

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS**

ALESSANDRA FREDDO

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E SULFETO DE  
HIDROGÊNIO DE BIOGÁS UTILIZANDO SOLUÇÕES  
ABSORVEDORAS**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA**

**2017**

ALESSANDRA FREDDO

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E SULFETO DE  
HIDROGÊNIO DE BIOGÁS UTILIZANDO SOLUÇÕES  
ABSORVEDORAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Arioli

**MEDIANEIRA**

**2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F852e

FREDDO, Alessandra

Estudo da Remoção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio de biogás utilizando soluções absorvedoras / Alessandra Freddo – 2017.

128 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Arioli.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2017.

Inclui bibliografias.

1. Ozônio. 2. Biogás. 3. Absorção 4. Tecnologias Ambientais-Dissertações. I. Frare, Laercio Mantovani. orient. II. Arioli, Rafael. coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambientais. V. Título.

CDD: 600

Biblioteca Câmpus Medianeira  
Fernanda Cristina Gazolla Bem dos Santos 9/1735



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **ESTUDO DA REMOÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E SULFETO DE HIDROGÊNIO DE BIOGÁS UTILIZANDO SOLUÇÕES ABSORVEDORAS**

Por

**ALESSANDRA FREDDO**

Essa dissertação foi apresentada às oito horas e trinta minutos, do dia trinta de agosto de dois mil e dezessete, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare (Orientador – PPGTAMB)

---

Prof. Dr. Rafael Arioli (Coorientador – PPGTAMB)

---

Prof. Dr. Eduardo Eyng (Membro Interno – UTFPR)

---

Prof. Dr. Henrique Cesar Almeida (Membro Externo – UNILA)

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

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pela saúde e força para enfrentar os desafios e dificuldades e principalmente pelo carinho e cuidado com que me guiou até aqui.

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe Salete Pasquali Freddo que sempre apoiou meus sonhos e objetivos com muito amor e carinho, mesmo em momentos de maior dificuldade. Ao meu pai Nelson Freddo (em memória) que sempre tem abençoado e guiado minha trajetória mesmo sem sua presença física. Às minhas irmãs Josiane Freddo e Luciana Freddo, ao meu cunhado Paulo Zanini e minha sobrinha Paula Freddo Zanini, pelo apoio, auxílio e por sempre acreditarem na minha capacidade. Ao meu namorado Daniel C. Lunardi Dutra pelo apoio e compreensão principalmente em momentos de ausência.

Agradeço em especial, ao meu orientador Dr. Laercio Mantovani Frare e ao meu Coorientador Dr. Rafael Arioli pelos ensinamentos, paciência, incentivo e dedicação.

Ao colegiado e aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, UTFPR, Câmpus Medianeira, pela amizade e troca mútua de conhecimentos.

Aos meus colegas e amigos, Cláudia Luiza Manfredi Gasparovic, Isabela Solana, Bruna Cunha, Cristiane Witcel, Ionara Fernanda Hoffmann, Nathieli Thomas, Nyara Chandoha Camilo e Leonardo Pereira Lins, pelos momentos de alegria e de superação e principalmente pela amizade.

À CAPES, pelo apoio financeiro em forma de bolsa.

À UTFPR, pelo excelente ambiente oferecido aos seus alunos e pelos profissionais qualificados que compõem esta instituição. Pela oportunidade de realização do mestrado, de ótima qualidade de ensino e estrutura.

A todos, citados ou não, que de alguma forma contribuíram e incentivaram a minha trajetória. Muito obrigada!

## RESUMO

FREDDO, Alessandra. **Estudo da remoção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio de biogás utilizando soluções absorvedoras**. 2017. 128 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

O biogás é um produto originado a partir da digestão anaeróbia de matéria orgânica que possui, principalmente, metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e vapor de água entre outros em menor quantidade. Para estes gases, procura-se otimizar o processo para aumentar a quantidade de metano e reduzir as de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. O gás  $\text{CO}_2$  reduz o poder de combustão do biogás e o  $\text{H}_2\text{S}$  é altamente corrosivo, danificando equipamentos e tubulações. Atualmente, diversas tecnologias vêm sendo empregadas para o tratamento e a purificação do biogás e, dentre elas, se destacam as que utilizam o princípio da absorção em líquidos. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a eficiência de remoção de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{H}_2\text{S}$  com diferentes soluções absorvedoras e compará-las em um estudo de viabilidade técnica para cenários específicos. As soluções absorvedoras utilizadas foram: água ultrapura, gás ozônio ( $\text{O}_3$ ) solubilizado em água, solução com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), solução com hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), solução contendo ferro complexado com ácido etilenodiaminotetraacético ( $\text{Fe}/\text{EDTA}$ ) e um biofertilizante de um biodigestor anaeróbio alimentado com biomassa da suinocultura. Todos esses testes foram realizados em condições de temperatura e pressão ambientes. Para os ensaios em batelada com as soluções de água ultrapura, gás ozônio solubilizado em água, solução de  $\text{NaOH}$  ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $0,250 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e solução de  $\text{Fe}/\text{EDTA}$  foi utilizado um biogás proveniente de um biodigestor de uma agroindústria. Para os ensaios com o biofertilizante foi utilizado um biogás sintético. Para a determinação de condições ótimas de tratamento com a solução de  $\text{Fe}/\text{EDTA}$ , foi utilizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) em que se avaliou a concentração de  $\text{Fe}/\text{EDTA}$  da solução e o pH. Em um segundo DCCR, avaliou-se o efeito da regeneração da solução sobre o tempo de saturação com  $\text{H}_2\text{S}$ . No estudo de tratamento de biogás com o biofertilizante foi aplicado um Delineamento Composto Central (DCC) para verificar o efeito da concentração de biofertilizante e pH sobre o tempo de saturação da solução e eficiência na remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás. Os resultados indicaram que a solução contendo o gás ozônio solubilizado não apresentou efeito significativo para o tratamento de biogás quando comparado com a água ultrapura. Quando comparadas as soluções alcalinas, a solução com  $\text{NaOH}$  apresentou alta eficiência na remoção, em média, de  $\text{CO}_2$  (83,98%) e  $\text{H}_2\text{S}$  (100%) do biogás, sendo que a solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , indicou menor eficiência na remoção de  $\text{CO}_2$  (30,1%) com remoção de 100% de  $\text{H}_2\text{S}$ . Os resultados dos ensaios com biofertilizante *in natura* indicaram uma eficiência de remoção de, em média, 50% de  $\text{CO}_2$  e 90% de  $\text{H}_2\text{S}$ , sendo que os ensaios de otimização indicaram que a variação do pH não altera consideravelmente a remoção de  $\text{CO}_2$ , com maior remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  em pH alcalino. O estudo com as soluções de  $\text{Fe}/\text{EDTA}$  indicou que o pH tem influência direta sobre o tempo de saturação da solução com  $\text{H}_2\text{S}$  em soluções regeneradas e recém preparadas. Este estudo possibilitou avaliar o desempenho destas soluções no tratamento de biogás e sua viabilidade técnica gerando um conhecimento mais aprofundado que permite avaliar sua aplicabilidade em escala real.

Palavras – Chave: Ozônio. Biofertilizante. Absorção.

## ABSTRACT

FREDDO, Alessandra. **Study of the carbon dioxide and hydrogen sulfide removal from biogas using absorbing solutions**. 2017. 128 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

Biogas is a product originated from the anaerobic digestion of organic matter that has, mainly, methane (CH<sub>4</sub>), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) and steam, among others in smaller quantity. For these gases, it is sought to optimize the process to increase the amount of methane and to reduce those of carbon dioxide and hydrogen sulfide. CO<sub>2</sub> gas reduces the combustion power of biogas and H<sub>2</sub>S is highly corrosive, damaging equipment and piping. Currently, several technologies have been used for the treatment and purification of biogas and among them are those that use the principle of absorption in liquids. The objective of this research was to evaluate the efficiency of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal with different absorber solutions and to compare them in a technical feasibility study for specific scenarios. The absorber solutions used were: ultrapure water, ozone gas (O<sub>3</sub>) solubilised in water, solution with sodium hydroxide (NaOH), solution with calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>), solution containing iron complexed with ethylenediaminetetraacetic acid (Fe/EDTA) and a biofertilizer from an anaerobic biodigester fed with swine biomass. All these tests were performed under room temperature and pressure conditions. For the batch tests with the solutions of ultrapure water, water solubilized ozone gas, NaOH solution (0.5 mol.L<sup>-1</sup>), Ca(OH)<sub>2</sub> solution (0.250 mol.L<sup>-1</sup>) and Fe/EDTA solution was used a biogas from an agroindustry biodigester. For the biofertilizer trials a synthetic biogas was used. For the determination of optimal treatment conditions with the Fe/EDTA solution, a Rotational Central Compound Design (DCCR) was used in which the Fe/EDTA concentration of the solution and the pH were evaluated. In a second DCCR, the effect of the regeneration of the solution on the saturation time with H<sub>2</sub>S was evaluated. In the study of biogas treatment with the biofertilizer, a Central Compound Design (DCC) was applied to verify the effect of the concentration of biofertilizer and pH on the saturation time of the solution and efficiency in the removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from the biogas. The results indicated that the solution containing the solubilized ozone gas had no significant effect on the treatment of biogas when compared to ultrapure water. When the alkaline solutions were compared, the solution with NaOH presented a high efficiency in the removal of CO<sub>2</sub> (83.98%) and H<sub>2</sub>S (100%) of the biogas, on average, and the Ca(OH)<sub>2</sub> solution indicated lower efficiency in the removal of CO<sub>2</sub> (30.1%) with removal of 100% of H<sub>2</sub>S. The results of the fresh biofertilizer assays indicated a removal efficiency of on average 50% of CO<sub>2</sub> and 90% of H<sub>2</sub>S, and the optimization tests indicated that the pH variation does not change considerably the removal of CO<sub>2</sub>, with higher removal of H<sub>2</sub>S at alkaline pH. The study with the Fe/EDTA solutions indicated that the pH has a direct influence on the saturation time of the solution with H<sub>2</sub>S in regenerated and freshly prepared solutions. This study made it possible to evaluate the performance of these solutions in the treatment of biogas and its technical feasibility, which generates an in depth knowledge that allows to evaluate its applicability in real scale.

Keywords: Ozone. Biofertilizer. Absorption.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA BÁSICO DE FUNCIONAMENTO DE SISTEMAS WATER SCRUBBING.....	25
FIGURA 2 – DIAGRAMA BÁSICO DE FUNCIONAMENTO DO SISTEMA PSA. ....	34
FIGURA 3 – SOLUBILIDADE DO OZÔNIO EM ÁGUA. ....	41
FIGURA 4 – TRATAMENTO DE ODORES EM BIOGÁS COM OZÔNIO. ....	42
FIGURA 5 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO SISTEMA DE ENRIQUECIMENTO DE METANO IN SITU.....	48
FIGURA 6 – SISTEMA EXPERIMENTAL PARA TRATAMENTO DE BIOGÁS EM ESCALA DE BANCADA. ....	52
FIGURA 7 - DIMENSÕES DOS LAVADORES UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS. ....	53
FIGURA 8 - ANALISADOR PORTÁTIL DE BIOGÁS - GASBOARD 3200L.....	56
FIGURA 9 - GERADOR DE OZÔNIO UTILIZADO NA REALIZAÇÃO DOS TESTES. ....	57
FIGURA 10 – MÉTODO IODOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO. (A) LAVADOR DE GÁS (CONTENDO SOLUÇÃO DE KI) DURANTE O PROCEDIMENTO; (B) SOLUÇÃO KI PRONTA PARA SER TITULADA; (C) SOLUÇÃO APÓS A ADIÇÃO DO AMIDO INDICADOR. ....	58
FIGURA 11 – SATURAÇÃO DE ÁGUA COM OZÔNIO.....	60
FIGURA 12 – BIOFERTILIZANTE UTILIZADO NA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE TRATAMENTO DE BIOGÁS. ....	84
FIGURA 13 – IMAGENS DA MICROSCOPIA ÓTICA DO BIOFERTILIZANTE UTILIZADO. ....	86
FIGURA 14 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE CONTORNO (B) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOFERTILIZANTE E PH PARA REMOÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	93
FIGURA 15– SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE CONTORNO (B) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOFERTILIZANTE E PH PARA O TEMPO DE SATURAÇÃO DE H <sub>2</sub> S. ....	96
FIGURA 16 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE CONTORNO (B) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FE/EDTA E PH PARA O TEMPO DE SATURAÇÃO DE H <sub>2</sub> S. ....	102
FIGURA 17 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA E CURVAS DE CONTORNO PARA A CONCENTRAÇÃO DE FE/EDTA E TEMPO DE REGENERAÇÃO (A) E (B), DO PH E TEMPO DE REGENERAÇÃO (C) E (D) E DO PH E CONCENTRAÇÃO DE FE/EDTA (E) E (F). ....	107

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – PRODUÇÃO MÉDIA DE OZÔNIO PARA DIFERENTES VAZÕES DE AR.....	75
GRÁFICO 2 – COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS TRATADO DURANTE TESTES COM ÁGUA ULTRAPURA.....	76
GRÁFICO 3 – COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS TRATADO DURANTE TESTES COM OZÔNIO.....	77
GRÁFICO 4 – VARIAÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO DURANTE ENSAIOS COM ÁGUA E OZÔNIO. ....	78
GRÁFICO 5 – COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS TRATADO COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO. ....	79
GRÁFICO 6 – COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS TRATADO COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO. ....	81
GRÁFICO 7 – ENSAIO EM BATELADA PARA TRATAMENTO DE BIOGÁS COM BIOFERTILIZANTE.....	83
GRÁFICO 8 – GRÁFICO DE PARETO PARA A RESPOSTA $Y_1$ .....	89
GRÁFICO 9 – VALORES EXPERIMENTAIS X PREDITOS DA RESPOSTA $Y_1$ .....	89
GRÁFICO 10 – GRÁFICO DE PARETO PARA A RESPOSTA $Y_2$ .....	91
GRÁFICO 11 – VALORES EXPERIMENTAIS X PREDITOS DA RESPOSTA $Y_2$ .....	91
GRÁFICO 12 – GRÁFICO DE PARETO PARA A RESPOSTA $Y_3$ .....	94
GRÁFICO 13 – VALORES EXPERIMENTAIS X PREDITOS DA RESPOSTA $Y_3$ .....	95
GRÁFICO 14 – GRÁFICO DE PARETO PARA A RESPOSTA $Y_4$ .....	97
GRÁFICO 15 – VALORES EXPERIMENTAIS X PREDITOS DA RESPOSTA $Y_4$ .....	97
GRÁFICO 16 – GRÁFICO DE PARETO PARA A RESPOSTA $Y_5$ .....	100
GRÁFICO 17 – VALORES EXPERIMENTAIS X PREDITOS DA RESPOSTA $Y_5$ ....	101
GRÁFICO 18 – GRÁFICO DE PARETO PARA A RESPOSTA $Y_6$ .....	105
GRÁFICO 19 – VALORES EXPERIMENTAIS X PREDITOS DA RESPOSTA $Y_6$ ....	105
GRÁFICO 20 – RAZÃO LÍQUIDO/GÁS PARA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO PARA O CENÁRIO 1.....	109
GRÁFICO 21 - RAZÃO LÍQUIDO/GÁS PARA REMOÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO PARA O CENÁRIO 1.....	110
GRÁFICO 22 - RAZÃO LÍQUIDO/GÁS PARA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO PARA O CENÁRIO 2.....	111
GRÁFICO 23 - RAZÃO LÍQUIDO/GÁS PARA REMOÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO PARA O CENÁRIO 2.....	112
GRÁFICO 24 – VOLUME DE SOLUÇÃO REQUERIDA PARA TRATAMENTO DE BIOGÁS COM RELAÇÃO AO SULFETO DE HIDROGÊNIO – CENÁRIO 1.....	115
GRÁFICO 25 – VOLUME DE SOLUÇÃO REQUERIDA PARA TRATAMENTO DE BIOGÁS COM RELAÇÃO AO SULFETO DE HIDROGÊNIO – CENÁRIO 2.....	116

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DE BIOGÁS. ....	16
TABELA 2 - ESPECIFICAÇÕES PARA O BIOMETANO. ....	16
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO DIÓXIDO DE CARBONO. .....	17
TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO. ....	18
TABELA 5 - SOLUBILIDADE DE GASES EM ÁGUA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO. ....	21
TABELA 6 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO OZÔNIO. ....	37
TABELA 7 - MEIA VIDA DO OZÔNIO NO AR E NA ÁGUA. ....	38
TABELA 8 - CARACTERÍSTICAS DOS LAVADORES UTILIZADOS NOS ENSAIOS. .....	48
TABELA 9 - COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS SINTÉTICO. ....	54
TABELA 10 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DO BIOGÁS AFERIDAS DURANTE A REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS. ....	50
TABELA 11 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS EM BATELADA COM OZÔNIO. ....	54
TABELA 12 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS EM BATELADA COM NAOH. ....	57
TABELA 13 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS EM BATELADA COM CA(OH) <sub>2</sub> . ....	58
TABELA 14 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO COM BIOFERTILIZANTE. ....	59
TABELA 15 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS COM BIOFERTILIZANTE. ....	60
TABELA 16 - VALORES CODIFICADOS E REAIS UTILIZADOS NO DCC. ....	61
TABELA 17 - VALORES DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL. ....	61
TABELA 18 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS COM BIOFERTILIZANTE. ....	61
TABELA 19 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO COM FE/EDTA ....	62
TABELA 20 - VALORES CODIFICADOS E REAIS UTILIZADOS NO DCCR. ....	64
TABELA 21 - VALORES DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL. ....	64
TABELA 22 - VALORES CODIFICADOS E REAIS UTILIZADOS NO DCCR. ....	65
TABELA 23 - VALORES DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL. ....	66
TABELA 24 - COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS - CENÁRIO 1 (PROPRIEDADE RURAL) .....	68
TABELA 25 - COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS – CENÁRIO 2 (AGROINDÚSTRIA).....	69
TABELA 26 - RESULTADOS DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE AR. ....	70
TABELA 27 - RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BIOFERTILIZANTE. ....	80

TABELA 28 - MATRIZ DO DELINEAMENTO E RESPOSTAS. ....	83
TABELA 29 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA DE REMOÇÃO DE H <sub>2</sub> S (Y <sub>1</sub> ) EM %.....	84
TABELA 30 - ANOVA PARA A RESPOSTA Y <sub>1</sub> . ....	85
TABELA 31 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA DE REMOÇÃO DE CO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> ) EM %.....	86
TABELA 32 - ANOVA PARA A RESPOSTA Y <sub>2</sub> . ....	87
TABELA 33 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA TEMPO DE SATURAÇÃO DE H <sub>2</sub> S (Y <sub>3</sub> ) EM SEGUNDOS. ....	89
TABELA 34 - ANOVA PARA A RESPOSTA Y <sub>3</sub> . ....	90
TABELA 35 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA Y <sub>4</sub> (SEGUNDOS). ....	92
TABELA 36 - ANOVA PARA A RESPOSTA Y <sub>4</sub> . ....	93
TABELA 37 - MATRIZ DO DELINEAMENTO E RESPOSTA.....	94
TABELA 38 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA TEMPO DE SATURAÇÃO DE H <sub>2</sub> S (Y <sub>5</sub> ) EM MINUTOS. ....	94
TABELA 39 - ANOVA PARA A RESPOSTA Y <sub>5</sub> . ....	96
TABELA 40 - MATRIZ DO DELINEAMENTO E RESPOSTA.....	98
TABELA 41 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA Y <sub>6</sub> (%). ....	99
TABELA 42 - ANOVA PARA A RESPOSTA Y <sub>6</sub> . ....	101
TABELA 43 - COMPARAÇÃO ENTRE O TEMPO DE SATURAÇÃO DE SOLUÇÃO INICIAL E REGENERADA. ....	103
TABELA 44 - RAZÃO L/G IDEAL PARA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE CO <sub>2</sub> (MÍNIMO DE 50%) E H <sub>2</sub> S (MÍNIMO DE 100 PPM) PARA O CENÁRIO 1. ....	106
TABELA 45 - RAZÃO L/G IDEAL PARA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE CO <sub>2</sub> (MÍNIMO DE 50%) E H <sub>2</sub> S (MÍNIMO DE 100 PPM) PARA O CENÁRIO 2. ....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de Cálcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Cálcio
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
DCC	Delineamento Composto Central
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
Fe/EDTA	Ferro/Ácido Etilenodiaminotetraacético
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GNV	Gás Natural Veicular
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de Hidrogênio
KI	Iodeto de Potássio
L/G	Razão entre as vazões de líquido e gás
MEA	Monoetanolamina
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH <sub>3</sub>	Amônia
O <sub>2</sub>	Oxigênio
O <sub>3</sub>	Ozônio
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
SF	Sólidos Fixos
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
X <sub>1</sub>	Variável codificada – Concentração de biofertilizante
X <sub>2</sub>	Variável codificada – pH do biofertilizante
X <sub>3</sub>	Variável codificada – pH da solução de Fe/EDTA
X <sub>4</sub>	Variável codificada – Concentração de Fe/EDTA
X <sub>5</sub>	Variável codificada – Tempo de regeneração
Y <sub>1</sub>	Variável resposta – Remoção de Sulfeto de Hidrogênio (%)
Y <sub>2</sub>	Variável resposta – Remoção de Dióxido de Carbono (%)
Y <sub>3</sub>	Variável resposta – Tempo de saturação de H <sub>2</sub> S (s)
Y <sub>4</sub>	Variável resposta – Tempo de saturação de CO <sub>2</sub> (s)
Y <sub>5</sub>	Variável resposta – Tempo de saturação de H <sub>2</sub> S (min.)
Y <sub>6</sub>	Variável resposta – Tempo de saturação de H <sub>2</sub> S (min.)
ZnO	Óxido de Zinco

