, 2 e 3, é possível identificar uma região ótima para potencializar a redução de Fe<sup>3+</sup>, levando em conta apenas o intervalo de valores considerados para cada variável. Observa-se que os limites superiores da Concentração de NaCI e da Densidade elétrica resultaram os melhores resultados. Já a variável Tempo apresentou um ponto de máximo, como já antecipado na discussão dos efeitos (Tabela 8), entre os valores 0,5 e 1,0.

A partir desta região, pode-se identificar, de forma aproximada, valores codificados ideais para cada uma destas variáveis. A Tabela 10 indica esses valores, bem como a estimativa da quantidade de Fe<sup>3+</sup> reagido, levando em conta o modelo matemático obtido (equação 10).

purificação Valor Valor Fator Estimativa de Fe<sup>3+</sup> reagido\* codificado real Concentração de NaCl 1.68 0,35 g.L<sup>-1</sup> Densidade elétrica 1,68 6,00 mA.cm<sup>-2</sup> 55,64 mg.L<sup>-1</sup> Tempo 0,75 8,63 min \*Conforme modelo matemático (equação 10) Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 10 - Condições ideais para otimização da redução de Fe<sup>3+</sup> durante processo de

Realizou-se novamente o processo de preparo de solução com íons de ferro por meio da eletrólise, levando em conta os parâmetros definidos na Tabela 10, bem como a determinação dos íons de Fe e o ensaio de purificação. A quantidade de Fe<sup>3+</sup> reagido foi de 53,14 mg.L<sup>-1</sup>, valor próximo ao estimado (Tabela 10) e superior aos valores obtidos nos ensaios.

#### 5.4 Otimização da etapa de regeneração

Na Tabela 11 podem ser observados os percentuais de Fe<sup>2+</sup> regenerado durante os testes, de acordo com os parâmetros considerados para os ensaios.

	Tabela 11 - Percentual de Fe <sup>2+</sup> regenerado		ado		
Ensaio	v	azão de ar (L.min <sup>-1</sup> )		Tempo (min)	Fe <sup>2+</sup> regenerado (%)
	<b>X</b> 1	Valor Real	<b>X</b> <sub>2</sub>	Valor Real	Y

A	0	5,5	0	12,5	77,50
В	0	5,5	0	12,5	82,10
С	0	5,5	0	12,5	85,63
D	0	5,5	0	12,5	83,04
Е	1	7,3	1	17,8	90,22
F	1	7,3	-1	7,2	70,79
G	-1	3,7	1	17,8	98,12
Н	-1	3,7	-1	7,2	87,51
I	1,41	8,0	0	12,5	98,82
J	-1,41	3,0	0	12,5	92,70
K	0	5,5	1,41	20,0	83,98
L	0	5,5	-1,41	5,0	72,44

Fonte: Autoria própria (2021)

O percentual de Fe<sup>2+</sup> regenerado em cada ensaio variou de 70,79% a 98,82%. A possível precipitação do Fe<sup>2+</sup> juntamente ao enxofre (S), proveniente das etapas de purificação, pode ter contribuído negativamente para regeneração (LAHAV et al., 2004).

Na Tabela 12 está apresentada a análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos, o que permite avaliar a significância de cada fator considerado.

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	p-valor
X <sub>1</sub>	32,059	1	0,360392
(X <sub>1</sub> ) <sup>2</sup>	293,269	1	0,024183
X <sub>2</sub>	268,893	1	0,028530
(X <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	26,154	1	0,405647
X <sub>1</sub> .X <sub>2</sub>	19,448	1	0,469913
Erro	196,248	6	
Total	884,905	11	
	Variação explicada ( X1: Vazão do X2: Temp	R²): 77,82 % e ar o	

De acordo com os resultados da Tabela 12, a um nível de confiança de 95%, mostraram-se significativos o termo quadrático da variável codificada de vazão de ar  $(X_1^2)$  e o termo linear da variável codificada de tempo  $(X_2)$ , pois resultaram um p-valor < 0,05. Os demais fatores foram ignorados e suas contribuições foram incorporadas aos resíduos. A ANOVA foi calculada novamente (Tabela 13).

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	p-valor
(X <sub>1</sub> ) <sup>2</sup>	342,104	1	0,008487
X2	268,893	1	0,015641
Erro	273,908	9	
Total	884,905	11	
	Variação explicada (R <sup>2</sup>	): 69,05 %	
	X1: Vazão de a	ar	
	X2: Tempo		

Tabela 13 - ANOVA para percentual de Fe<sup>2+</sup> regenerado (com relação aos fatores significativos)

Os efeitos das variáveis significativas são observados na Tabela 14.