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
2.1 BIOGÁS	17
2.2 DIÓXIDO DE CARBONO – CO <sub>2</sub>	19
2.3 SULFETO DE HIDROGÊNIO – H <sub>2</sub> S	20
2.4 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE CO <sub>2</sub> E H <sub>2</sub> S DO BIOGÁS	21
2.4.1 Absorção com líquidos	22
2.4.1.1 Lavador de gases ( <i>Water Scrubbing</i> ) – Absorção física	24
2.4.1.2 Solução de hidróxido de sódio – NaOH	25
2.4.1.3 Solução de Hidróxido de Cálcio - Ca(OH) <sub>2</sub>	28
2.4.1.4 Solução de ferro quelado – Fe/EDTA	31
2.4.2 Adsorção por modulação de pressão ( <i>Pressure Swing Adsorption</i> – PSA)	34
2.4.3 Tratamento Biológico	35
2.5 OZÔNIO	38
2.5.1 Aplicações do ozônio voltadas ao tratamento de biogás	42
2.5.1.1 Remoção de H <sub>2</sub> S do biogás em meio gasoso	42
2.5.1.2 Regeneração de solução de Fe/EDTA	43
2.6 BIOFERTILIZANTE	44
2.6.1 Características físico-químicas	45
2.6.2 Enriquecimento de metano in situ	47
<b>3 OBJETIVOS</b>	<b>50</b>
3.1 OBJETIVO GERAL	50
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>52</b>
4.1 SISTEMA DE TRATAMENTO DE BIOGÁS EM ESCALA DE BANCADA	52
4.1.1 Biogás utilizado nos experimentos	54
4.1.1.1 Biogás sintético	54
4.1.1.2 Biogás real	55
4.1.2 Analisador portátil de gás	56
4.2 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM OZÔNIO SOLUBILIZADO EM ÁGUA	57
4.2.1 Gerador de ozônio	57
4.2.1.1 Produção de ozônio em função da vazão de ar	58
4.2.2 Ensaios em batelada para tratamento de biogás com ozônio solubilizado em água	59
4.3 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO – NaOH	61
4.3.1 Ensaios em batelada para tratamento de biogás com solução de NaOH	61
4.4 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO – Ca(OH) <sub>2</sub>	62
4.4.1 Ensaios em batelada para tratamento de biogás com solução de Ca(OH) <sub>2</sub>	62
4.5 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM BIOFERTILIZANTE	63
4.5.1 Caracterização do biofertilizante	63
4.5.2 Planejamento experimental e otimização do processo	64
4.6 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE FE/EDTA	66

4.6.1 Avaliação dos parâmetros concentração e pH no tratamento de biogás com solução de Fe/EDTA.....	67
4.6.2 Avaliação dos parâmetros concentração, pH e tempo de regeneração no tratamento de biogás com solução de Fe/EDTA regenerada.....	69
4.7 VIABILIDADE TÉCNICA DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE BIOGÁS .....	70
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>74</b>
5.1 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM OZÔNIO SOLUBILIZADO EM ÁGUA.....	74
5.1.1 Produção de ozônio em função da vazão de ar .....	74
5.1.2 Ensaio em batelada para tratamento de biogás com ozônio solubilizado em água.....	76
5.2 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NaOH).....	79
5.3 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (Ca(OH) <sub>2</sub> ) .....	81
5.4 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM BIOFERTILIZANTE .....	82
5.4.1 Caracterização do biofertilizante .....	84
5.4.2 Planejamento experimental e otimização do processo .....	87
5.4.2.1 Remoção de Sulfeto de Hidrogênio (%) – Y <sub>1</sub> .....	88
5.4.2.2 Remoção de Dióxido de Carbono (%) – Y <sub>2</sub> .....	90
5.4.2.3 Tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio (segundos) – Y <sub>3</sub> .....	93
5.4.2.4 Tempo de saturação de dióxido de carbono (segundos) – Y <sub>4</sub> .....	96
5.5 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE FE/EDTA.....	98
5.5.1 Avaliação dos parâmetros concentração de Fe/EDTA e pH no tratamento de biogás com solução de Fe/EDTA.....	98
5.5.2 Avaliação dos parâmetros concentração, pH e tempo de regeneração no tratamento de biogás com solução de Fe/EDTA regenerada.....	103
5.6 VIABILIDADE TÉCNICA DAS SOLUÇÕES DE TRATAMENTO DE BIOGÁS ...	109
5.6.1 Razão Líquido/Gás.....	109
5.6.2 Volume de solução .....	115
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>118</b>
REFERÊNCIAS.....	120

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo energético vem crescendo proporcionalmente ao desenvolvimento urbano e industrial. A busca por fontes renováveis, como os biocombustíveis, tem se tornado uma via complementar para suprir esta demanda. Uma alternativa renovável promissora é o biogás, produzido pela fermentação anaeróbia de biomassa, contém cerca de 40 a 60% de metano ( $\text{CH}_4$ ), 40 a 50% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e elementos em menor quantidade, como o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Estes elementos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) reduzem o poder calorífico do biogás fazendo com que o mesmo seja utilizado como combustível doméstico de baixa qualidade em países em desenvolvimento (SINGH et al., 2015).

Para o aproveitamento de seu potencial energético, a otimização de processos de produção de biogás, bem como a utilização de tecnologias para a sua purificação se fazem necessárias. A redução do teor de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás melhora consideravelmente a qualidade do gás final (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010).

A presença de dióxido de carbono no biogás afeta a eficiência de combustão do biogás e a efetividade dos motores de combustão interna (ANDRIANI et al., 2014). Várias tecnologias foram desenvolvidas para separação do  $\text{CO}_2$  do biogás. Estas incluem absorção com solventes químicos, absorção física, separação criogênica, separação por membranas e separação de  $\text{CO}_2$  por fixação biológica ou métodos químicos (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010).

O sulfeto de hidrogênio, além de aspectos de melhoramento do potencial energético do biogás, deve ser removido por questões de segurança, saúde e preservação da integridade dos equipamentos. O tratamento na fase gasosa de  $\text{H}_2\text{S}$  tem convencionalmente sido realizado de forma independente, usando tecnologias baseadas em processos físicos, químicos, eletroquímicos e biológicos, tais como carvão ativado, oxidação por ozônio, descargas de barreira dielétrica e biofiltros (CHUNG et al., 2006).

A absorção química é um meio eficiente para remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás. Este método pode produzir um gás com teor elevado de metano (cerca de 95%) sem gerar grandes perdas de  $\text{CH}_4$ , podendo ser incorporado em aplicações de larga escala

(MAILE; MUZENDA; TESFAGIORGIS, 2016). Isto ocorre, pois, a adição de substâncias químicas na água potencializam o processo de absorção, reduzindo assim o consumo de energia e água (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

O aprimoramento de tecnologias para otimização e purificação do biogás é esperado nos próximos anos. Apesar da produção de biogás ser uma tecnologia consolidada, estabelecida em todo o mundo, a utilização comercial é ainda limitada em função da necessidade de purificação antes de sua utilização. Embora várias tecnologias para melhoramento da purificação do biogás tenham sido desenvolvidas, uma tecnologia deve ser escolhida em função de sua eficiência no enriquecimento de metano, do produto final desejado, e também por questões econômicas e ecológicas (ANDRIANI et al., 2014).

A aplicação de tecnologias para purificação do biogás, permite a utilização deste biocombustível como fonte energética de excelente qualidade oportunizando a redução do consumo de gás natural, minimizando a dependência dos combustíveis fósseis, contribuindo para o balanço energético global e reduzindo significativamente as emissões dos gases de efeito estufa (STARR et al., 2015).

A proposta do presente trabalho foi avaliar e comparar a remoção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio a partir da absorção química e/ou física em condições de temperatura e pressão ambientes em diferentes soluções contendo água, ozônio solubilizado em água, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, biofertilizante e Fe-EDTA. Analisar as características físico-químicas do biofertilizante e a influência das variáveis concentração de biofertilizante e pH na eficiência de tratamento de biogás com biofertilizante. Determinar o efeito das variáveis concentração de Fe-EDTA, pH e tempo de regeneração da solução sobre o desempenho de soluções de Fe-EDTA no tratamento de biogás. E identificar a viabilidade técnica das soluções por meio da razão L/G e volume de solução para cenários específicos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIOGÁS

O termo Biogás é popularmente utilizado para denotar a mistura de gases inflamáveis que são gerados quando matéria orgânica passa por digestão anaeróbia (ABBASI et al., 2011). Sua composição é dependente diversos fatores, dentre eles destacam-se as características do substrato orgânico digerido pelos microrganismos anaeróbios (ANDRIANI et al., 2014).

Existem três categorias de biomassa que podem ser utilizadas para produção de biogás: (1) substrato de origem agrícola, como esterco líquido, resíduos alimentares, resíduos de colheita e culturas energéticas; (2) resíduos de domicílios particulares e municípios, como resíduos orgânicos residenciais e de estabelecimentos e esgoto; (3) subprodutos industriais, como glicerina, subprodutos do processamento de alimentos ou resíduos de separadores de gordura (GOMEZ, 2013).

O biogás contém metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), juntamente com água e outros poluentes como sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e particulados. Geralmente ocorre a produção de 40 – 70 % de metano, sendo o restante principalmente constituído de dióxido de carbono com traços de outros gases. (ABBASI et al., 2011); (RIVA et al., 2014). Dependendo da composição da matéria orgânica, o teor de  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás pode variar de 100 a 10.000 partes por milhão (ppm) (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010).

O teor de energia do biogás é quimicamente limitado ao metano. As propriedades do biogás variam em função do tipo de matéria prima, do sistema de biodigestão, da temperatura, do tempo de retenção, entre outros. A tabela 1 contém valores médios de composição do biogás. Considerando o biogás com teor de metano padrão de 50%, o poder calorífico é de  $21 \text{ MJ.Nm}^{-3}$ , a densidade é de  $1,22 \text{ kg.Nm}^{-3}$  e a massa é semelhante ao ar ( $1,29 \text{ kg.Nm}^{-3}$ ) (AL SEADI, 2008). Se inflamado, este gás produz uma queima limpa (não emite nenhuma fuligem ou mal cheiro) similar ao gás liquefeito de petróleo (GLP) ou gás natural veicular (GNV) (ABBASI et al., 2011).

Tabela 1 – Composição média de biogás.

Composto	Símbolo	Conteúdo (Vol. - %)
Metano	CH <sub>4</sub>	50-75
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	25-45
Vapor de Água	H <sub>2</sub> O	2 (20°C) - 7 (40°C)
Oxigênio	O <sub>2</sub>	<2
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	<2
Amônia	NH <sub>3</sub>	<1
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	<1
Sulfeto de Hidrogênio	H <sub>2</sub> S	<1

Fonte: Al Seadi (2008).

Fonte de energia renovável versátil, o biogás pode ser utilizado para a substituição de combustíveis fósseis na produção de energia elétrica e calor, e também como combustível veicular (WEILAND, 2010). Para ser utilizado como fonte de energia, o biogás deve ser submetido a um processo de purificação visando eliminação de contaminantes conforme limite prescrito pela legislação vigente.

A Resolução Nº 8, de 30 de janeiro de 2015, estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP), define a especificação do biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular (GNV) e às instalações comerciais e residenciais. Segundo esta resolução, o biometano deve apresentar concentrações limitadas de componentes potencialmente corrosivos de modo que a segurança e a integridade dos equipamentos sejam preservadas. Estas especificações estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 – Especificações para o Biometano.

Característica	Unidade	Limite	
		Região Norte – Urucu	Demais Regiões
Metano	% mol	90,0 a 94,0	96,5 min.
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 <sup>-3</sup>	70	70
Gás Sulfídrico (H <sub>2</sub> S), máximo.	mg.m <sup>-3</sup>	10	10
Ponto de orvalho de água a 1 atm., máximo.	°C	-45	-45

Fonte: Adaptado de ANP, 2015.

Após simples dessulfurização e secagem, o biogás pode ser convertido em eletricidade e calor em unidades de cogeração ou pode ser queimado para produzir calor. Após tratamento para elevação da qualidade, o chamado biometano pode ser usado em todas as aplicações conhecidas pelo gás natural. Assim, o biogás tratado e o biometano produzido a partir de biogás são combustíveis renováveis flexíveis que podem ser armazenados. O combustível do motor, a eletricidade e o calor podem ser produzidos a partir deles, o que os torna funções importantes no contexto do fornecimento sustentável de energia (GOMEZ, 2013).

## 2.2 DIÓXIDO DE CARBONO – CO<sub>2</sub>

O dióxido de carbono puro é uma substância incolor, inodora e não inflamável a pressão e temperatura ambiente. O CO<sub>2</sub> está naturalmente presente na atmosfera, sendo que, seu estado físico varia com a temperatura e a pressão: a temperatura e pressões normais, o CO<sub>2</sub> é um gás (SERPA et al., 2011). As propriedades físico-químicas do dióxido de carbono podem ser verificadas na tabela 3.

**Tabela 3 – Características físico-químicas do dióxido de carbono.**

<b>Propriedades</b>	<b>Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)</b>
Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	44,01
Cor	Incolor
Estado físico	Gás
Ponto de Fusão °C	-56,5
Densidade a 0°C, 1atm (kg.m <sup>-3</sup> )	1,973
Pressão crítica (atm)	72,9
Temperatura Crítica (°C)	31

**Fonte: Adaptado de Serpa et al. (2011).**

Antes da utilização do biogás como substituto do gás natural, a concentração de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) deve ser reduzida. Seria tecnicamente possível utilizar um veículo movido a biogás sem a prévia remoção do CO<sub>2</sub> se o motor fosse especialmente adaptado a ele, mas existem diversas razões para que este seja removido (PERSSON et al., 2006).

A presença de CO<sub>2</sub> no biogás afeta, muitas vezes, a eficiência de combustão do biogás, bem como a eficácia dos motores de combustão interna. Necessitando assim de um fluxo maior de gás para produzir uma certa quantidade de energia (ANDRIANI et al., 2014). Assim, a remoção do CO<sub>2</sub> aumenta o poder calorífico do biogás conduzindo a uma melhor qualidade deste combustível renovável (PERSSON et al., 2006).

### 2.3 SULFETO DE HIDROGÊNIO – H<sub>2</sub>S

O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, prejudicial à saúde e com um odor desagradável. Sua combinação com a água (presente no biogás) produz ácido sulfúrico, altamente corrosivo, responsável pela corrosão de peças metálicas como tanques e tubulações. Além do mais, a queima de H<sub>2</sub>S forma o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) que provoca a poluição do meio ambiente (CHAEMCHUEN et al., 2013). As características físico – químicas do sulfeto de hidrogênio podem ser verificadas na tabela 4.

**Tabela 4 – Características físico-químicas do sulfeto de hidrogênio.**

<b>Propriedades</b>	<b>Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S)</b>
Massa molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	34,081
Cor	Incolor
Sabor	Adocicado
Estado físico	Gás
Ponto de Fusão (°C)	-85,49
Ponto de Ebulição (°C)	-60,33
Densidade no ar	1,189 (ar = 1,00)
Densidade a 0°C, 1atm (g.L <sup>-1</sup> )	1,5392
Odor	Ofensivo
Pressão de Vapor a 20°C (mmHg)	13.600
Temperatura de autoignição (°C)	260
Limites de explosividade	Acima de 46%; abaixo de 4,3% (por volume de ar)

**Fonte: Adaptado de ATSDR (2014).**

O sulfeto de hidrogênio impõe exigências específicas com relação a saúde e segurança. O H<sub>2</sub>S é um gás extremamente tóxico. A inalação de quantidades relativamente grandes conduz a asfixia interna, o mesmo que ocorre com cianeto de hidrogênio. Ar contendo apenas 350 ppm de H<sub>2</sub>S com longa exposição, gera risco de vida sendo que o sulfeto de hidrogênio não tem seu odor percebido em concentrações inferiores a 500 ppm. O efeito de concentrações maiores que 1000 ppm são letais em apenas alguns segundos (KRONOS, 2014).

Ainda segundo Kronos (2014), o sulfeto de hidrogênio é a causa principal da corrosão de estruturas metálicas em instalações de biogás. O H<sub>2</sub>S é oxidado durante a combustão levando a formação de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) que é altamente corrosivo e provoca rápida acidificação de óleo de motor (quando a combustão ocorre em motores). Isto resulta em maior desgaste e danos aos motores e equipamentos e consequentemente gera maiores custos de manutenção.

Assim, a remoção do H<sub>2</sub>S do biogás é extremamente importante para proteger o meio ambiente e equipamentos (CHAEMCHUEN et al., 2013), mas é considerada um desafio. Os métodos mais empregados incluem absorção líquida usando solventes físicos e químicos. O uso de solventes químicos melhora a remoção deste contaminante em função das reações envolvidas no processo (FAIZ; AL-MARZOUQI, 2010).

#### 2.4 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE CO<sub>2</sub> E H<sub>2</sub>S DO BIOGÁS

O termo “purificação de biogás” é utilizado para denotar a remoção de dióxido de carbono do biogás visando produzir um gás com alto teor de metano, equiparando-se ao gás natural e sendo possível substituí-lo nas mais diversas aplicações, dentre eles, o combustível veicular (BAUER et al., 2013).

Existem diversos métodos comerciais para reduzir o dióxido de carbono, os mais comuns são: Lavadores de gases (*Water Scrubbing*) com água ou solventes orgânicos como polietileno glicol, adsorção com modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption - PSA*) utilizando carvão ativado ou peneiras moleculares como adsorventes (WEILAND, 2010).

Já o sulfeto de hidrogênio, formado durante a redução microbiológica de compostos contendo enxofre (sulfatos, peptídeos, aminoácidos), pode ser reduzido no biogás por precipitação no líquido do biodigestor, por tratamento do gás em um sistema exclusivo para remoção de H<sub>2</sub>S ou durante a remoção de dióxido de carbono (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

O H<sub>2</sub>S sempre está presente no biogás, sendo que sua concentração varia com a matéria prima utilizada no processo de digestão. Este componente deve ser removido, a fim de evitar corrosão em compressores, tanques de armazenamento de gás e motores. O sulfeto de hidrogênio é extremamente reativo com a maioria dos metais e a reatividade é reforçada pela concentração, pressão, presença de água e temperaturas elevadas. Devido aos problemas potenciais que o sulfeto de hidrogênio pode causar, recomenda-se removê-lo ainda no início do processo de purificação do biogás (PERSSON et al., 2006).

#### 2.4.1 Absorção com Líquidos

No processo de absorção de gás, a corrente de efluente gasoso contendo o poluente a ser removido é colocada em contato com um líquido no qual se dissolverá. O mecanismo pelo qual a espécie é removida do gás consiste em três etapas que ocorrem em série: (1) difusão das moléculas poluentes através do gás para a superfície do líquido absorvente, (2) dissolução no líquido na interface, e (3) difusão das espécies dissolvidas da interface para o volume do líquido (FLAGAN; SEINFELD, 1988).

O processo de absorção pode ocorrer apenas devido à solubilidade dos gases no líquido ou pela solubilidade seguido por reações químicas. A reação química tem por característica, aumentar a taxa de absorção e a eficiência de transferência de massa, devido ao incremento da solubilidade em função da reação que ocorre (LEITE et al., 2005). Ou seja, se o gás dissolvido interage quimicamente com o solvente, então a solubilidade pode ser aumentada (CHANG, 2009).

A solubilidade de gases em água é dependente de vários fatores, tais como pressão, temperatura e razão L/G (RASI et al., 2014).

- Pressão: Quanto maior a pressão gerada pelo gás, maior o número de colisões entre a fase líquida e gasosa e conseqüentemente maior a penetração dos gases no solvente. Em função disso, a solubilidade de um gás aumenta na proporção direta de sua pressão parcial (NETZ; ORTEGA, 2014)
- Temperatura: A grande agitação de moléculas do líquido reduz a capacidade do mesmo de dissolver gases, assim a solubilidade de gases na água é inversamente proporcional a sua temperatura. O dióxido de carbono, a uma temperatura de 273K (aproximadamente 0°C), possui uma concentração molar na água de cerca de 29 vezes maior do que o metano, embora esta relação seja reduzida a 23:1 com temperatura a 303 K (aproximadamente 30°C) (NOCK et al., 2014).
- Razão líquido/gás: Este fator define a quantidade de solvente (líquido) necessário para absorver uma determinada quantidade de soluto (contaminante no gás) (MAGALHÃES et al., 2004).

As solubilidades de determinados gases presentes no biogás em função da temperatura e pressão estão apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5 – Solubilidade de gases em água em função da temperatura e pressão.**

Temperatura (°C)	Volume de gás dissolvido na água (cm <sup>3</sup> /L H <sub>2</sub> O/atm)		
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>
20	878	2582	33,8
25	760	2282	30
35	592	1831	25,4

**Fonte: Magalhães et al. (2004).**

Os absorventes químicos são utilizados na purificação de biogás para remover gases contaminantes como dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Eles podem ser usados em conjunto com outras tecnologias de purificação para potencializar a eficiência do processo. O solvente mais comum utilizado é a água sendo empregada em lavadores de gás. Considerada uma técnica robusta, embora perturbações operacionais possam ocorrer devido crescimento de microrganismos. A adição de produtos químicos na água pode melhorar o processo de absorção, resultando em menor consumo de água e de energia. No entanto, a desvantagem com o processo de absorção é a necessidade de regenerar o solvente usado para aplicação no próximo lote ou até mesmo substituição quando não é possível realizar

a regeneração (FAIZ; AL-MARZOUQI, 2010; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; MAILE; MUZENDA; TESFAGIORGIS, 2016).

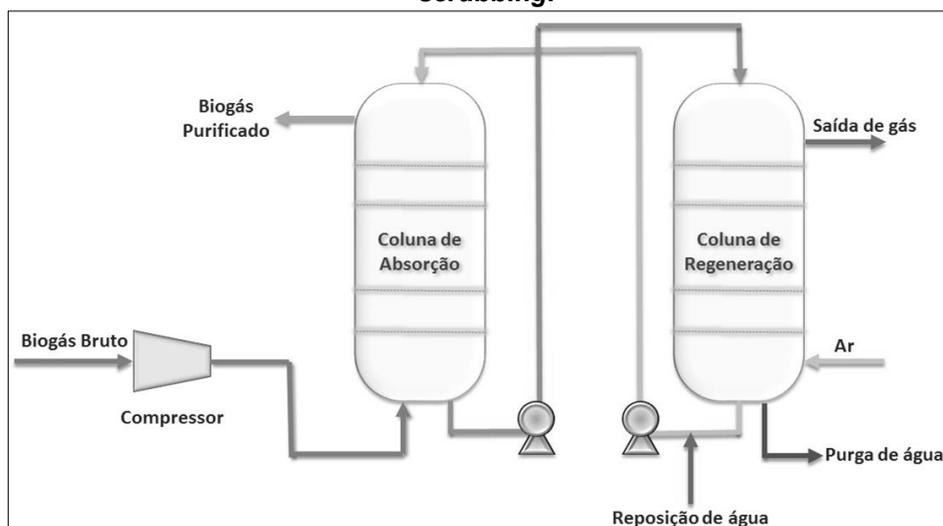
#### 2.4.1.1 Lavador de gases (*Water Scrubbing*) – Absorção física

Os lavadores de gases (*Water Scrubbing*) são comumente utilizados na purificação de biogás, em que o dióxido de carbono é removido em função de sua solubilidade em água. Neste processo, mistura-se água e biogás sob pressão, em contracorrente, em uma coluna contendo recheio para maximizar a área de contato entre o líquido e o gás (NOCK et al., 2014; RASI et al., 2014).

O processo convencional de absorção líquido/gás tem sido mais frequentemente utilizado para separação de CO<sub>2</sub> do biogás, baseando-se na diferença de solubilidade entre o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> na água que é dependente de diversos fatores como pressão, temperatura e a razão líquido/gás. A água é o solvente mais empregado em função de seu baixo custo (RASI et al., 2014; YAN et al., 2014).

Em lavadores de gases, o biogás é pressurizado e alimentado na parte inferior da coluna de absorção e a água é injetada na parte superior. Isto proporciona ao sistema um fluxo contracorrente de gás e líquido fundamental para garantir uma alta eficiência. As colunas de absorção são normalmente preenchidas com recheio para aumentar o contato entre o líquido e o gás e conseqüentemente melhorar a transferência de massa entre as fases. O CO<sub>2</sub> e uma pequena parcela do metano são fisicamente absorvidos na água. A seletividade do processo depende da solubilidade muito mais elevada (aproximadamente 25 vezes) do CO<sub>2</sub> em água em relação ao metano (BAUER et al., 2013). A água rica em CO<sub>2</sub> é encaminhada para uma coluna de regeneração onde a maior parte do dióxido de carbono é liberada a partir de injeção de ar ou modulação de pressão. Após regeneração, a água é novamente enviada para o sistema de absorção (PERSSON et al., 2006). O esquema representando o arranjo básico de sistemas *water scrubbing* é apresentado na figura 1.

**Figura 1 – Diagrama básico de funcionamento de sistemas *water scrubbing*.**



Fonte: Adaptado de Hoyer et al. (2016).

Para uma operação estável, é necessário um controle de pH durante o funcionamento do sistema. Recomenda-se a adição de um componente básico para aumentar o pH e compensar a queda provocada principalmente pela oxidação de sulfeto de hidrogênio no meio. Um agente anti-espuma também pode ser necessário (HOYER et al., 2016).

O uso do sistema *water scrubbing* pode gerar um grau de pureza de metano de 80 a 99%, dependendo do volume de gases que não irão ser removidos, tais como  $N_2$  e  $O_2$  (SUN et al., 2015).

Este processo pode também ser utilizado para remover baixas concentrações de  $H_2S$ . No entanto, alguns problemas relacionados a este elemento podem surgir ao longo da operação do sistema como problemas de corrosão, incrustações e obstrução de tubulações (PERSSON et al., 2006; NOCK et al., 2014).

#### 2.4.1.2 Solução de hidróxido de sódio – NaOH

Um dos métodos mais antigos para remoção de  $H_2S$  envolve a lavagem com solução de hidróxido de sódio (NaOH). Devido ao alto requisito técnico para lidar com a solução, este método é dificilmente aplicado, exceto quando são tratados grandes

volumes de gás ou na existência de altas concentrações de H<sub>2</sub>S (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

A adição de produtos químicos à água resulta em uma capacidade de absorção melhorada em comparação com a água pura. Uma solução de hidróxido de sódio tem alta capacidade de remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> por meio de lavagem devido a capacidade de absorção física da água potencializada pela reação química com NaOH. Esta reação resulta na formação de sulfeto de sódio e hidrossulfeto de sódio, que são insolúveis e não regenerativos. O NaOH também reage com o CO<sub>2</sub>, que pode em princípio ser parcialmente regenerado, porém na prática, o processo não é regenerado devido ao custo oneroso (KRICH et al., 2005; ZORN, 2005).

A vantagem dessa técnica em relação aos processos de lavadores com água é um menor requisito para volumes de colunas e menor demanda de bombeamento. A desvantagem é a disposição de grandes volumes de água contaminada com sulfeto de sódio. Para grandes plantas de produção de biogás, este método pode tornar-se mais economicamente viável (ZORN, 2005).

A medida que a solução de hidróxido de sódio entra em contato com o dióxido de carbono na corrente de gás, ocorre uma reação de formação de carbonato irreversível (Equação 1), seguida de uma reação de formação de bicarbonato reversível (Equação 2) (NAS, 1977).



Na maioria das aplicações industriais, nenhuma tentativa é feita para regenerar a solução de bicarbonato consumida devido ao alto requisito energético para regeneração. A absorção de dióxido de carbono em solventes alcalinos é assistida por agitação. A promoção de turbulência no líquido ajuda a difundir as moléculas de gás na solução e prolonga o tempo de contato entre o líquido e o gás. Outro fator que regula a taxa de absorção é a concentração da solução. Com NaOH, por exemplo, a taxa é mais rápida em normalidades de 2,5 a 3,0 (NAS, 1977).

Se o tempo de contato entre gás e líquido for suficientemente grande, o H<sub>2</sub>S também pode ser removido por reação com solução de hidróxido de sódio (Equação

3). Este é realizado por meio do carbonato provido pela reação mostrada na equação 1 (NAS, 1977).



Tippayawong e Thanompongchart (2010) estudaram o tratamento de biogás contendo 46,8% de CO<sub>2</sub> e 2150 ppm de H<sub>2</sub>S, com solução de hidróxido de sódio (0,10 mol.L<sup>-1</sup>) em uma coluna recheada. O volume de solução estudado foi de 10 litros. Os autores observaram que a solução começou a saturar em torno de 100 minutos após o início do ensaio. O biogás tratado apresentou uma concentração de 95,5% de metano com uma eficiência de remoção de CO<sub>2</sub> de 97,9% e 100% de remoção de H<sub>2</sub>S.

Lasocki et al. (2015) realizaram estudos com soluções de hidróxido de sódio em escala de bancada, com um sistema de borbulhamento de 1000 mL. Os mesmos testaram concentrações de solução de 0,3, 0,5 e 1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH. O biogás utilizado nos ensaios possuía composição de 55% de metano, 44,5% de dióxido de carbono e 5000 ppm de sulfeto de hidrogênio. Os testes foram realizados com um tempo de borbulhamento de 10 minutos. Para solução de 0,3 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH foram obtidos uma concentração de 95,8% de metano, uma eficiência de remoção de 90,6% de dióxido de carbono e remoção de 100% de H<sub>2</sub>S. Para solução com concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH, obtiveram uma concentração de 99,7% de metano no biogás tratado com eficiência de remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S de 99,3% e 100% respectivamente. Já para solução com concentração de 1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH foi obtido um teor de metano de 100% no biogás tratado com 100% de remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

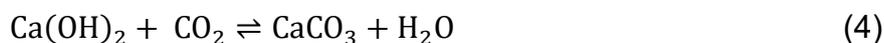
Maile et al. (2017) investigaram a eficiência de remoção de dióxido de carbono do biogás utilizando soluções com concentrações de 1, 2 e 3 mol.L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio utilizando uma coluna de 500 mL com temperatura constante ao longo dos ensaios. O biogás contendo inicialmente uma concentração de 52% de metano e 46% de dióxido de carbono, apresentou uma eficiência de remoção de CO<sub>2</sub> das soluções contendo 1, 2 e 3 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH de 23%, 46% e 66% respectivamente. Os autores observaram que o aumento da taxa de absorção aumenta com o incremento da concentração.

### 2.4.1.3 Solução de Hidróxido de Cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>

O hidróxido de cálcio é um composto químico de fácil acesso, sendo que lavadores de gases operando com solução de Ca(OH)<sub>2</sub> possuem custos de operação relativamente baixos. As principais desvantagens no uso desta solução é controlar sua consistência e remover as grandes quantidades de precipitado (CaCO<sub>3</sub>) do tanque de mistura e do lavador. Normalmente, é necessário remover todos os sedimentos e partículas em suspensão, a fim de evitar a obstrução de bombas, bicos de pulverização de alta pressão, borbulhadores e recheios das colunas (NAS, 1977).

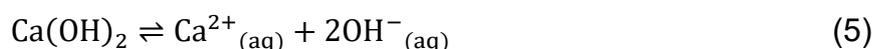
Na preparação de solução de hidróxido de cálcio, enorme quantidade de calor é gerado devido a reação exotérmica. Após dissipação do calor, o biogás bruto pode ser borbuhlado na solução. Isto irá reduzir os contaminantes (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) do biogás (SHAH; NAGARSETH, 2015).

A reação global para a captura de CO<sub>2</sub> utilizando a solução aquosa de Ca(OH)<sub>2</sub> é expressa pela equação 4 (HAN et al., 2011).



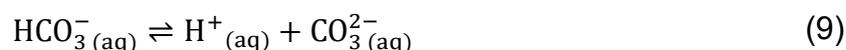
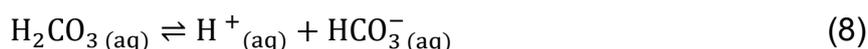
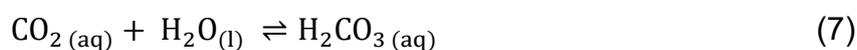
A reação é termodinamicamente favorável na faixa de temperatura entre a temperatura ambiente e 750 °C, sendo que a taxa de reação é muito rápida em solução aquosa. O CaCO<sub>3</sub> produzido pode ser recuperado em uma extensão limitada ou regenerado para Ca(OH)<sub>2</sub> por calcinação e hidratação (HAN et al., 2011).

A reação 4 inclui muitas reações individuais, tais como dissolução de Ca(OH)<sub>2</sub> e produção de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Algumas reações individuais procedem independentemente do pH, enquanto outras são restritas a um intervalo de pH específico. Eles são resumidos da seguinte forma. (1) Reação de dissolução de Ca(OH)<sub>2</sub>: A reação de dissolução de Ca(OH)<sub>2</sub> na água é expressa na equação 5 (HAN et al., 2011).

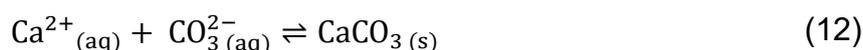
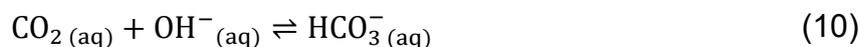


A solubilidade do Ca(OH)<sub>2</sub> na água é correlacionada negativamente com a temperatura. Portanto, a solubilidade a 25 °C é de 1,48 g.kg<sup>-1</sup> de solução. Esta reação

pode ser a etapa de controle da taxa de todas as reações. O  $\text{OH}^-$  dissociado reage com o  $\text{CO}_2$  aquoso em água para produzir íon de ácido carbônico. O íon ácido carbônico existe principalmente na forma de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  com pH maior que 10,5 e na faixa de pH entre 6,5 a 10,5 respectivamente. Em pH menor que 6,5,  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  é o constituinte principal. Portanto,  $\text{CaCO}_3$  não é precipitado a pH inferior a 10 devido à ausência de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Enquanto isso, o  $\text{CaCO}_3$  produzido é ligeiramente dissolvido em condições ácidas ao pH abaixo de 6,5. As reações individuais que procedem em toda a faixa de pH estão listadas entre as equações 6 a 9 (HAN et al., 2011).

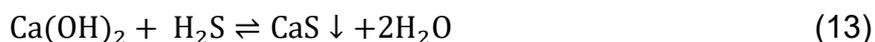


As reações 6 e 8 são muito rápidas. A reação 7 pode ser a taxa controladora porque sua taxa de reação é relativamente lenta, exceto em pH elevado. A reação 9 é mais rápida do que a reação 7 e mais lenta do que a reação 8. As reações individuais prosseguem com pH maior do que 10. As reações 10 a 12 são possíveis nesta faixa (HAN et al., 2011).



O  $\text{CaCO}_3$  é produzido de acordo com a reação 12, em que a nucleação de  $\text{CaCO}_3$  a pH superior a 12,5 é seguida consecutivamente por precipitação e crescimento até pH 10 (HAN et al., 2011).

Já a remoção de sulfeto de hidrogênio ocorre a partir da reação do hidróxido de cálcio com o H<sub>2</sub>S para formar o sulfeto de cálcio (que precipita no meio) e água. Esta reação está exemplificada na equação 13 (MACHADO et al., 2015).



Tippayawong e Thanompongchart (2010), estudaram o tratamento de biogás com solução de hidróxido de cálcio com uma concentração de 0,10 mol.L<sup>-1</sup> utilizando uma coluna recheada com 10 litros de solução. Os autores constataram um aumento do teor de metano no biogás tratado de 53,1% para 95%. Já o CO<sub>2</sub> com concentração inicial de 46,8% foi reduzido para 4,0% na corrente tratada, ou seja, uma eficiência de 91,45%. O sulfeto de hidrogênio, com concentração de 2150 ppm foi removido totalmente da corrente gasosa, indicando 100% de eficiência no tratamento. Os autores observaram também que a solução de hidróxido de cálcio apresentou uma taxa de saturação muito mais rápida do que para soluções com hidróxido de sódio e monoetanolamina (MEA). A saturação da solução de Ca(OH)<sub>2</sub> foi observada no tempo de 50 minutos, sendo que para os demais soluções (NaOH e MEA) a saturação foi obtida para o tempo de 100 minutos.

Mel et al. (2014), analisaram o tratamento de biogás com soluções de hidróxido de cálcio com diferentes concentrações (0,018, 0,040 e 0,063 mol.L<sup>-1</sup>). Cada solução continha 3 litros e a vazão de biogás oscilou entre 0,75 a 1,0 L.min<sup>-1</sup>. Foi constatado que o CO<sub>2</sub> foi absorvido consideravelmente nas concentrações estudadas, sendo que, com o aumento da concentração, a remoção de CO<sub>2</sub> aumentou significativamente. Neste contexto, a concentração Ca(OH)<sub>2</sub> desempenha papel importante na eficiência de remoção de CO<sub>2</sub>. Ensaio utilizando solução com concentração de 0,063 mol.L<sup>-1</sup> apresentaram uma eficiência de 71% de remoção de CO<sub>2</sub>, aumentando o teor de metano em 78,8% no biogás tratado. Em síntese, uma solução com maior concentração de Ca(OH)<sub>2</sub> produz grande quantidade de íons hidróxido ativos disponíveis para reagir com CO<sub>2</sub>. Isso, eventualmente resulta em um aumento da taxa de absorção, o que leva maior eficiência de remoção de CO<sub>2</sub>.

Shah e Nagarseth (2015), investigaram o uso de soluções de hidróxido de sódio (40%) e hidróxido de cálcio (40%) em paralelo no tratamento de biogás. O biogás com concentração inicial de 61,22% de metano apresentou um incremento na

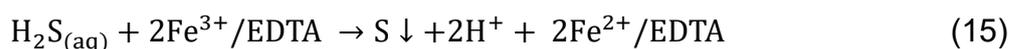
corrente tratada de 94,69%. O dióxido de carbono, com concentração inicial de 32,01% foi reduzido para 3,05% no biogás tratado com uma eficiência de remoção de 90,5%. Já o sulfeto de hidrogênio, com concentração inicial de 986 ppm, apresentou uma concentração de 87 ppm na corrente tratada, ou seja, uma eficiência de tratamento de 91,17%.

#### 2.4.1.4 Solução de ferro quelado – Fe/EDTA

A maioria dos processos comerciais para remoção de sulfeto de hidrogênio utilizam o contato líquido/gás em que o H<sub>2</sub>S é colocado em contato com um reagente para gerar outros compostos dissolvidos ou enxofre elementar como precipitado. Importantes representantes deste método são chamados de processos baseados em ferro quelado (DESHMUKH et al., 2013).

A vantagem de processos que utilizam ferro quelado é a conversão de um poluente para um produto químico ou, pelo menos, a transformação em um resíduo sólido que pode ser eliminado de forma mais fácil e segura. Também é possível conseguir uma remoção completa de H<sub>2</sub>S a partir do biogás, operando à temperatura ambiente. Sendo que, neste processo a remoção total de H<sub>2</sub>S depende da utilização da proporção adequada de líquido/gás (HORIKAWA et al., 2004).

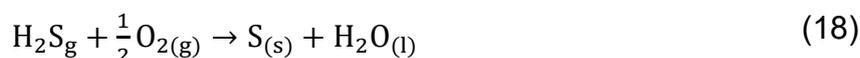
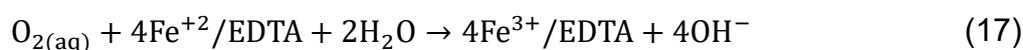
Segundo Wubs e Beenackers (1994) citado por Demiink e Beenackers (1998), as reações químicas envolvidas na absorção do H<sub>2</sub>S podem ser representadas nas Equações 14 e 15.



O processo tem início com a transferência de massa do H<sub>2</sub>S da fase gasosa para a fase líquida (Equação 14). Em seguida, o H<sub>2</sub>S, já na forma aquosa, reage com a solução de Fe/EDTA (Ferro/Ácido etilenodiaminotetraacético) sendo o enxofre convertido para a forma insolúvel. O elemento ferro que inicialmente se encontra com

carga +3, é levado a uma carga igual a +2, ou seja, é reduzido e se torna inativo (Equação 15) (FRARE et al., 2009).

O composto  $\text{Fe}^{+2}/\text{EDTA}$  pode ser regenerado sendo assim o elemento ferro convertido em forma férrica pela oxidação da solução com oxigênio de acordo com as reações apresentadas nas Equações 16 e 17. A equação que representa o processo de remoção global de  $\text{H}_2\text{S}$  é demonstrada na Equação 18 (FRARE et al., 2009).



A função do agente quelante é impedir a formação de compostos de ferro insolúveis sem interferir na capacidade do ferro de sofrer redução e oxidação (DESHMUKH et al., 2013). Assim, na reação do  $\text{H}_2\text{S}$  com o oxigênio, o quelato de ferro ( $\text{Fe}/\text{EDTA}$ ) pode ser considerado um pseudocatalisador da reação (FRARE et al., 2009).

Neste processo, o enxofre produzido é facilmente recuperável a partir do lodo por operações de sedimentação ou filtração podendo ser realizado a temperatura ambiente. Além do mais, a absorção química de  $\text{H}_2\text{S}$  em soluções de ferro quelado oferecem vantagens adicionais, tais como a elevada eficiência de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , remoção seletiva de  $\text{H}_2\text{S}$  e baixo consumo de produtos químicos porque soluções de ferro quelado podem ser regeneradas (HORIKAWA et al., 2004).