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabe	ela 14 - Efeitos do	os fatores considerados	nos ensaios de rege	eneração
Fator	Efeito	Coeficientes de regressão	Erro padrão	p-valor
Média	80,453	80,453	2,138	0,000000
(X <sub>1</sub> ) <sup>2</sup>	14,395	7,198	4,294	0,008487
X2	11,612	5,806	3,907	0,015641
		Variação explicada (R²): X1: Vazão de ar X2: Tempo Fonte: Autoria própria	69,05 % (2021)	

As variáveis apresentaram efeitos positivos sobre a quantidade de Fe<sup>3+</sup> regenerada, ou seja, ocorre um aumento do valor da resposta a partir do aumento dos valores das variáveis. O termo quadrático positivo da variável Vazão de ar indica a presença de um ponto de mínimo, ou seja, não somente quanto maior, mas também quanto menor o valor da variável, a partir deste ponto de mínimo, maior será o valor da resposta. A insignificância do termo linear dessa variável reforça essa ideia.

Com os dados acima, obteve-se o modelo matemático (equação 11) que representa o percentual de Fe<sup>2+</sup> que regenerou após testes de regeneração em função das variáveis independentes consideras para os ensaios.

$$Y = 80,453 + 7,198 x_1^2 + 5,806 x_2$$
(11)

Onde, Y = Percentual de Fe<sup>2+</sup> regenerado;  $x_1$  = Vazão de ar;  $x_2 = Tempo.$ 

Na Tabela 15 observa-se o Teste F realizado para verificar a validade do modelo acima.

Tabela 15 - Teste F do modelo matemático para percentual de Fe<sup>2+</sup> regenerado Soma dos Graus de Quadrado Fonte de F F p-valor calculado tabelado variação quadrados liberdade médio 610,997 305,498 10.038 4.256 0,005107 Regressão 2 Resíduos 273,908 9 30,434 Total 11

Fonte: Autoria própria (2021)

Conforme observa-se na Tabela 15, com F calculado > F tabelado e p-valor < 0,05, nota-se que o modelo matemático para determinação de percentual de Fe<sup>2+</sup> regenerado, em função da vazão de ar e tempo de regeneração, é válido.

#### 5.5 Validação do processo de regeneração

No Gráfico 4 observa-se a superfície de resposta para o percentual de Fe<sup>2+</sup> regenerado após a processo de regeneração, de acordo com as duas variáveis independentes consideradas, respeitando as faixas de valores adotadas para cada uma.



Gráfico 4 – Superfície de resposta para a Fe<sup>2+</sup> (%) regenerado (Vazão de ar x Tempo)

Fonte: Autoria própria (2021)

Observando o Gráfico 4, é possível identificar duas regiões ótimas para potencializar a regeneração de Fe<sup>2+</sup>, levando em conta apenas o intervalo de valores considerados para cada variável, que são os limites inferiores e superiores da variável Vazão de ar combinadas com o limite superior da variável Tempo.

A partir destas regiões, pode-se identificar, de forma aproximada, valores codificados ideais para cada uma destas variáveis. A Tabela 16 indica esses valores, bem como a estimativa da quantidade de Fe2+ regenerado, levando em conta o modelo matemático obtido (equação 11).

Fator	codificado	real	regenerado*
Vazão de ar	-1,41	3 L.min <sup>-1</sup>	400.0.0/
Tempo	1,41	20,00 min	100,0 %

Realizou-se novamente o processo de regeneração, levando em conta os parâmetros definidos na Tabela 16, e a determinação dos íons de Fe. A porcentagem de Fe<sup>2+</sup> regenerado chegou a 99,03%, valor próximo ao estimado (Tabela 16) e superior aos valores obtidos nos ensaios.

# 6 CONCLUSÃO

As soluções preparadas para os ensaios de purificação apresentaram concentrações variadas de Fe<sup>3+</sup>. Estas variações foram ocasionadas pelas diferentes condições de preparo por meio da eletrólise, que permitiram a avaliação do comportamento destas soluções nos ensaios que seguiram.

Com os resultados dos testes de purificação foi possível otimizar o preparo das soluções contendo íons de Fe. Na faixa considerada para cada variável, todas estas mostraram-se significativas e, em função destas, obteve-se um modelo matemático válido que representa a quantidade de Fe<sup>3+</sup> reagido após testes de purificação. Ao realizar testes nas condições ideais determinadas, observou-se o aumento da quantidade de Fe<sup>3+</sup> que reagiu com o H<sub>2</sub>S, com relação aos testes anteriores.

A regeneração do Fe<sup>2+</sup> também foi otimizada com os resultados obtidos nos ensaios de regeneração. Obteve-se um modelo matemático válido que representa a porcentagem de Fe<sup>2+</sup> regenerado após testes de regeneração em função das variáveis consideradas. Ao realizar testes nas condições ideais determinadas, obteve-se uma regeneração próxima a 100%. Isso demonstra que essa solução pode ser reutilizada no processo de purificação de biogás.

# REFERÊNCIAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. Biofuels. **Bioproducts And Biorefining**, v. 3, n. 1, p.42-71, jan. 2009.

ANGELIDAKI, I. *et al.* Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 2, p.452-466, mar. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. **Resolução nº 8, de 30 de Janeiro de 2015**. Estabelece a especificação do Biometano contida no Regulamento Técnico ANP nº 1/2015, parte integrante desta Resolução. 09 p.