O pH da solução é amplamente reconhecido como uma variável chave para processos de oxidação de  $\text{H}_2\text{S}$  usando quelatos de ferro. O pH alcalino elevado ( $\text{pH} > 10$ ) diminui a taxa de conversão inicial de  $\text{HS}^-$ , inibindo assim a reação geral. Porém, um pH mais elevado aumenta a solubilidade aquosa do  $\text{H}_2\text{S}$ , sendo preferível uma condição alcalina para o pH afim de aumentar a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{pH} > 7$ ) (PICHÉ; LARACHI, 2006; KIM et al., 2013).

Piché e Larachi (2006) realizaram um estudo de remoção de sulfeto de hidrogênio por meio de complexos organometálicos de ferro (III). Estes analisaram a influência do pH, concentração da solução, força iônica e concentração inicial de  $\text{H}_2\text{S}$ .

O pH apresentou grande influência na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ . A reatividade do ferro quelado foi mais significativa com pH igual a 9 do que com pH maior que 10.

Kim et al. (2013), realizaram um estudo em escala laboratorial de remoção de sulfeto de hidrogênio a partir de uma solução de ferro quelado em uma coluna com capacidade de 100 mL de solução. Estes estudaram o efeito do pH na reação de absorção variando o mesmo no intervalo de 7 a 10. O ajuste do pH foi realizado com soluções de fosfato dissódico e hidróxido de sódio. A concentração inicial de  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente de gás era de 1000 ppm. O estudo apontou que o pH acima de 8 potencializou a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  mesmo com baixa concentração de ferro quelado mantendo a eficiência de remoção de 100% por 50 minutos de ensaio. A solução contendo pH 9 apresentou a melhor eficiência de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa. Nesta perspectiva de desempenho de absorção, o pH elevado é vantajoso, pois o  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser removido quase que completamente, desde que o tempo de contato seja suficientemente longo.

Maia et al. (2014) investigaram a remoção de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono de um biogás sintético em soluções com diferentes concentrações de Fe/EDTA sintetizados e comerciais. Estes observaram que a concentração da solução de Fe/EDTA apresentou forte influência sobre a atividade catalítica. Com uma solução de  $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$  foi possível remover completamente o sulfeto de hidrogênio do biogás durante duas horas de ensaio. A eficiência máxima da absorção de  $\text{CO}_2$  foi de 90%. Os autores também estudaram a eficiência de tratamento em soluções de Fe/EDTA regeneradas. Constataram que apesar de inicialmente soluções de Fe/EDTA recém preparadas e soluções regeneradas apresentarem a mesma eficiência no início do processo de tratamento, as soluções regeneradas tendem a desativar mais rapidamente do que soluções recém preparadas.

Maia et al. (2017), efetuaram análises afim de identificar a razão L/G ideal, (vazão de solução de Fe/EDTA / fluxo de biogás) para diferentes concentrações de Fe/EDTA em um sistema com fluxo contínuo. Foram obtidos uma remoção de 99% de  $\text{H}_2\text{S}$  e 70% de  $\text{CO}_2$  com uma razão L/G de 1,27 com solução de Fe/EDTA de concentração de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

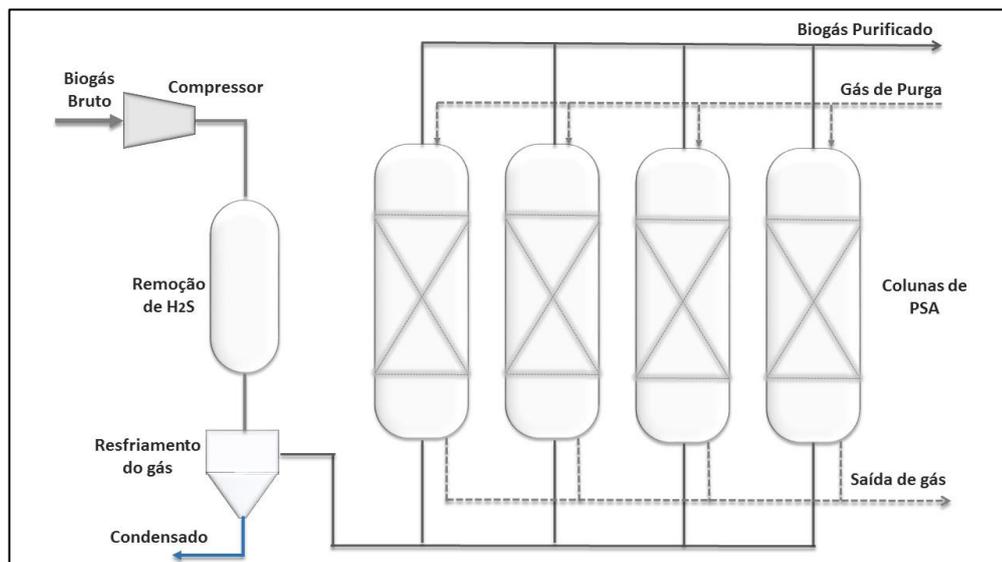
#### 2.4.2 Adsorção por modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption – PSA*)

A adsorção de dióxido de carbono sobre um material adsorvente promovida a partir de propriedades físicas (tamanho molecular e eletroafinidade) é denominado Adsorção por modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption – PSA*), uma vez que a adsorção ocorre a uma pressão elevada e o adsorvente é regenerado através da redução da pressão (PERSSON et al., 2006).

Os adsorventes utilizados são sólidos porosos com áreas superficiais elevadas para maximizar o contato entre o adsorvente e o gás. Os materiais mais comuns são carvão ativado, zeólitas (naturais e sintéticas), titanossilicatos, géis de sílica e peneiras moleculares de carbono (BAUER et al., 2013).

O ciclo do processo PSA é composto basicamente em quatro fases: pressurização, alimentação, purga e limpeza. Inicialmente, a coluna é alimentada com biogás bruto pressurizado a cerca de 4 a 10 bar. O dióxido de carbono é adsorvido enquanto a maior parte do metano passa através da coluna não sendo retido pelo adsorvente. Quando o adsorvente está saturado, a entrada de gás é estagnada e a fase de purga é iniciada. A pressão é reduzida afim de dessorver o dióxido de carbono do adsorvente e assim evacuar um gás rico em dióxido de carbono da coluna (BAUER et al., 2013). O diagrama básico de operação de sistemas PSA é apresentado na figura 2.

**Figura 2 – Diagrama básico de funcionamento do sistema PSA.**



Fonte: Adaptado de Hoyer et al. (2016).

Quando o material adsorvente é saturado, o fluxo de gás é comutado para outro recipiente no qual o adsorvente já foi regenerado (PETERSSON e WELLINGER, 2009). Durante este processo de regeneração, a pressão é diminuída em várias etapas. O gás dessorvido durante as primeiras quedas de pressão, pode ser devolvido a entrada do biogás bruto, uma vez que contém algum metano adsorvido em conjunto com o dióxido de carbono. Já o gás dessorvido com maiores modulações de pressão é liberado para a atmosfera quase completamente isento de metano (PETERSSON e WELLINGER, 2009).

A configuração típica contém 4 colunas de adsorção que são operadas em paralelo em 4 ciclos de etapa e, portanto, permite uma operação contínua. Adicionar mais colunas e também otimizar o fluxo entre as colunas é o modo ideal de aumentar a eficiência de separação e potencializar a eficiência energética, mas deve ser equilibrado em relação à complexidade aceitável do sistema e aos custos de investimento (HOYER et al., 2016).

O sistema PSA requer um fornecimento de gás seco. O vapor de água pode destruir a estrutura do material adsorvente e por isso, é geralmente condensado previamente em um refrigerador. Sulfeto de hidrogênio também deve ser pré-separado antes que o gás seja alimentado no fundo do sistema de adsorção. Este composto é adsorvido de forma irreversível no material adsorvente e sua remoção pode ser feita por um tanque adicional com carvão ativado (PETERSSON et al., 2006; PETERSSON e WELLINGER, 2009).

O sistema de Adsorção por modulação de pressão garante uma concentração de metano no biogás purificado final de pelo menos 95,5%. Para aumentar ainda mais a eficiência de enriquecimento de metano, é necessário adicionar mais colunas de adsorção (ADLER et al., 2014).

#### 2.4.3 Tratamento Biológico

O tratamento biológico é utilizado para remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás a partir da oxidação realizada por bactérias específicas (RYCKEBOSCH et al., 2011). O  $H_2S$  pode ser oxidado por microrganismos das espécies *Thiobacillus* e

*Sulfolobus*. A degradação requer oxigênio e, portanto, uma pequena quantidade de ar deve ser adicionada para que a dessulfurização biológica possa acontecer (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

A degradação biológica pode ser realizada dentro do biodigestor e pode ser facilitada por meio da imobilização dos microrganismos que ocorrem naturalmente no digestato em um filtro biológico (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

No tratamento biológico realizado por injeção de ar no biodigestor, microrganismos especializados oxidam  $H_2S$  em enxofre elementar, que precipita no líquido do biodigestor. A maioria destes microrganismos responsáveis pela oxidação são autotróficos e utilizam o  $CO_2$  a partir do biogás para suprir sua necessidade de carbono. Eles crescem sobre a superfície do digestato ou na estrutura do biodigestor e não requerem inoculação (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Além da formação do enxofre elementar, pode ocorrer também a formação de sulfato que pode causar corrosão (RYCKEBOSCH et al., 2011). Para que a reação ocorra, é necessário a adição de uma pequena quantidade de oxigênio (2-6%) no sistema de produção de biogás usando uma bomba de ar. Como resultado, o sulfeto de hidrogênio é oxidado em enxofre e a concentração de  $H_2S$  é reduzida (KAPDI et al., 2005).

A temperatura ideal para que seja promovida a conversão biológica do  $H_2S$  em enxofre é de aproximadamente  $35^\circ C$  (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Este processo pode atingir eficiências de remoção de 80 a 99%. (RYCKEBOSCH et al., 2011). Porém, esta eficiência está intimamente ligada com condições ideais de operação do biodigestor (RÖSSERT, 2002).

Apesar deste ser um processo simples e barato não necessitando de produtos químicos ou equipamentos, cuidados devem ser tomados para evitar uma adição muito grande de ar, sendo que o biogás pode tornar-se explosivo com ar na faixa de 6-12% dependendo do teor de metano (KAPDI et al., 2005). Além do mais, deve-se cuidar para que as condições anaeróbicas sejam mantidas, afim de se preservar a biodigestão sem que o processo seja inibido (RYCKEBOSCH et al., 2011).

No tratamento biológico realizado após o sistema de biodigestão, um filtro biológico serve de meio para o crescimento de microrganismos que se aderem a um material suporte no interior da coluna. O biogás com ar é adicionado em contracorrente com um fluxo de água contendo nutrientes. A solução contendo enxofre

é removida e substituída quando o pH atinge um determinado valor. Ambos os métodos são largamente aplicados, no entanto eles não são adequados quando o biogás é utilizado para combustível veicular ou para injeção em redes de gás natural devido a remanescentes traços de oxigênio (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

#### 2.4.4 Adsorção em carvão ativado – remoção de H<sub>2</sub>S

O sulfeto de hidrogênio é adsorvido nas superfícies internas do carvão ativado (adsorvente) com tamanhos de poros definidos. A adição de oxigênio (na presença de água) oxida o H<sub>2</sub>S a enxofre que se liga com a superfície (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

Os adsorventes são sólidos porosos com uma área específica altamente desenvolvida disponível para adsorção (KWAŚNY; BALCERZAK, 2016). Afim de aumentar a velocidade de reação e a carga total, o carvão ativado é impregnado ou dopado (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

O carvão ativado do tipo dopado é diferente do carvão ativado convencional e impregnado. Os compostos químicos, que são importantes para a oxidação do sulfeto de hidrogênio, são misturados com os precursores do carvão ativado. Com isto, é obtida uma distribuição homogênea em toda a matriz do carvão ativado (ROSSOW et al., 2009).

No carvão ativado impregnado, os catalizadores necessários para a oxidação do sulfeto de hidrogênio (por exemplo Iodeto de Potássio - KI) são colocados posteriormente na estrutura dos poros. Já o carvão ativado não tratado tem uma performance relativamente baixa de dessulfurização (ROSSOW et al., 2009).

Para que a dessulfurização ocorra, é necessária a adição de 4 a 6% de ar no biogás antes da entrada na coluna com carvão ativado. O enxofre elementar formado é adsorvido pelo carvão ativado. Uma melhor eficiência é obtida a pressões de 700 a 800 kPa e a temperaturas de 50 a 70°C (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Para injeção em redes de gás natural ou utilização como combustível veicular, apenas concentrações traços de oxigênio são permitidos no gás. Consequentemente a oxidação do enxofre não é adequado para estes casos. Já quando se utiliza carvão

ativado dopado com KI ou carvão impregnado com permanganato não é necessário a adição de oxigênio. Enquanto o carvão ativado impregnado com ZnO é bastante caro, a remoção de H<sub>2</sub>S é extremamente eficiente resultando em concentrações inferiores a 1 ppm (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

A adsorção é uma das tecnologias mais competitivas para a dessulfurização de biogás, pois é simples e efetiva (>99%). As principais desvantagens incluem um fluxo de resíduos produzido continuamente e em alguns casos o residual de oxigênio no biogás (ALLEGUE; HINGE, 2014).

## 2.5 OZÔNIO

O ozônio é um gás azul pálido, mais pesado do que o ar, muito reativo e instável, o qual não pode ser armazenado nem transportado, por isso deve ser gerado "*in situ*". Gás explosivo e tóxico, mesmo em baixas concentrações. Na estratosfera, ocorre naturalmente (com concentrações entre 5 e 10 ppm) absorvendo a radiação ultravioleta de comprimento de onda de 290 – 320 nm (IGLESIAS, 2002).

O ozônio é um forte oxidante e um poderoso desinfetante. Seu uso em sistemas de tratamento de água para consumo já perfaz mais de 100 anos, tendo início em Nice na França no ano de 1906, tornando-se um método de tratamento de água usado por todo o mundo (RAKNESS, 2011). Algumas das características físicas do ozônio estão listadas na tabela 6.

**Tabela 6 – Características físicas do ozônio.**

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
Massa molecular	48,00
Gravidade específica do gás (ar = 1,0)	1,66
Ponto de ebulição (a 1 atm)	-111,9°C
Ponto de fusão (a 1 atm)	-192,5°C
Temperatura crítica	-12,1°C
Pressão crítica	5.460 kPa
Densidade crítica	540 kg.m <sup>-3</sup>
Calor latente do gás no ponto de ebulição a 1 atm	297 kJ.kg <sup>-1</sup>
Calor específico do gás (0°C) a 1 atm	0,767 kJ.kg <sup>-1</sup>
Solubilidade em água, vol/vol a 0°C	0,64

**Fonte: Adaptado de Rakness (2011).**

Com o aumento do uso do ozônio em tratamento de ar e água e sabendo que este gás não pode ser armazenado, anos de pesquisa e desenvolvimento tem disponibilizado métodos de produção de ozônio de grande eficácia. O uso de energia elétrica para gerar ozônio a partir do efeito corona é considerado o método mais comercialmente viável (HEIM; GLAS, 2011).

Neste sistema, existem dois eletrodos responsáveis pelo efeito corona, um dos quais é o eletrodo de alta tensão e o outro o de baixa tensão. Estes são separados por um meio dielétrico de cerâmica. Quando os elétrons possuem energia cinética suficiente para dissociar a molécula de oxigênio, uma certa fração destas colisões ocorre e uma molécula de ozônio pode ser formada a partir dos átomos de oxigênio. Se ar for a fonte de alimentação, de 1 a 3% de ozônio pode ser produzido, no entanto, com o uso de oxigênio puro pode-se atingir rendimentos de até 6% (HEIM; GLAS, 2011).

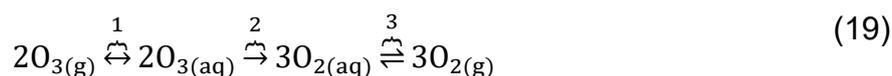
O ozônio pode ser decomposto rapidamente após sua produção devido a sua instabilidade e meia vida relativamente curta. A meia vida do ozônio na água é muito mais curta do que no ar. Um fator que exerce grande influência na decomposição do ozônio em água é a temperatura (LENNTECH, 2010). A tabela 7 apresenta a meia vida do ozônio no ar e na água.

Tabela 7 – Meia vida do ozônio no ar e na água.

Ar		Na água (pH 7)	
Temperatura (°C)	Meia Vida	Temperatura (°C)	Meia Vida
-50	3 meses	15	30 minutos
-35	18 dias	20	20 minutos
-25	8 dias	25	15 minutos
20	3 dias	30	12 minutos
120	1,5 horas	35	8 minutos
250	1,5 segundos		

Fonte: Adaptado de LENNTECH (2010).

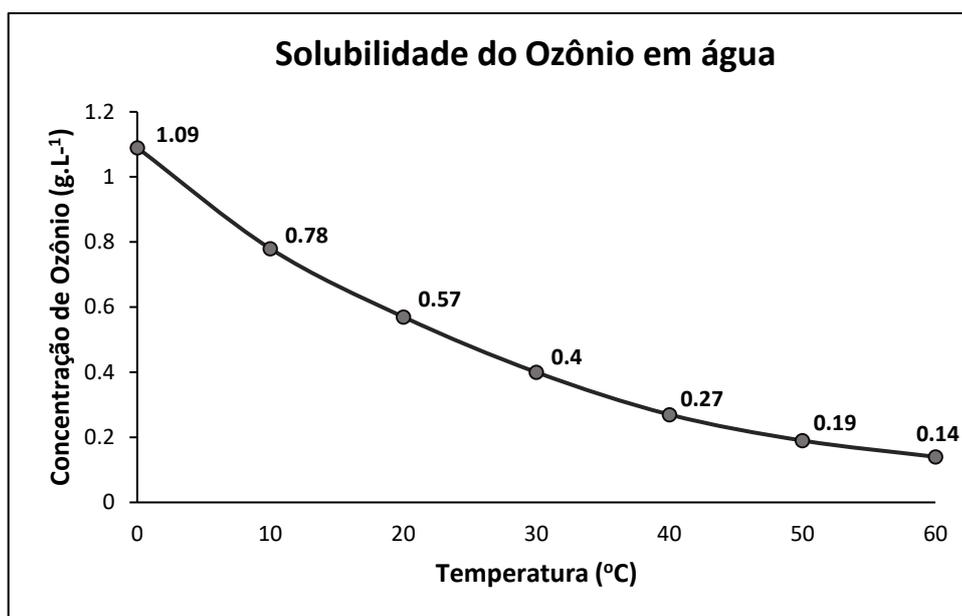
Segundo Battino (1981), a determinação da solubilidade do ozônio em água pura é considerada de difícil compreensão pois o ozônio se decompõe irreversivelmente na água. A representação desta reação pode ser expressa por (19):



A solubilidade do gás de interesse se concentra na parte 1, já a parte 2 é irreversível, e a parte 3 pode ocorrer dependendo das condições de equilíbrio.

O ozônio é solúvel em muitas substâncias, formando soluções estáveis ou metaestáveis. Na água, o ozônio é cerca de 14 vezes mais solúvel do que o oxigênio, mas forma uma solução metaestável. A estabilidade é influenciada pela presença de impurezas, tais como cátions de metais pesados e de óxidos metálicos e também pela temperatura e pressão: Em geral, um aumento da pressão ou de diminuição da temperatura aumenta a solubilidade do ozônio na fase gasosa (IGLESIAS, 2002). A solubilidade do ozônio em água em função da temperatura pode ser verificada na figura 3.

**Figura 3 – Solubilidade do Ozônio em Água.**



Fonte: Adaptado de Ullmann's (1991) apud Iglesias (2002).

No ar, o sulfeto de hidrogênio reage com ozônio rapidamente a temperatura ambiente para formar dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e água. Na presença de água, o SO<sub>2</sub> pode ser oxidado pelo ozônio formando ácido sulfúrico (GLAVAS; TOBY, 1974).

Sabe-se na fase gasosa que são necessárias 1,5 moléculas de ozônio para reagir com 0,5 molécula de sulfeto de hidrogênio para formar dióxido de enxofre e água (ALEKSANDROV et al., 2010).

Na água, o sulfeto de hidrogênio é oxidado facilmente pelo ozônio para formar (em última instância) o sulfato. A oxidação ocorre em etapas, primeiro formando enxofre elementar insolúvel, que é evidenciado por uma suspensão coloidal de cor clara. Além disso, a oxidação dissolve o enxofre elementar, formando sulfito solúvel e uma contínua oxidação produz sulfato. Uma maior quantidade de ozônio é requerida para oxidar completamente o H<sub>2</sub>S a sulfato do que para produzir enxofre elementar insolúvel (RAKNESS, 2011). A razão teórica de O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S na água é 3:1 mg.L<sup>-1</sup>. Já a razão de operação de O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S é de 4:1 mg.L<sup>-1</sup> (RAKNESS, 2011).

A oxidação com ozônio é um processo benéfico e tem se demonstrado eficaz para o tratamento de águas subterrâneas com conteúdo nominal de sulfeto. São necessários 5,65 mg.L<sup>-1</sup> de ozônio para converter 1 mg.L<sup>-1</sup> de sulfeto de hidrogênio em sulfato. A oxidação por ozônio a sulfeto de hidrogênio não é rentável para águas com concentrações de 2,0 mg.L<sup>-1</sup> ou superior (DURANCEAU et al., 2010).

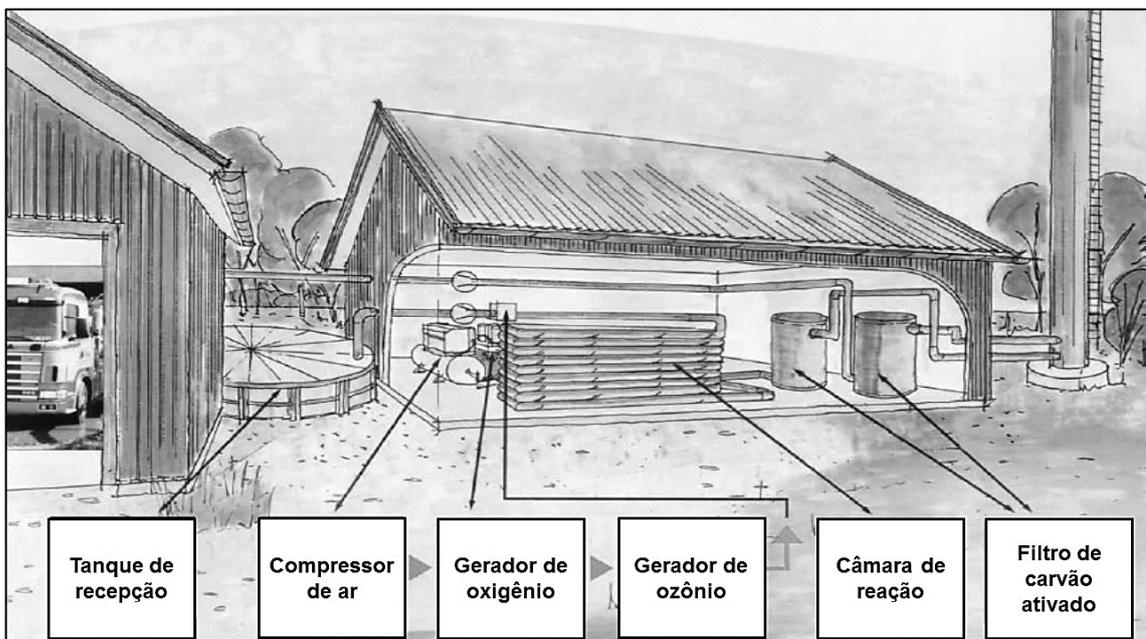
## 2.5.1 Aplicações do ozônio voltadas ao tratamento de biogás.

### 2.5.1.1 Remoção de H<sub>2</sub>S do biogás em meio gasoso

O processo anaeróbico empregado em unidades produtoras de biogás tem por consequência a geração de compostos que causam mal odor, como sulfeto de hidrogênio e mercaptanas. A geração de ozônio de alta concentração pode ser utilizada para eliminar estes produtos indesejados (OZONETECH, 2010).

Quando oxigênio puro passa pelo campo de descarga do gerador de ozônio, uma proporção do oxigênio é transformada em ozônio. Este é então introduzido em um tubo longo que atua como uma câmara de reação (Figura 4). Um exaustor encaminha os gases, produzidos no tanque de recebimento de resíduos, para a câmara de reação. Neste longo tubo ocorre o encontro entre os gases a serem removidos e o ozônio (OZONETECH, 2010).

**Figura 4 – Tratamento de odores em biogás com ozônio.**



Fonte: Adaptado de Ozonetech (2010).

À medida que a mistura percorre a câmara de reação, o sulfeto de hidrogênio e demais gases são oxidados. Quaisquer moléculas restantes que não sofrerem a

ação oxidante do ozônio, são retidas em um filtro de carvão ativado. O filtro também tem a função de quebrar as moléculas de ozônio remanescentes em oxigênio, garantindo que não haja vazamento de ozônio para atmosfera (OZONETECH, 2010).

### 2.5.1.2 Regeneração de solução de Fe/EDTA

A reação de regeneração da solução de Fe/EDTA é relativamente lenta quando comparada com a reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{HS}^-$ , considerando-se as mesmas condições operacionais. Portanto, um produto químico com maior poder de oxidação do que o oxigênio pode ser necessário (CHUICHULCHERM et al., 2017).

O ozônio é um importante agente oxidativo que tem um poder relativo de oxidação de 1,52 quando comparado com o poder de oxidação do oxigênio de apenas 0,9. Além disso, 3 moléculas de ozônio com água, com pH elevado, liberam 4 moléculas de oxigênio com 2 moléculas de radical hidroxila, fortalecendo a reação redox (MCCLURKIN et al., 2013).

O ozônio reage de diversas formas incluindo o íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), o radical hidroperóxido ( $\text{OH}_2^*$ ) e oxigênio. Não apenas o ozônio e o derivado do ozônio reagem com  $\text{Fe}^{2+}$ , mas também o oxigênio como produto, reage com  $\text{Fe}^{2+}$ . Portanto, ele tem um duplo efeito na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ . Além disso, a regeneração libera  $\text{OH}^-$ , que aumenta o equilíbrio do pH da reação  $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{S}$ . Como resultado, não há necessidade de adicionar solução ácida ou básica para controlar o pH da solução (CHUICHULCHERM et al., 2017).

Chuichulcherm et al. (2017), estudaram o uso do ozônio para regeneração de uma solução de Fe/EDTA utilizada para remover  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás em um processo contínuo e cíclico. O efeito do pH durante a operação e o efeito do ozônio sobre a concentração de metano também foram investigados. Os mesmos constataram que a regeneração de  $\text{Fe}^{3+}$ /EDTA pode ser realizada dentro de 30 minutos utilizando ozônio como agente oxidante. Este processo não afetou a concentração de metano no biogás. As vantagens de se utilizar este processo são:

- O reagente  $\text{Fe}^{3+}$  pode ser regenerado diversas vezes, sendo necessária menores quantidades de reagentes;

- O processo pode ser operado continuamente por um período de reação de 4,5h com 0,5h de regeneração considerando-se um sistema contínuo e cíclico;
- Foram obtidos 99% de eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio após cada estágio de regeneração sendo que a concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás foi inferior a 20 ppm;

Neste contexto, o uso do ozônio e oxigênio para regenerar solução de  $\text{Fe}^{3+}$ /EDTA utilizada para remover  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás, pode ser tornar uma alternativa promissora pois prolonga o uso de íons férricos e reduz a quantidade de resíduos liberados para o meio ambiente sem necessitar da adição de produtos químicos ao sistema. Este método se torna ainda mais interessante quando se utiliza ar para produção de ozônio (CHUICHULCHERM et al., 2017).

## 2.6 BIOFERTILIZANTE

O digestato, também chamado de biofertilizante, é um produto da digestão anaeróbia juntamente com o biogás. Este representa o substrato digerido que é removido do biodigestor após a recuperação do biogás (AL SEADI et al., 2013; DROSG et al., 2015). Produto normalmente líquido, mas que também pode ser um material sólido e empilhável quando se origina, por exemplo, em um processo de digestão anaeróbia de estado seco (DROSG et al., 2015).

Uma unidade produtora de biogás comum com potência de 500 kW emite mais de 10 mil toneladas de digestato por ano com uma matéria seca de cerca de 10% (KRATZEISEN et al., 2010).

Ao longo do processo de produção de biogás, a biomassa que pode ser constituída de um único substrato ou uma mistura, é retida dentro do biodigestor no decorrer de várias semanas. Durante esse tempo, é decomposta sequencialmente por uma variedade de microrganismos através de um processo bioquímico complexo na ausência de oxigênio (condições anaeróbias). O substrato digerido é removido do tanque do biodigestor e armazenado em local adequado (DROSG et al., 2015).

O processo de digestão anaeróbia é capaz de desativar sementes de ervas daninhas, bactérias, vírus, fungos e outros parasitas na matéria prima e, portanto, tornar o digestato mais adequado para uso como adubo (COMPARETTI et al., 2013).

Os compostos orgânicos não fermentados são principalmente minerais e bactérias do processo de biodigestão que permaneceram após a digestão anaeróbia. A composição do material digerido depende principalmente de substratos de alimentação do sistema (BOREK et al., 2015).

O digestato é um fertilizante valioso devido ao conteúdo de micro e macronutrientes facilmente acessíveis (como nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre). Sua aplicação agrícola é considerada como a utilização mais sustentável, pois é capaz de proporcionar benefícios para a sociedade em geral e para o meio ambiente em particular, bem como para ajudar a preservar os recursos naturais limitados, como recursos naturais de mineral e fósforo. Para uso como fertilizante, o digestato precisa ser da mais alta qualidade e livre de agente patogênicos, impurezas químicas e físicas e poluentes (AL SEADI et al., 2013; DROSG et al., 2015).

Além do mais, sua aplicação na agricultura melhora a segurança sanitária em comparação com a aplicação de resíduos in natura e gera um efeito adequado em vários parâmetros do solo, podendo ser comparado ao efeito de fertilizantes convencionais, como adubo líquido, nitrato de amônia e fertilizantes minerais (COMPARETTI et al., 2013; BOREK et al., 2015).

### 2.6.1 Características físico-químicas

A composição e a qualidade do digestato são altamente dependentes da composição e qualidade da matéria prima utilizada (AL SEADI et al., 2013). As características físico-químicas do digestato variam em função da natureza e composição dos substratos, bem como dos parâmetros operacionais do processo de digestão anaeróbia (DROSG et al., 2015).

O valor do pH do digestato fresco geralmente varia de 7,5 a 8,0. Isto é superior ao pH médio de 7,1 da biomassa bruta. O pH é influenciado principalmente pela bioquímica do processo de digestão anaeróbia em função dos metabólitos ácidos e

alcalinos produzidos, enquanto que as características dos substratos também influenciarão (FNR, 2010; DROSG et al., 2015).

Além do mais, o pH está intimamente ligado com a alcalinidade e com os ácidos voláteis presentes no sistema, sendo que a alcalinidade representa a capacidade de tamponamento do meio. Neste contexto, a alcalinidade tem por objetivo restringir variações bruscas do pH, graças a sua capacidade de atuação direta sobre a atividade enzimática (FERREIRA et al., 2017).

O conteúdo de sólidos totais diminui durante a digestão anaeróbia, portanto, o digestato pode conter cerca de 50 a 80% menos sólidos totais em comparação com o substrato recebido. O conteúdo de sólidos totais no digestato depende principalmente do teor inicial de sólidos totais do substrato, bem como sobre o teor de matéria orgânica facilmente digerível. É geralmente aceito que os materiais lenhosos contendo quantidades relativamente grandes de lignina tem uma digestibilidade muito baixa, enquanto o substrato que contém gorduras, açúcares e álcoois possui uma digestibilidade muito alta. Até 70% do teor de sólidos totais do digestato pode ser orgânico, representado por sólidos voláteis (SV), os demais correspondem aos sólidos fixos, ou seja, parte não biodegradável (DROSG et al., 2015).

O ferro é um metal que é incluído intencionalmente em formulações de fertilizantes por ser um nutriente para as plantas. Altas concentrações de ferro podem ser constatadas em biofertilizantes devido a utilização deste metal em formulações de ração, fazendo com que grandes concentrações possam ser encontradas nos resíduos produzidos (PENHA, 2011)

Soares et al. (2010), estudaram a eficiência de biodigestão de dejetos de granjas de suínos e a qualidade ambiental e agrícola de biofertilizantes originários de biodigestores instalados no Assentamento Campanário em São Gabriel do Oeste – MS. Estes constaram um pH de 7,93 para biofertilizante na lagoa de armazenamento. Detectaram também um teor de sólidos totais de 6.598 mg.L<sup>-1</sup>.

Fernandes et al. (2014), avaliaram a eficiência do processo de biodigestão anaeróbia no tratamento da biomassa residual em uma granja de suínos localizada no município de São Miguel do Iguacu – PR. Estes obtiveram um pH de 7,61, uma alcalinidade de 10.640,92 mg.L<sup>-1</sup> e sólidos totais de 19.058,25 mg.L<sup>-1</sup>, para o digestato na saída do biodigestor.

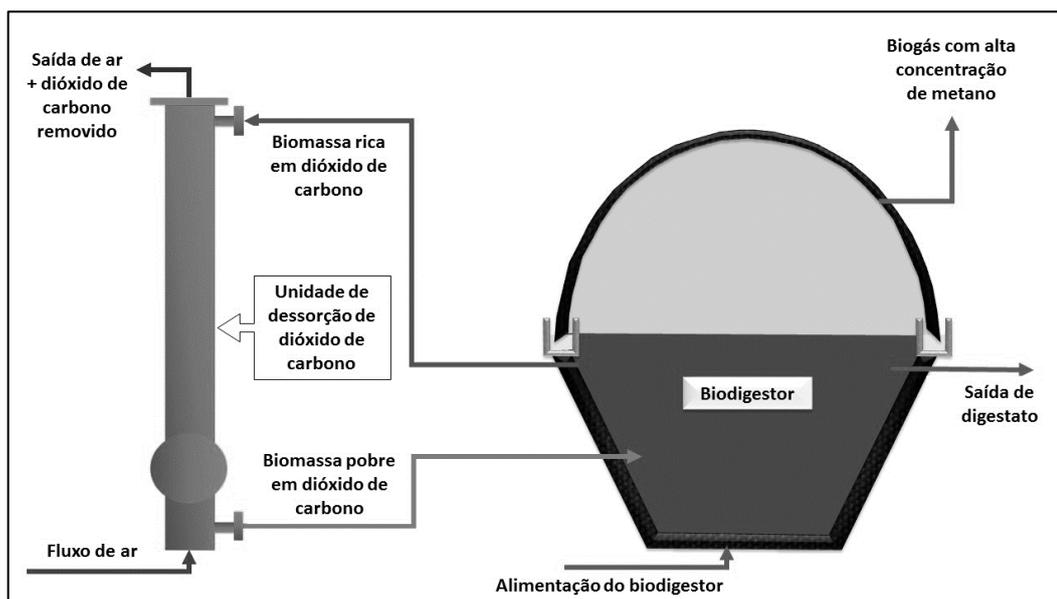
Silva et al. (2015), caracterizaram e avaliaram parâmetros físico-químicos na operação de biodigestores localizados no município de São Miguel do Iguçu – PR, com resíduos produzidos a partir da criação de suínos em terminação. Foi constatado para o digestato na saída do biodigestor um pH médio de 7,59, alcalinidade total de 17.880,6 mg.L<sup>-1</sup>, sólidos totais de 15.376,6 mg.L<sup>-1</sup> e sólidos voláteis de 7.440 mg.L<sup>-1</sup>.

Suszek et al. (2011), estudaram o efeito do uso de biofertilizante proveniente de suinocultura na lixiviação de atrazina. Os mesmos caracterizaram o biofertilizante proveniente da saída de um biodigestor alimentado com resíduos da suinocultura. Foram obtidos para sólidos totais, fixos e voláteis teores de 3.240 mg.L<sup>-1</sup>, 2.080 mg.L<sup>-1</sup> e 1.160 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente. Já a concentração de ferro foi de 2,64 mg.L<sup>-1</sup>.

### 2.6.2 Enriquecimento de metano *in situ*

O dióxido de carbono possui uma solubilidade considerável em água, portanto, certa quantidade de CO<sub>2</sub> é dissolvido na fase líquida dentro do sistema de biodigestão. Ao utilizar o processo de enriquecimento de metano *in situ*, a biomassa é enviada para uma coluna de dessorção e em seguida retorna para o biodigestor. Na coluna de dessorção o dióxido de carbono é dessorvido por borbulhamento de ar (figura 5). A remoção constante de dióxido de carbono do substrato leva a uma maior concentração de metano no biogás que deixa o biodigestor (PETERSSON; WELLINGER, 2009; HANSSON et al., 2013).

**Figura 5 – Esquema de funcionamento do sistema de enriquecimento de metano *in situ*.**



Fonte: Adaptado de Hansson et al. (2013).

Com a utilização deste método é possível atingir uma qualidade de biogás de 95% de metano com uma perda de  $\text{CH}_4$  abaixo de 2%. As estimativas de custos mostraram que, para um fluxo de gás bruto abaixo de  $100 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , o custo pode ser um terço do custo das técnicas convencionais (NORDBERG et al., 2012).

Nordberg et al (2012), realizaram um estudo com uma planta piloto, contendo um biodigestor de  $15 \text{ m}^3$  e uma coluna de borbulhamento de  $140 \text{ dm}^3$ . O enriquecimento do metano *in situ* mudou a capacidade tampão do substrato, mas os resultados mostraram que a dessorção com ar não teve efeito negativo sobre o rendimento de metano no digestor. Em experimentos em que os diferentes fluxos de lodo de ar foram testados, o maior teor de metano obtido foi de 87% com 2% de nitrogênio e uma perda de metano de 8% no gás fora da coluna de dessorção.

Boontawee e Koonaphapdeelert (2016), conduziram um estudo para examinar o enriquecimento de metano *in situ* no biogás em um sistema contínuo onde era realizada a dessorção do dióxido de carbono do digestato, retornando o mesmo para o processo de biodigestão. Os mesmos constataram que este tipo de enriquecimento *in situ* pode ser utilizado para conseguir uma maior concentração de metano e menor concentração de sulfeto de hidrogênio. A perda de metano no processo de dessorção variou de 3,7% a 10,3%. A concentração máxima de metano a partir de qual a taxa de recirculação foi de 400%, resultaram em 70,2% em volume.

Andersson et al. (2014), estudaram o potencial do uso do enriquecimento de metano *in situ* como uma tecnologia de tratamento e purificação adequada para unidades que produzem biogás a partir de biomassa animal. O estudo mostrou que 72% do dióxido de carbono pode ser separado por processo de enriquecimento, com teor de metano de 81%. A perda de metano foi de 1,0 a 1,8% nos ensaios. O processo reduziu a quantidade de sulfeto de hidrogênio no biogás em mais de 80%. O custo de enriquecimento foi estimado em 0,055 R\$.kWh<sup>-1</sup>, para uma unidade produtora com 1000 m<sup>3</sup> de biomassa no biodigestor, onde a concentração de metano foi aumentada para 80%.

Deste modo, a tecnologia de enriquecimento de metano *in situ* é relativamente simples e não exige muitos equipamentos auxiliares, como tanques pressurizados. Portanto, tem um potencial para um menor custo de purificação em comparação com outras técnicas. No entanto, o processo é limitado a plantas menores onde não é necessária uma alta concentração de metano (>95%) e para biomassa facilmente bombeável. Se a técnica for aplicada a um digestor usando substratos fibrosos, a concentração de nitrogênio pode aumentar devido a bolhas de ar que se juntam ao material durante o processo de dessorção (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar e comparar a remoção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio do biogás a partir de absorção química e/ou física em condições de temperatura e pressão ambientes em diferentes soluções absorvedoras.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás utilizando ozônio como agente oxidante.
- Analisar a eficiência de remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás em um sistema em batelada utilizando soluções de hidróxido de sódio.
- Avaliar o desempenho de solução de hidróxido de cálcio para a remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás em um sistema em batelada.
- Caracterizar o biofertilizante utilizado nos experimentos de tratamento de biogás observando suas características físico-químicas como pH, alcalinidade total e parcial, sólidos totais, fixos e voláteis e ferro total.
- Avaliar a eficiência de remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  e o tempo de saturação para estes compostos a partir da variação simultânea do pH e da concentração de biofertilizante em um sistema de tratamento em batelada utilizando um delineamento composto central.
- Determinar o tempo de saturação de soluções de Fe/EDTA com sulfeto de hidrogênio a partir da variação simultânea do pH e da concentração de

Fe/EDTA em um sistema de tratamento em batelada utilizando um planejamento fatorial completo.