AWE, O. W. *et al*. A Review of Biogas Utilization, Purification and Upgrading Technologies. **Waste And Biomass Valorization**, v. 8, n. 2, p.267-283, jan. 2017.

BARBERA, E. *et al.* From biogas to biomethane: A process simulation-based technoeconomic comparison of different upgrading technologies in the Italian context. **Renewable Energy**, v.135, p.663-673, 2019.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: **Unicamp**, 1996.

BLEY JR., C. **Biogás: a energia invisível**. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Atol Estúdio, 2015. 178 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Resenha energética brasileira**. Brasília, 2019. 32 p.

BORSCHIVER, S.; DA SILVA, A. L. R. Mapeamento tecnológico para purificação de biogás e seu aproveitamento: panorama mundial e iniciativas nacionais. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2014, Florianópolis. **Anais [...]** São Paulo: Blucher, 2015. p. 8757-8765.

CHAIPRAPAT, S. *et al.* Bio-desulfurization of biogas using acidic biotrickling filter with dissolved oxygen in step feed recirculation. **Bioresource Technology**, v. 179, p.429-435, mar. 2015.

CISCATO, C.A.M. Aplicações da eletrólise. **Revista de ensino de ciências**, n. 21, set. 1988.

COLTURATO, L. F. D. B. *et al.* Avaliação de lavador de gases do tipo Venturi, operando com solução de hidróxido de sódio, para dessulfuração de biogás com altas concentrações de H2S. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 1, p.65-76, 2016.

CRISTIANO, D. M. *et al.* H2S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy. **Renewable Energy**, v. 154, p.151-160, jul. 2020.

DIVYA, D.; GOPINATH, L. R.; CHRISTY, P. M. A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. **Renewable And Sustainable Energy Review**, v. 42, p.690-699, fev. 2015.

EDWIGES, T. *et al.* Comparison of various pretreatment techniques to enhance biodegradability of lignocellulosic biomass for methane production. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, p.103495-103520, dez. 2019.

FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n. 2, p.167-172, abr/jun. 2009.

GASPAROVIC, C. L. M. *et al.* Kinetics modeling and experimental validation of reactive blue 5G dye removal from synthetic solution by electrocoagulation. **Desalination and Water Treatment**, v. 165, p.301-313, out. 2019.

GOSWAMI, R. *et al.* An overview of physico-chemical mechanisms of biogas production by microbial communities: a step towards sustainable waste management. **3 Biotech**, v. 6, n. 1, p.72-84, fev. 2016.

GUERRERO, L. *et al.* Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes: A review. **Environmental Reviews**, v. 24, n. 1, p.84-100, mar. 2016.

HUGUEN, P.; LE SAUX, G. Perspectives for a European standard on biomethane: a biogasmax proposal. **Biogasmax – Integrated Project**. 2010. 27 p.

KHOSHNEVISAN, B. *et al.* A review on prospects and challenges of biological H2S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization. **Biofuel Research Journal**, v. 4, n. 4, p.741-750, dez. 2017.

LAHAV, O. *et al.* The potential of using iron-oxide-rich soils for minimizing the detrimental effects of  $H_2S$  in aquaculture systems. **Aquaculture**, v. 238, n. 1-4, p. 263-281, mar-2004.

LEITE, A. B.; BERTOLI, S. L.; BARROS, A. A. C. Absorção química de dióxido de nitrogênio (NO2). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 49-57, jan-mar. 2005.

MAIA, D. C. S. *et al.* Removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution. **Renewable Energy**, v.109, p.188-194, 2017.

MIKI, R. E. Biometano produzido a partir e biogás de ETEs e seu uso como combustível veicular. **Revista Dae**, v. 66, n. 209, p.6-16, 2018.

MONTELEONE, G. *et al.* Deep H2S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p.407-414, set. 2011.

OSHA – Occupational Safety and Health Administration. Disponível em: <a href="https://www.osha.gov/SLTC/hydrogensulfide/hazards.html">https://www.osha.gov/SLTC/hydrogensulfide/hazards.html</a>. Acesso em: 15 out 2019.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos. Campinas: Cárita, 1ª ed, 2005.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass And Bioenergy**, v. 35, n. 5, p.1633-1645, mai. 2011.

SISANI, E. *et al.* Adsorptive removal of H 2 S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 36, p.21753-21766, dez. 2014.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p.664-669, jul-ago. 2005.

TUINIER, M. J.; ANNALAND, M. V. S. Biogas purification using cryogenic packedbed technology. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.51, n.15, p.5552-5558, 2012.

YUAN, J. *et al.* Use of mature compost as filter media and the effect of packing depth on hydrogen sulfide removal from composting exhaust gases by biofiltration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 3762-3770, 2019.

XUE, S. *et al.* A systematic comparison of biogas development and related policies between China and Europe and corresponding insights. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 117, p.109474-109488, jan. 2020.