- Avaliar o tempo de saturação com  $H_2S$  de soluções de Fe/EDTA regeneradas a partir da variação simultânea do pH, concentração de Fe/EDTA e tempo de regeneração em um sistema de tratamento em batelada utilizando um planejamento fatorial completo.
- Identificar a viabilidade técnica das soluções por meio da razão Líquido/Gás e volume de solução para cenários específicos.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

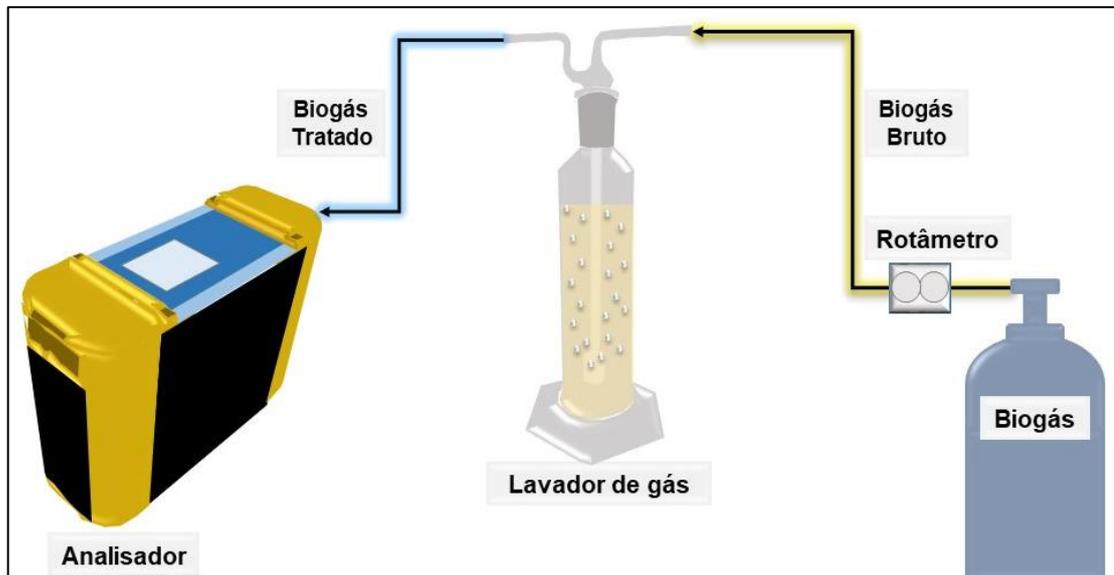
### 4.1 SISTEMA DE TRATAMENTO DE BIOGÁS EM ESCALA DE BANCADA.

A instalação experimental utilizada no presente trabalho é constituída, basicamente, de um lavador de gás que tem a função de promover o contato entre o líquido de tratamento e o biogás durante os ensaios em batelada.

Este arranjo foi utilizado para realização de ensaios com biogás sintético no Laboratório de Processos e Biocombustíveis localizado no Bloco I3, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Medianeira e também em ensaios a campo com biogás real nas dependências de uma Agroindústria.

Na Figura 6 apresenta-se a disposição do aparato experimental, em escala de bancada, utilizado nos experimentos de tratamento de biogás.

**Figura 6 – Sistema experimental para tratamento de biogás em escala de bancada.**

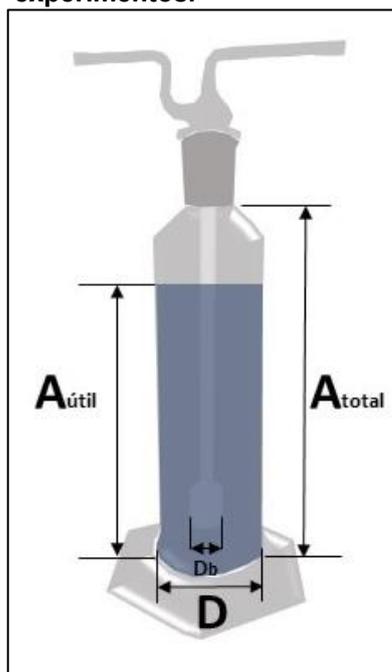


Fonte: O Autor (2017).

Neste sistema, o biogás é enviado para um lavador de gás contendo uma solução responsável por promover o tratamento do biogás. A vazão de gás na entrada do lavador é controlada por rotômetro sendo que, o biogás tratado é enviado para o analisador de biogás portátil que realiza o armazenamento dos dados de composição do biogás em função do tempo.

Foram utilizados dois lavadores de gás com volumes distintos durante os ensaios. A escolha do lavador para cada teste foi influenciada pelo tempo de saturação das soluções. As dimensões dos lavadores de gás e seus respectivos valores podem ser verificadas na figura 7 e tabela 8.

**Figura 7 - Dimensões dos lavadores utilizados nos experimentos.**



Fonte: O Autor (2017).

**Tabela 8 – Características dos lavadores utilizados nos ensaios.**

Características	Lavador de gás 500 mL	Lavador de gás 250 mL
Material	Vidro	Vidro
Altura total do lavador (A <sub>total</sub> )	21,5 cm	22,5 cm
Altura útil (A <sub>útil</sub> )	15,0 cm	16,5 cm
Diâmetro do lavador (D)	6,5 cm	4,4 cm
Diâmetro do borbulhador (D <sub>b</sub> )	1,1 cm	1,1 cm
Volume total	645 mL	300 mL
Volume útil	500 mL	250 mL

Afim de padronizar os resultados para possibilitar a comparação entre os líquidos de tratamento, foi realizada a normalização das vazões de biogás utilizadas nos ensaios. Esta padronização representa o volume de uma determinada massa de biogás em uma condição ambiental fixa. Este procedimento foi realizado a partir da equação 20.

$$Q_{\text{padrão}} = Q_1 \cdot \frac{T_{\text{padrão}}}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_{\text{padrão}}} \quad (20)$$

Onde,

$Q_{\text{padrão}}$ : Vazão padrão de biogás ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ );

$Q_1$ : Vazão de biogás medida durante os ensaios. ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ );

$T_{\text{padrão}}$ : Temperatura nas condições fixas (273,15 K);

$T_1$ : Temperatura registrada durante os ensaios (K);

$P_{\text{padrão}}$ : Pressão nas condições padrões (760 mmHg);

$P_1$ : Pressão registrada durante a realização dos ensaios (mmHg).

#### 4.1.1 Biogás utilizado nos experimentos

Os ensaios foram realizados com biogás sintético produzido pela empresa White Martins e biogás real fornecido por uma agroindústria.

##### 4.1.1.1 Biogás sintético

O biogás sintético utilizado nos ensaios é proveniente de um cilindro de  $73 \text{ m}^3$  com pressão de  $105 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Sua composição pode ser verificada na tabela 9.

**Tabela 9 - Composição do biogás sintético.**

<b>Gases</b>	<b>Concentração (% mol.mol<sup>-1</sup>)</b>
Metano (CH <sub>4</sub> )	85,010
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	10,020
Sulfeto de Hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	0,100
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	2,882
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	1,987

#### 4.1.1.2 Biogás produzido na agroindústria

O biogás bruto é proveniente de um sistema de biodigestão pertencente a um frigorífico e abatedouro de suínos localizado na Região Oeste do Paraná. O biodigestor instalado é do tipo canadense com volume de 2500 m<sup>3</sup>, com 55 metros de comprimento, 17 metros de largura e tempo de retenção hidráulica (TRH) de 31 dias. A alimentação é feita a partir de resíduos provenientes de uma peneira estática da linha verde (linha que corresponde, basicamente, a esterco suíno), de um decantador da linha vermelha (correspondente a todo o efluente industrial), do decantador 3 (unificação do efluente dos decantadores das linhas verde e vermelha), do lodo do flotador físico químico, de efluentes da rampa de lavagem dos caminhões transportadores de suínos e da fábrica de subprodutos (sangue e sangue fibrilizado) (CALDEREIRO, 2015).

Na Tabela 10 apresenta-se a composição média do biogás da agroindústria obtida a partir de analisador portátil de biogás.

**Tabela 10 – Composição média do biogás aferidas durante a realização dos ensaios.**

<b>Gases</b>	<b>Biogás Real</b>	<b>Unidade</b>
CH <sub>4</sub>	52,49	%
CO <sub>2</sub>	35,21	%
O <sub>2</sub>	0,99	%
H <sub>2</sub> S	2.143	ppm

#### 4.1.2 Analisador portátil de gás

O Analisador de biogás portátil, modelo GAS3200L da marca Engezer Soluções – Biogás (Figura 8), determina a composição do biogás a partir de infravermelho e mede, simultaneamente, quatro gases (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e O<sub>2</sub>) e pode ser programado para armazenar os dados ao longo dos ensaios.

**Figura 8 - Analisador portátil de biogás - Gasboard 3200L.**



**Fonte: O Autor (2017).**

Durante a realização dos ensaios, os resultados foram armazenados em um intervalo de tempo entre três e vinte segundos dependendo do tempo de saturação de cada solução.

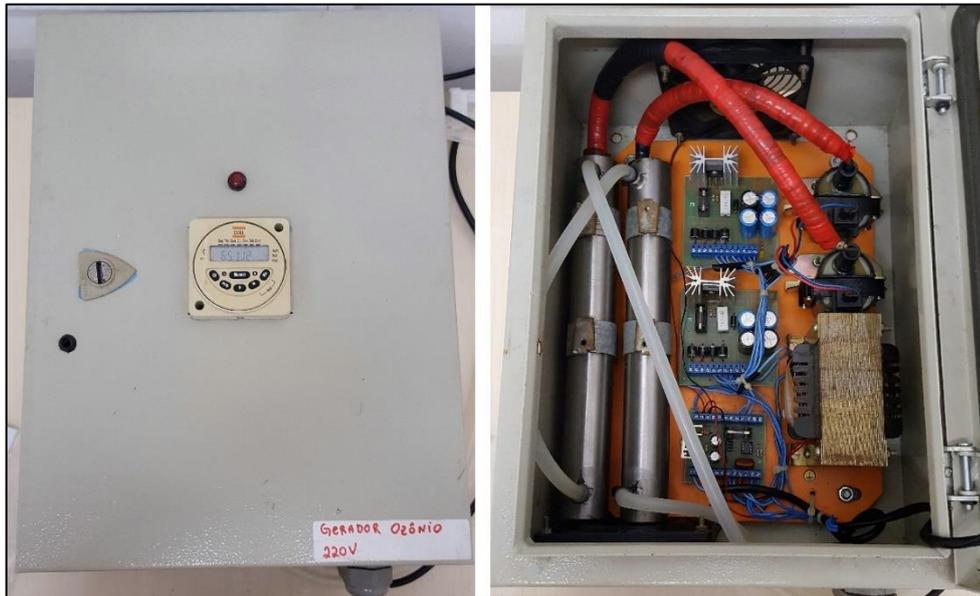
## 4.2 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM OZÔNIO SOLUBILIZADO EM ÁGUA

### 4.2.1 Gerador de ozônio

O gerador de ozônio utilizado nos ensaios produz ozônio a partir do efeito Corona. Este foi desenvolvido em pesquisa de doutoramento do Professor Dr. Gilson Schiavon concluído no ano de 2012 na Universidade Estadual de Maringá – UEM. O equipamento possui dois tubos de inox separados por um meio dielétrico de cerâmica e uma abertura para a passagem do gás. Nos tubos é aplicado uma descarga elétrica de alta tensão, que é responsável por converter parte do oxigênio aplicado em ozônio

(SCHIAVON, 2012). Na figura 9 apresenta-se o gerador de ozônio utilizado (parte externa e interna).

**Figura 9 - Gerador de ozônio utilizado na realização dos testes.**

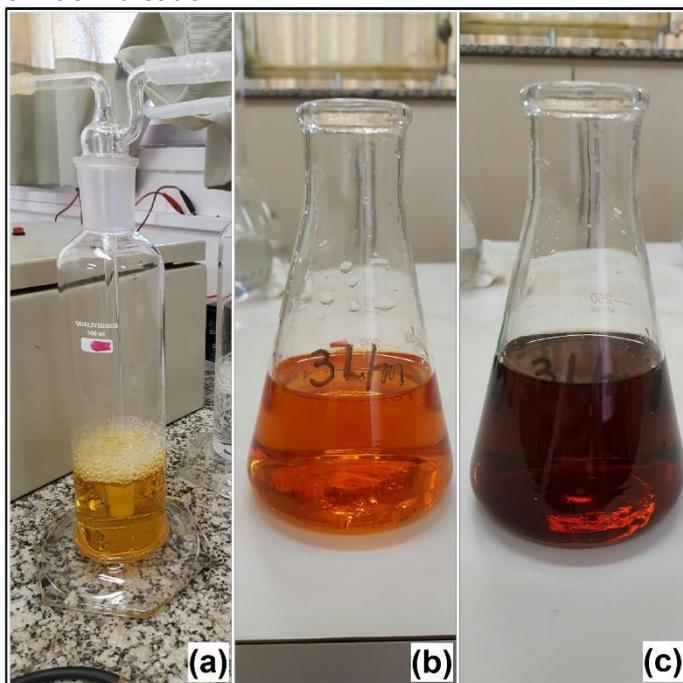


Fonte: O Autor (2017).

#### 4.2.1.1 Produção de ozônio em função da vazão de ar

A produção de ozônio do gerador foi analisada com o objetivo de identificar a vazão de ar ideal para máxima produção de ozônio do equipamento. Deste modo, a geração de ozônio para diferentes vazões de ar foi determinada a partir do método iodométrico 2350E (APHA et al., 2012) em triplicata. Este método consiste em direcionar o gás produzido no gerador para um lavador de gás contendo 200 mL de solução de iodeto de potássio (KI) com concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>. Neste processo ocorre a liberação do iodo da solução de iodeto de potássio tornando o meio com coloração amarela (Figura 10 - a).

**Figura 10 – Método Iodométrico para determinação da produção de ozônio. (a) Lavador de gás (contendo solução de KI) durante o procedimento; (b) solução KI pronta para ser titulada; (c) Solução após a adição do amido indicador.**



Fonte: O Autor (2017).

Após cinco minutos de borbulhamento do ozônio produzido na solução de KI, adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico a uma concentração de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (Figura 10 - b) e titulou-se com tiosulfato de sódio de concentração  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  até que a cor amarela quase desaparecesse. Em seguida, adicionou-se 2 mL de solução amido indicadora que deixava a solução com tonalidade escura (Figura 10 - c). Por fim, deu-se continuação a titulação até o desaparecimento da cor. Assim, é possível determinar o ozônio produzido a partir da equação 21:

$$\text{Ozônio produzido} \left( \frac{\text{mg}}{\text{min}} \right) = \frac{V \cdot (M \cdot k) \cdot 24}{t} \quad (21)$$

Onde,

V = Volume titulado (mL);

M = Molaridade ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) do tiosulfato de sódio;

k = Valência total do tiosulfato de sódio ( $k=2$ );

t = Tempo de borbulhamento na solução de KI em minutos.

#### 4.2.2 Ensaio em batelada para tratamento de biogás com ozônio solubilizado em água

Os ensaios foram realizados na agroindústria em duplicata, utilizando o biogás produzido no local e o lavador de gás de 500 mL. As condições experimentais para os ensaios com ozônio podem ser verificadas na tabela 11.

**Tabela 11 – Condições experimentais para os ensaios em batelada com ozônio.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidade</b>
Temperatura Ambiente	32	°C
Temperatura da Água	31	°C
Vazão de Biogás – G	0,44 a 0,46	L.min <sup>-1</sup>
Volume da Solução – L	500	mL
Vazão de alimentação de ar no gerador de ozônio	7	L.min <sup>-1</sup>
Tempo de saturação da solução com ozônio	5	min.

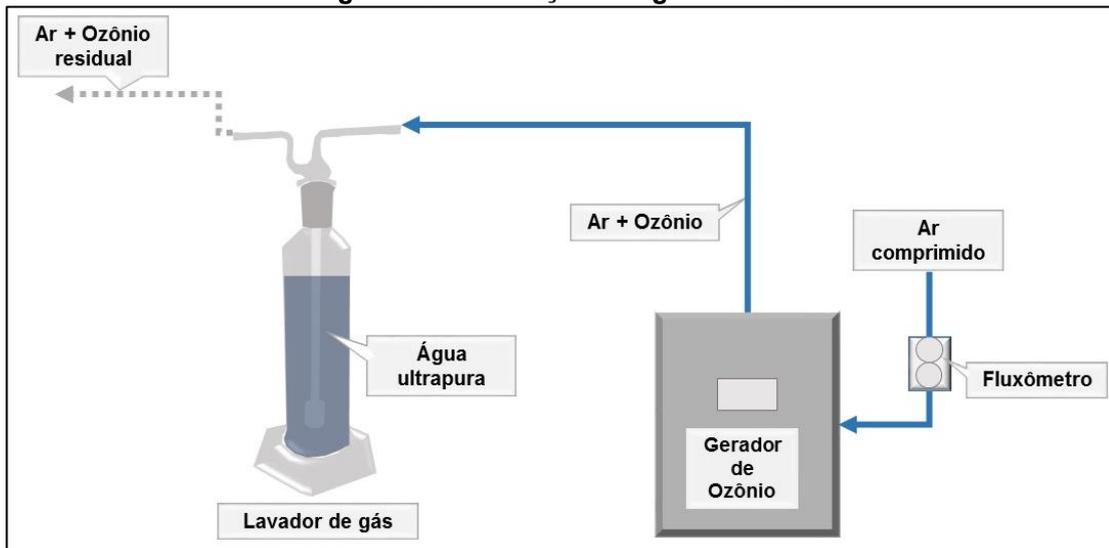
Os testes foram realizados com o lavador de gás de 500 mL contendo um volume fixo de solução que foi borbulhada com biogás em uma vazão ajustada por um rotâmetro.

Na primeira etapa dos experimentos, para verificação do efeito do ozônio na oxidação do sulfeto de hidrogênio e devido a considerável solubilidade do H<sub>2</sub>S em água, foram realizados testes iniciais apenas com água ultrapura.

O tratamento foi realizado a partir da passagem de biogás real, com vazão controlada por um rotâmetro, enviado a um lavador de gás contendo água ultrapura. O biogás tratado foi enviado ao analisador portátil para leitura e armazenamento dos resultados.

Em seguida foi realizado uma nova etapa das análises para identificação da ação do ozônio para tratamento de biogás. Ar comprimido foi enviado ao gerador de ozônio a uma vazão previamente estabelecida. Neste processo parte do oxigênio contido na corrente de ar foi transformada em ozônio. Esta corrente de ar e ozônio foi enviada ao lavador de gás contendo água ultrapura (Figura 11), visando a saturação da água com ozônio.

**Figura 11 – Saturação de água com ozônio.**



Fonte: O Autor (2017).

O procedimento de solubilização do ar e ozônio, na água, foram realizados por cinco minutos sendo que o residual de ozônio e ar foram descartados para a atmosfera.

Após este procedimento, dava-se início ao ensaio para tratamento do biogás real sem purificação. O biogás real foi enviado ao lavador de gás sendo controlado por um fluxômetro.

O biogás foi borbulhado na solução de água e ozônio e, em seguida, enviado ao analisador portátil para análise e armazenamento dos dados. Os testes foram realizados em duplicata. Após encerrada cada corrida experimental, a solução utilizada era substituída por água ultrapura para dar início a um novo ensaio.

Os testes tiveram duração equivalente ao tempo de saturação da solução em relação ao sulfeto de hidrogênio que foi monitorado no biogás de saída do sistema no analisador.

#### 4.3 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO – NaOH

Foi realizado um ensaio em batelada com solução de hidróxido de sódio tendo em vista a identificação de sua eficiência na remoção de contaminantes do biogás

como o sulfeto de hidrogênio e o dióxido de carbono e também para determinar o tempo de saturação da solução.

#### 4.3.1 Ensaio em batelada para tratamento de biogás com solução de NaOH

O ensaio de tratamento de biogás foi realizado na agroindústria com biogás bruto e lavador de gás de 500 mL. As condições experimentais para o ensaio com solução de hidróxido de sódio podem ser verificadas na tabela 12.

**Tabela 12 – Condições experimentais para o ensaio em batelada com NaOH.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidade</b>
Temperatura Ambiente	33	°C
Temperatura da solução	31,6	°C
Vazão de Biogás – G	0,45 a 0,5	L.min <sup>-1</sup>
Volume da Solução – L	500	mL
Concentração	0,5	mol.L <sup>-1</sup>
pH da solução	13,52	

A solução de hidróxido de sódio com concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> foi adicionada ao lavador de gás de 500 mL, sendo borbulhada por biogás bruto a uma

vazão entre 0,45 a 0,5 L.min<sup>-1</sup>. O biogás tratado foi enviado ao analisador de biogás para análise e armazenamento na memória do equipamento.

#### 4.4 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO – Ca(OH)<sub>2</sub>

O ensaio com solução de hidróxido de cálcio foi realizado com o objetivo de verificar a eficácia deste no tratamento de biogás e também analisar o tempo de saturação da solução.

##### 4.4.1 Ensaio em batelada para tratamento de biogás com solução de Ca(OH)<sub>2</sub>

O experimento foi realizado na agroindústria com biogás real e lavador de gás de 500 mL. As condições experimentais para o ensaio com solução de hidróxido de cálcio apresentam-se na tabela 13.

**Tabela 13 – Condições experimentais para os ensaios em batelada com Ca(OH)<sub>2</sub>.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidade</b>
Temperatura Ambiente	32,4	°C
Temperatura da solução	30,0	°C
Vazão de Biogás – G	0,45 a 0,5	L.min <sup>-1</sup>
Volume da Solução – L	500	mL
Concentração	0,250	mol.L <sup>-1</sup>
pH da solução	12,53	

O biogás foi alimentado com uma vazão de 0,45 a 0,5 L.min<sup>-1</sup> no lavador de gás contendo 500 mL de solução de hidróxido de cálcio. O biogás tratado, foi direcionado ao analisador de gás onde os dados foram analisados e armazenados para posterior transferência para planilha eletrônica.

## 4.5 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM BIOFERTILIZANTE

Tendo em vista a possibilidade de tratamento de biogás com biofertilizante, foi realizado um ensaio em batelada com biogás padrão em laboratório. As condições experimentais podem ser verificadas na tabela 14.

**Tabela 14 – Condições experimentais para o ensaio com biofertilizante.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidade</b>
Temperatura Ambiente	32	°C
Temperatura da solução	30	°C
Vazão de Biogás – G	0,1	L.min <sup>-1</sup>
Volume da Solução – L	500	mL

O biofertilizante foi adicionado ao lavador de gás (lavador de 500 mL) onde o biogás foi borbulhado com uma vazão de 0,1 L.min<sup>-1</sup> controlado por um rotâmetro. Os resultados foram verificados e armazenados no analisador portátil em tempo real. O ensaio teve duração equivalente ao tempo de indicação de 100 ppm de H<sub>2</sub>S no analisador para o biogás tratado.

### 4.5.1 Caracterização do biofertilizante

O biofertilizante utilizado nos ensaios era proveniente de dois biodigestores interligados em série do tipo canadense que são alimentados por uma vazão de cerca de 60 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup> de dejetos de suínos em terminação. A propriedade está localizada em São Miguel do Iguaçu no Oeste do Paraná.

As condições físico-químicas do biofertilizante foram identificadas a partir de análises de sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, alcalinidade, pH e ferro. Os ensaios foram realizados em triplicata e as metodologias empregadas nas análises citadas estão apresentadas na tabela 15.

**Tabela 15 – Condições experimentais para os ensaios com biofertilizante.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Método</b>
pH	-	4500 – H <sup>+</sup> (APHA, 2012)
Alcalinidade (total e parcial)	CaCO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	(RIPLEY et al., 1986)
Sólidos Totais (ST)	mg.L <sup>-1</sup>	2540 – B (APHA, 2012)
Sólidos Fixos (SF)	mg.L <sup>-1</sup>	2540 – E (APHA, 2012)
Sólidos Voláteis (SV)	mg.L <sup>-1</sup>	2540 – E (APHA, 2012)
Ferro Total	mg.L <sup>-1</sup>	3111 (APHA, 2012)

Também foi realizada a análise microscópica do biofertilizante, a partir da obtenção de imagens em laboratório com o auxílio de um microscópio óptico *Olympus BX 41*, acoplado a câmara digital e software de captura e tratamento de imagens. O microscópio conta com objetivas de aproximação de até 100x.

#### 4.5.2 Planejamento experimental e otimização do processo

As faixas de operação e os níveis estudados no planejamento experimental do processo de tratamento de biogás com biofertilizante foram baseados na possibilidade de variação das propriedades do biofertilizante ao longo do processo de biodigestão. As variáveis investigadas foram: concentração de biofertilizante e pH da solução.

A concentração de biofertilizante foi alterada para cada ensaio com a adição de água ultrapura segundo condições exigidas no planejamento. Já o pH das soluções foi ajustado com a adição de soluções de ácido nítrico (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) e hidróxido de sódio (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) conforme as necessidades de cada ensaio.

A finalidade do planejamento experimental foi determinar as faixas de operação onde fossem obtidos, simultaneamente, elevada eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio (%H<sub>2</sub>S), significativa eficiência de remoção de dióxido de carbono (%CO<sub>2</sub>), elevado tempo de exaustão da solução com relação ao sulfeto de hidrogênio até 100 ppm (Tempo H<sub>2</sub>S) e tempo considerável de saturação da solução para remoção de 50% de dióxido de carbono (Tempo CO<sub>2</sub>).

Para tanto, utilizou-se um Delineamento Composto Central (DCC) com 2<sup>2</sup> pontos fatoriais e 3 pontos centrais totalizando 7 ensaios. Na tabela 16 são

apresentados os parâmetros utilizados no planejamento em valores experimentais e codificados.

**Tabela 16 - Valores codificados e reais utilizados no DCC.**

Variáveis	Código	-1	0	1
Concentração de biofertilizante (%)	x <sub>1</sub>	14,5	50	85,5
pH	x <sub>2</sub>	6,29	7,0	7,71

Na Tabela 17 são apresentados os valores codificados e reais que integram a matriz de delineamento experimental para a realização dos ensaios.

**Tabela 17 – Valores do delineamento experimental.**

Ensaio		Concentração de biofertilizante (%)		pH	
		x <sub>1</sub>	Valor real	x <sub>2</sub>	Valor real
Ensaio nos pontos fatoriais	B1	-1	14,5	-1	6,29
	B2	+1	85,5	-1	6,29
	B3	-1	14,5	+1	7,71
	B4	+1	85,5	+1	7,71
Ensaio nos pontos centrais	B5	0	50	0	7,0
	B6	0	50	0	7,0
	B7	0	50	0	7,0

Na tabela 18 têm-se as condições experimentais na realização do DCC.

**Tabela 18 – Condições experimentais para os ensaios com biofertilizante**

Parâmetros	Valores	Unidade
Temperatura Ambiente	28	°C
Temperatura da solução	26	°C
Vazão de Biogás – G	0,1	L.min <sup>-1</sup>
Volume da Solução – L	500	mL

Os resultados do planejamento experimental foram estatisticamente analisados utilizando-se o programa *Protimiza Experimental Design*, que se encontra disponível em [experimental-design.protimiza.com.br](http://experimental-design.protimiza.com.br). Os modelos de predição e as

respectivas superfícies de resposta foram calculados a um intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

#### 4.6 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE Fe/EDTA

Os testes com soluções de Fe/EDTA foram efetuados na agroindústria com lavador de gás de 250 mL e em batelada. Foi utilizado o biogás real proveniente do biodigestor. As condições experimentais dos ensaios estão apresentadas na tabela 19.

**Tabela 19 – Condições experimentais para o ensaio com Fe/EDTA**

Parâmetros	Valores	Unidade
Temperatura Ambiente	30	°C
Temperatura da solução	29	°C
Vazão de Biogás – G	0,5	L.min <sup>-1</sup>
Volume da Solução – L	250	mL
Vazão de ar (regeneração)	7	L.min <sup>-1</sup>

Em cada ensaio, foi adicionado um volume de 250 mL de solução previamente preparada no lavador de gás. O biogás foi borbulhado na solução até que fosse detectado uma concentração de 100 ppm de sulfeto de hidrogênio no biogás tratado. Em seguida, a solução era regenerada com ar comprimido a uma vazão de 7 L.min<sup>-1</sup> durante tempo estipulado no planejamento. Após regeneração, a solução era novamente borbulhada com biogás até a identificação de 100 ppm no biogás tratado.

As soluções de Fe/EDTA com diferentes concentrações foram preparadas a partir de um composto comercial com pureza de 13% de Fe/EDTA.

Com os valores das concentrações previamente estabelecidas no planejamento experimental (Tabelas 20 e 21), foi possível calcular a massa de Fe/EDTA necessária para confecção de um litro de solução a partir da equação 22.

$$C = \frac{m}{PM \cdot V_s} \quad (22)$$

Onde, C corresponde a concentração desejada ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), m a massa de Fe/EDTA (gramas), PM é o peso molecular do composto ( $55,8 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e  $V_s$  o volume de solução que se pretende preparar (1 Litro).

Com isto pode-se determinar a massa de Fe/EDTA necessárias para elaboração de 1L de solução com a concentração desejada. Porém, como o composto não possui 100% de pureza, é necessário calcular qual a real massa que deve ser acrescentada do composto a partir da equação 23.

$$\delta = \frac{m}{m_t} \quad (23)$$

Em que,  $\delta$  corresponde ao título do composto (grau de pureza: 13%), m é a massa de Fe/EDTA (gramas) e  $m_t$  a massa necessária do composto (gramas).

Assim, as soluções foram preparadas com água ultrapura em balão volumétrico de 1L e tiveram o pH ajustado com soluções de ácido nítrico ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e hidróxido de amônio ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

#### 4.6.1 Avaliação dos parâmetros concentração e pH no tratamento de biogás com solução de Fe/EDTA.

Para identificação da influência dos parâmetros concentração de Fe/EDTA na solução e pH na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , foi realizado um planejamento experimental para otimização do processo.

Os níveis estudados no planejamento composto central do processo de tratamento de biogás com solução de Fe/EDTA foram escolhidos com o objetivo de utilizar baixas concentrações de reagentes no processo de tratamento biogás. As variáveis investigadas foram: concentração de Fe/EDTA na solução e pH.

A finalidade do planejamento experimental foi determinar a faixa de operação onde fosse obtido o maior tempo de saturação da solução até 100 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  (Temp.  $\text{H}_2\text{S}$ ) em minutos.

Por isso, utilizou-se um DCCR com 2<sup>2</sup> pontos fatoriais, com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais, totalizando 11 ensaios. Na tabela 20 apresentam-se os parâmetros estudados no planejamento em valores reais e codificados.

**Tabela 20 - Valores codificados e reais utilizados no DCCR.**

Variáveis	Código	-1,41	-1	0	1	1,41
pH	x <sub>3</sub>	6,24	6,61	7,50	8,39	8,76
Concentração de Fe/EDTA (mol.L <sup>-1</sup> )	x <sub>4</sub>	0,0300	0,0340	0,0400	0,0459	0,0500

Na tabela 21 estão apresentados os valores codificados e reais pertencentes ao delineamento experimental para a realização dos ensaios.

**Tabela 21 – Valores do delineamento experimental.**

Ensaio		pH		Concentração de Fe/EDTA (mol.L <sup>-1</sup> )	
		x <sub>3</sub>	Valor real	x <sub>4</sub>	Valor real
Ensaio nos pontos fatoriais	F1	-1	6,61	-1	0,0340
	F2	+1	8,39	-1	0,0459
	F3	-1	6,61	+1	0,0340
	F4	+1	8,39	+1	0,0459
Ensaio nos pontos centrais	F5	0	7,50	0	0,0400
	F6	0	7,50	0	0,0400
	F7	0	7,50	0	0,0400
Ensaio nos pontos axiais	F8	-1,41	6,24	0	0,0400
	F9	+1,41	8,76	0	0,0400
	F10	0	7,50	-1,41	0,0300
	F11	0	7,50	+1,41	0,0500

Os resultados do planejamento experimental foram analisados utilizando-se o programa *Protimiza Experimental Design*. Os modelos de predição e as respectivas superfícies de resposta foram calculados a um intervalo de confiança de 95% (p<0,05).

#### 4.6.2 Avaliação dos parâmetros concentração, pH e tempo de regeneração no tratamento de biogás com solução de Fe/EDTA regenerada.

Os efeitos das variáveis na solução regenerada de Fe/EDTA foram investigados a partir de um planejamento composto central avaliando-se o pH, a concentração de Fe/EDTA e o tempo de regeneração da solução.

O planejamento teve a finalidade de avaliar as condições de operação ótimas para maior tempo de saturação da solução até a indicação de 100 ppm de sulfeto de hidrogênio no biogás tratado (Temp. H<sub>2</sub>S) em minutos. Assim, utilizou-se um DCCR 2<sup>3</sup> pontos fatoriais, 3 pontos centrais e 6 pontos axiais totalizando 17 ensaios. Na tabela 22 são apresentados os parâmetros utilizados no planejamento em valores experimentais e codificados.

**Tabela 22 - Valores codificados e reais utilizados no DCCR.**

<b>Variáveis</b>	<b>Código</b>	<b>-1,68</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1,68</b>
pH	x <sub>3</sub>	6,00	6,61	7,50	8,39	9,00
Concentração de Fe/EDTA (mol.L <sup>-1</sup> )	x <sub>4</sub>	0,0300	0,0340	0,0400	0,0459	0,0500
Tempo de Regeneração (s)	x <sub>5</sub>	30,00	42,14	60,00	77,86	90,00

Na tabela 23 estão apresentados os valores codificados e reais, integrantes da matriz de delineamento experimental para a realização dos ensaios.

Tabela 23 – Valores do delineamento experimental.

Ensaio	pH		Concentração de Fe/EDTA (mol.L <sup>-1</sup> )		Tempo de Regeneração (s)		
	X <sub>3</sub>	Valor real	X <sub>4</sub>	Valor real	X <sub>5</sub>	Valor real	
Ensaio nos pontos fatoriais	R1	-1	6,61	-1	0,0340	-1	42,14
	R2	+1	8,39	-1	0,0340	-1	42,14
	R3	-1	6,61	+1	0,0459	-1	42,14
	R4	+1	8,39	+1	0,0459	-1	42,14
	R5	-1	6,61	-1	0,0340	+1	77,86
	R6	+1	8,39	-1	0,0340	+1	77,86
	R7	-1	6,61	+1	0,0459	+1	77,86
	R8	+1	8,39	+1	0,0459	+1	77,86
Ensaio nos pontos centrais	R9	0	7,50	0	0,0400	0	60,00
	R10	0	7,50	0	0,0400	0	60,00
	R11	0	7,50	0	0,0400	0	60,00
Ensaio nos pontos axiais	R12	-1,68	6,00	0	0,0400	0	60,00
	R13	+1,68	9,00	0	0,0400	0	60,00
	R14	0	7,50	-1,68	0,0300	0	60,00
	R15	0	7,50	+1,68	0,0500	0	60,00
	R16	0	7,50	0	0,0400	-1,68	30,00
	R17	0	7,50	0	0,0400	+1,68	90,00

Os resultados do planejamento experimental foram estatisticamente analisados no programa *Protimiza Experimental Design*. Os modelos de predição e as respectivas superfícies de resposta foram calculados a um intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

#### 4.7 VIABILIDADE TÉCNICA DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE BIOGÁS

O estudo de viabilidade técnica visa a identificação de características técnicas dos líquidos estudados para aplicação em escala real tendo em vista o atendimento das necessidades de um cenário específico.

Os líquidos analisados foram: Água ultrapura, ozônio solubilizado em água, solução de NaOH com concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, solução de Ca(OH)<sub>2</sub> com concentração de 0,25 mol.L<sup>-1</sup>, biofertilizante em condições normais, biofertilizante em

condições otimizadas, solução de Fe/EDTA em condições normais ( $0,05\text{mol.L}^{-1}$ ) (sem correção de pH), solução de Fe/EDTA em condições otimizadas.

Para verificação da aplicação dos métodos de tratamento de biogás estudados em escala real e comparação entre os mesmos, foram utilizados dois cenários de uso do biogás.

O primeiro cenário corresponde a uma propriedade rural que tem como atividade principal a suinocultura de terminação. O biogás é utilizado para produção de energia elétrica em um motogerador visando atendimento da demanda da propriedade. As condições do cenário 1 estão apresentadas no quadro 1.

**Quadro 1 – Condições do Cenário 1 (Propriedade Rural).**

Unidade produtora de biogás	Propriedade Rural
Origem dos dejetos	Suinocultura de Terminação
Vazão de efluentes ( $\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$ )	45 a 60 $\text{m}^3$
Vazão de Biogás ( $\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$ )	750
Uso do Biogás	Geração de energia elétrica
Uso do Biofertilizante	Aplicação na lavoura e pastagem
Tempo de produção de energia elétrica por dia	3 horas

A composição do biogás da propriedade analisada no Cenário 1 pode ser verificada na tabela 24. Neste sistema, o biogás recebe um pré-tratamento por um sistema de dessulfurização biológica com injeção de ar no biodigestor, fazendo com que o biogás de saída do sistema de biodigestão atinja concentrações de 1000 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Tabela 24 – Composição hipotética de biogás - Cenário 1 (Propriedade Rural)**

Gases	Concentração
$\text{CH}_4$	57%
$\text{CO}_2$	30%
$\text{O}_2$	1,6%
$\text{H}_2\text{S}$	1000 ppm

Neste cenário será avaliado o uso do biofertilizante bruto e otimizado, produzido na propriedade, como opção para o tratamento complementar do biogás para remoção de sulfeto de hidrogênio até 100 ppm.

Já o Cenário 2 é correspondente a uma Agroindústria de abate de suínos e industrialização que produz biogás a partir dos resíduos da própria indústria. O biogás é utilizado para queima de carcaça visando eliminação da pelagem das carcaças. O biogás visa assim substituir o gás natural nos chamuscadores da indústria. No quadro 2 são apresentadas as características gerais do Cenário 2.

**Quadro 2 – Cenário 2 (Agroindústria)**

Unidade produtora de biogás	Agroindústria
Origem dos dejetos	Resíduos da Indústria – Abate e industrialização (suínos).
Vazão de efluentes (m <sup>3</sup> .dia <sup>-1</sup> )	80
Vazão de Biogás (m <sup>3</sup> .dia <sup>-1</sup> )	1392
Uso do Biogás	Queima de carcaça (uso interno na indústria)
Uso do Biofertilizante	Disposição em solo agrícola
Tempo de funcionamento do sistema de queima por dia	8 horas

A composição do biogás produzido na indústria pode ser verificada na tabela 25.

**Tabela 25 – Composição hipotética de biogás – Cenário 2 (Agroindústria)**

Gases	Concentração
CH <sub>4</sub>	50%
CO <sub>2</sub>	32%
O <sub>2</sub>	1,45%
H <sub>2</sub> S	2197 ppm

Neste cenário, foram avaliados os líquidos: Água ultrapura, ozônio solubilizado em água, solução de NaOH com concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, solução de Ca(OH)<sub>2</sub> com concentração de 0,25 mol.L<sup>-1</sup>, solução de Fe/EDTA em condições

normais ( $0,05\text{mol.L}^{-1}$ ) (sem correção de pH), solução de Fe/EDTA em condições otimizadas, no tratamento de biogás visando a remoção de sulfeto de hidrogênio até 100 ppm para evitar danos aos equipamentos.

A viabilidade técnica dos líquidos estudados foi realizada a partir da determinação da razão L/G e volume de solução. Com os resultados obtidos nos ensaios em batelada, foi possível identificar qual o tempo de saturação das soluções até 100 ppm de sulfeto de hidrogênio. A partir disto, pode-se constatar a razão de líquido necessária para tratar determinado volume de biogás, ou seja, uma razão L/G (Razão Líquido/Gás).

Por fim, foi possível determinar os volumes de soluções necessários para tratar o biogás segundo as condições dos cenários analisados em um dia de operação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM OZÔNIO SOLUBILIZADO EM ÁGUA

#### 5.1.1 Produção de ozônio em função da vazão de ar

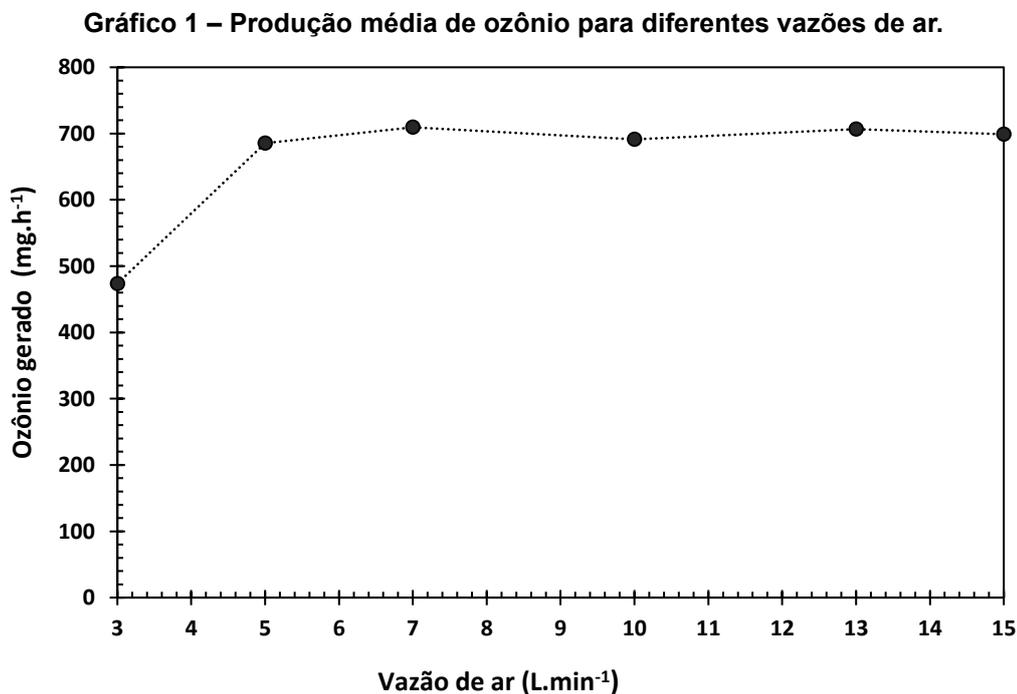
Os testes para determinação da vazão de ozônio gerada pelo equipamento foram realizados com um padrão de borbulhamento de 5 minutos em solução de iodeto de Potássio (2%) com volume de 200 mL. Os resultados obtidos a partir destes ensaios foram apresentados na Tabela 26.

**Tabela 26 - Resultados da produção de ozônio em função da vazão de ar.**

Vazão de ar (L.min <sup>-1</sup> )	Volume de tiosulfato consumido (mL)	Ozônio Gerado (mg.h <sup>-1</sup> )	Média (mg.h <sup>-1</sup> ) e desvio padrão	Coefficiente de Variação (%)
3	16,4	472,32	473,76 ± 2,04	0,43
3	16,5	475,2		
5	23,4	673,92	685,44 ± 10,38	1,51
5	23,9	688,32		
5	24,1	694,08		
7	24,9	717,12	709,44 ± 7,25	1,02
7	24,6	708,48		
7	24,4	702,72		
10	23,6	679,68	691,2 ± 10,38	1,50
10	24,1	694,08		
10	24,3	699,84		
13	24,5	705,6	706,56 ± 1,66	0,23
13	24,5	705,6		
13	24,6	708,48		
15	24,3	699,84	698,88 ± 1,66	0,24
15	24,2	696,96		
15	24,3	699,84		

Pode-se verificar que os resultados apresentaram coeficiente de variação inferior a 10%, indicando boa repetibilidade dos testes, homogeneidade dos dados e baixa dispersão.

A média de produção de ozônio para cada vazão de ar pode ser verificada no gráfico 1.



Fonte: O Autor (2017).

A produção de ozônio aumenta em função do incremento da vazão de ar até uma vazão de 7 L.min<sup>-1</sup>. A vazão mínima de ozônio de 473,76 mgO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup> foi obtida com uma vazão de ar de 3 L.min<sup>-1</sup>. Já a maior produção de ozônio (709,44 mgO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>) foi verificada para uma vazão de 7 L.min<sup>-1</sup>.

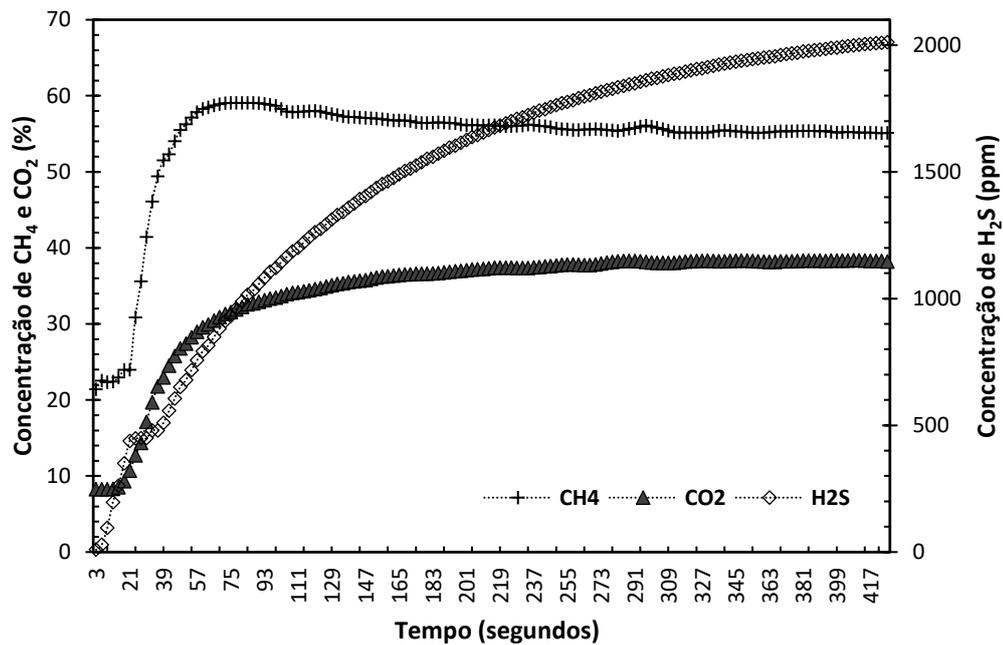
Para as vazões de ar de 10, 13 e 15 L.min<sup>-1</sup>, a geração de ozônio se manteve similar com médias de 691,2 mgO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>, 706,56 mgO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup> e 698,88 mgO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup> respectivamente, todas inferiores ao observado para a vazão de 7 L.min<sup>-1</sup>. Este comportamento pode estar relacionado com a capacidade de produção do gerador de ozônio que mesmo com o aumento da vazão de ar, não obteve produção maior do que 709,44 mgO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>.

Neste contexto, foi obtido uma máxima produção de ozônio de 709,44 mgO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>, correspondente a uma conversão de 0,34% do oxigênio total presente na corrente de alimentação do gerador de ozônio, resultando em uma vazão de 0,005 L.min<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>.

### 5.1.2 Ensaios em batelada para tratamento de biogás com ozônio solubilizado em água.

No gráfico 2 pode-se observar a composição do biogás tratado durante os ensaios realizados com água ultrapura.

**Gráfico 2 – Composição do biogás tratado durante testes com água ultrapura.**



Fonte: O Autor (2017).

A transição dos componentes do meio gasoso (biogás) como o dióxido de carbono para o meio líquido (água ultrapura), ocorre a partir da absorção física, como constatado por WUSTL (2009). Neste processo, as solubilidades dos gases influenciam diretamente na capacidade de transferência de massa.

Magalhães et al. (2004) ressaltaram a solubilidade dos gases: metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em água com temperatura de 25°C e 1 atm. O CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S possuem uma solubilidade de 30 cm<sup>3</sup>.L<sup>-1</sup>, 760 cm<sup>3</sup>.L<sup>-1</sup> e 2282 cm<sup>3</sup>.L<sup>-1</sup> respectivamente. Ou seja, o sulfeto de hidrogênio detém a maior solubilidade dentre os componentes analisados, sendo cerca de 3 vezes maior do que a solubilidade do CO<sub>2</sub> e 76 vezes a solubilidade do metano.

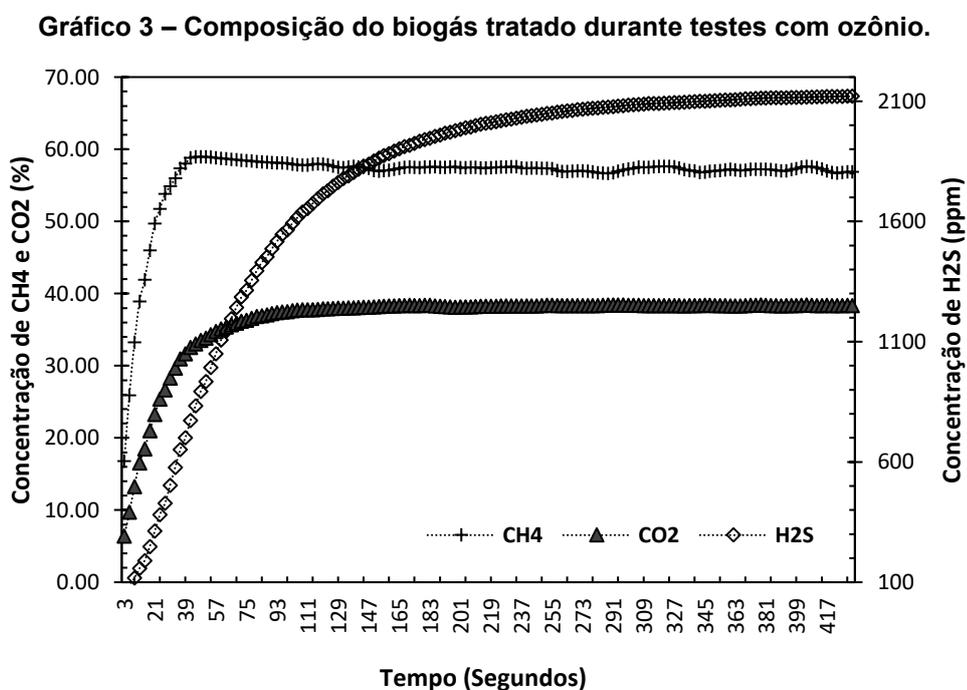
O CH<sub>4</sub> apresentou baixa solubilidade em água, quando comparado aos demais componentes presentes no biogás, como o dióxido de carbono e o sulfeto de

hidrogênio. Esta característica pode ser melhor observada no Gráfico 2. O CH<sub>4</sub> rapidamente adquiriu sua concentração inicial no biogás tratado, evidenciado aos 54 segundos de tratamento. Após sua estabilização, sua concentração na corrente de gás de saída apresentou baixa variação, com oscilações entre 55,1% e 59,5%.

O dióxido de carbono apresentou estagnação em sua concentração no tempo de 69 segundos, que, por conseguinte apresentou um aumento gradativo de 30,89% até 38,65%. Isto enfatiza a maior predisposição do CO<sub>2</sub> à solubilização em comparação ao CH<sub>4</sub>. Nas condições estudadas, o tratamento com água ultrapura proporcionou uma remoção de cerca de 31% de CO<sub>2</sub> da corrente gasosa, registrado no tempo de 48 segundos.

Já o sulfeto de hidrogênio, componente com maior capacidade de solubilização dentre os elementos analisados, apresentou um tempo de saturação de 411 segundos. No tempo de 48 segundos foi obtida uma eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S da corrente gasosa de 68%.

Para os ensaios realizados com ozônio, pode-se verificar um comportamento semelhante dos componentes. O gráfico 3 apresenta os resultados da composição média do biogás durante os ensaios realizados com ozônio.



Fonte: O Autor (2017).

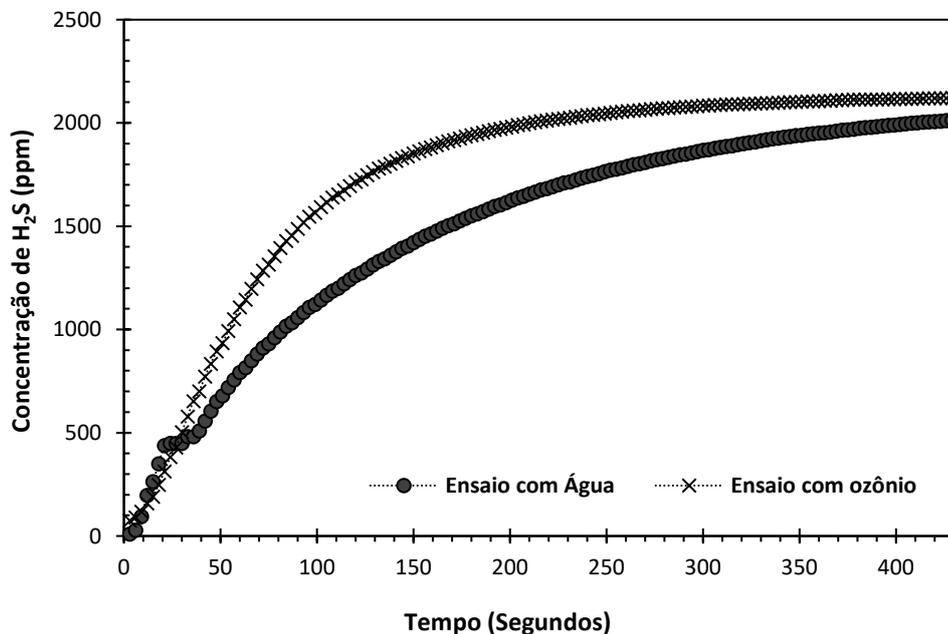
O metano apresentou estagnação mais rápida (39 segundos) de 58,01% em solução contendo ozônio do que o observado para os testes com água ultrapura. Após esta estagnação, a variação do componente oscilou entre 56,89% a 58,97%.

O dióxido de carbono apresentou tempo de estabilização superior ao do metano (60 segundos) com concentração de 35,11%. Após estagnação, apresentou um pequeno aumento de 35,11% a 38,43%. A eficiência de remoção de dióxido de carbono em solução contendo ozônio foi de 12,8% no tempo de 42 segundos. Já o sulfeto de hidrogênio apresentou tempo de saturação de 213 segundos. A eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S foi de 57,8% no tempo de 48 segundos.

Comparando-se os gráficos 2 e 3, pode-se observar que os ensaios com água ultrapura indicam maior tempo de saturação do metano e do dióxido de carbono do que o ensaio utilizando ozônio. Também pôde-se constatar maior remoção de CO<sub>2</sub> em ensaios com água do que ensaios com ozônio no mesmo tempo de amostragem.

Já a diferença entre os dois tratamentos na concentração de sulfeto de hidrogênio durante os ensaios pode ser verificada no gráfico 4.

**Gráfico 4 – Variação do sulfeto de hidrogênio durante ensaios com água e ozônio.**



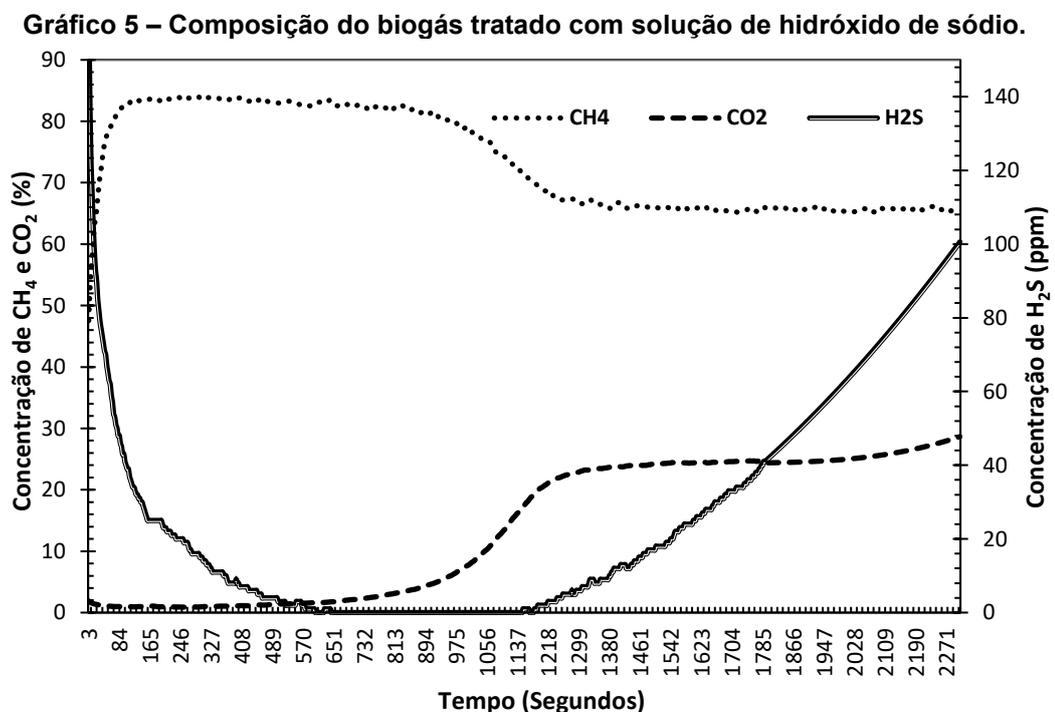
Fonte: O Autor (2017).

A saturação de H<sub>2</sub>S em ensaio realizado apenas com água ultrapura apresentou um tempo de saturação maior do que o ensaio realizado com ozônio

solubilizado (411 e 213 segundos respectivamente). Indicando ineficiência do ozônio em solução para remoção de  $H_2S$  do biogás nas condições estudadas.

## 5.2 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NaOH)

Os resultados obtidos para os ensaios com hidróxido de sódio (NaOH) podem ser verificados no gráfico 5.



Fonte: O Autor (2017).

Os ensaios de tratamento de biogás com solução de hidróxido de sódio apontaram um enriquecimento do biogás em função da remoção de dióxido de carbono. A concentração de metano atingiu valores de até 83,98% com redução de sua concentração a 65,82% no tempo de 1386 segundos.

O dióxido de carbono apresentou elevada remoção até o tempo de 1251 segundos em que iniciou um aumento gradativo de 22,04% a 28,65% em sua

concentração, indicando perda da eficiência da solução para remoção de CO<sub>2</sub>. Para este composto, a eficiência registrada foi de 94,4% no tempo de 603 segundos.

A solução apresentou alta eficiência na remoção de sulfeto de hidrogênio, em que se obteve uma remoção de 100% no tempo de 603 segundos. A perda da eficiência da remoção foi constatada no tempo de 2307 segundos com a indicação de 100 ppm de H<sub>2</sub>S na corrente tratada.

A eficiência de remoção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio com a utilização de solução de hidróxido de sódio também foi estudada por Tippayawong e Thanompongchart (2010), que obtiveram um aumento do teor de metano de 53,1% para 95,5% no biogás tratado e remoção de CO<sub>2</sub> de 46,8% para 3,2%, com uma eficiência de 97,9%, semelhante à obtida no presente trabalho. Já o H<sub>2</sub>S com valor inicial de 2150 ppm, teve remoção total da corrente gasosa (100% de eficiência), valor este equivalente ao obtido no presente estudo.

No estudo realizado por Lasocki et al. (2015), com solução de 0,3 M de NaOH, apontou um aumento de 55% para 95,8% de metano no biogás purificado, remoção de 44,5 para 4,2% de CO<sub>2</sub> (eficiência de 90,56%), e uma eficiência de 100% na remoção de H<sub>2</sub>S da corrente gasosa (concentração inicial de 5000 ppm). Para uma solução contendo 0,5 M, houve um aumento de 99,7% de metano e redução para 0,3% de dióxido de carbono e remoção total de H<sub>2</sub>S. E para uma solução de 1M de NaOH, houve um enriquecimento de 100% de metano no biogás tratado com eficiência de 100% na remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

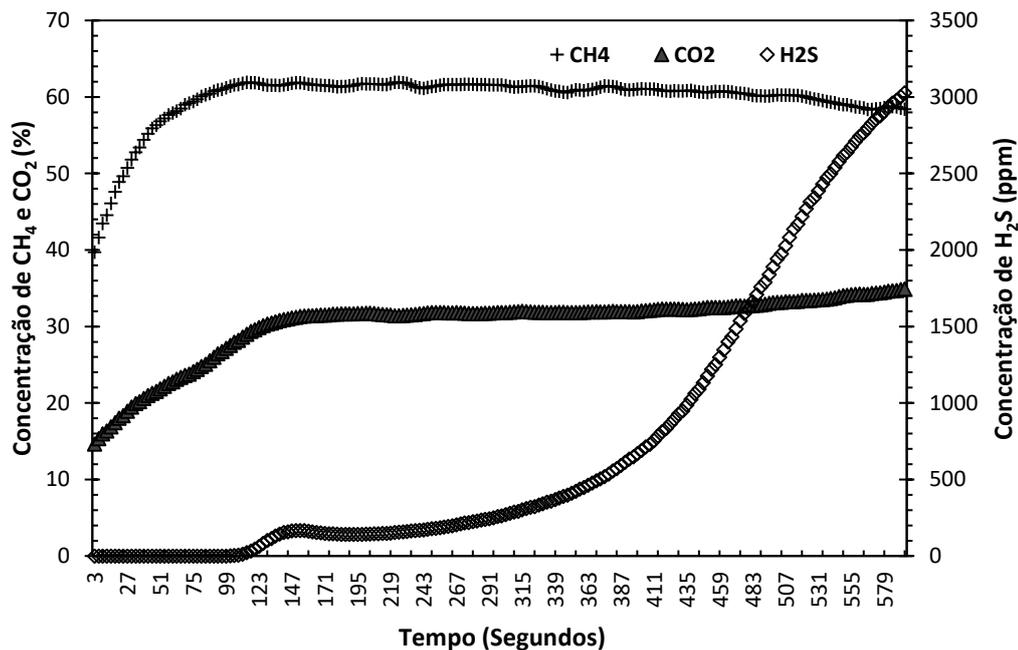
Maile et al. (2017), constataram que o aumento da concentração de NaOH na solução potencializa a remoção de dióxido de carbono do biogás, sendo que os mesmos obtiveram para solução de 1 mol. L<sup>-1</sup> uma eficiência de remoção de CO<sub>2</sub> de 23%, para solução de 2 mol. L<sup>-1</sup> uma eficiência de 46% e para solução de 3 mol. L<sup>-1</sup> constatou-se uma eficiência de 66%.

Neste contexto, a solução de hidróxido de sódio apresentou-se como uma alternativa eficiente para remoção simultânea de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio da corrente gasosa, sendo que a mesma pode ser potencializada com o aumento da concentração de NaOH na solução.

### 5.3 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

Os resultados dos ensaios realizados com hidróxido de cálcio estão apresentados no gráfico 6.

**Gráfico 6 – Composição do biogás tratado com solução de hidróxido de cálcio.**



Fonte: O Autor (2017).

A utilização da solução de hidróxido de cálcio no tratamento de biogás propiciou um aumento do teor de metano de 52,78% no tempo de 33 segundos para 61,89% no tempo de 114 segundos devido a remoção de dióxido de carbono.

O  $\text{CO}_2$  apresentou baixa remoção durante a realização do ensaio. No tempo de 78 segundos, foi registrado um teor de 24,4% de dióxido de carbono no biogás tratado. Isto indica uma eficiência de remoção de até 30,1%.

O sulfeto de hidrogênio apresentou remoção considerável durante a realização dos ensaios. A solução removeu 100% de  $\text{H}_2\text{S}$  no tempo de 78 segundos, com perda de eficiência a partir do instante de 102 segundos. No tempo de 129 segundos o biogás tratado atingiu níveis de 100 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Um estudo realizado por Tippayawong e Thanompongchart (2010), indicou um aumento do teor do metano no biogás tratado com hidróxido de cálcio de 53,1% para

95%. Já para a remoção de CO<sub>2</sub>, houve uma alta eficiência de remoção variando de 46,8% do biogás bruto para 4,0% do biogás tratado com eficiência de 91,45%, valor este bem superior ao encontrado no presente trabalho.

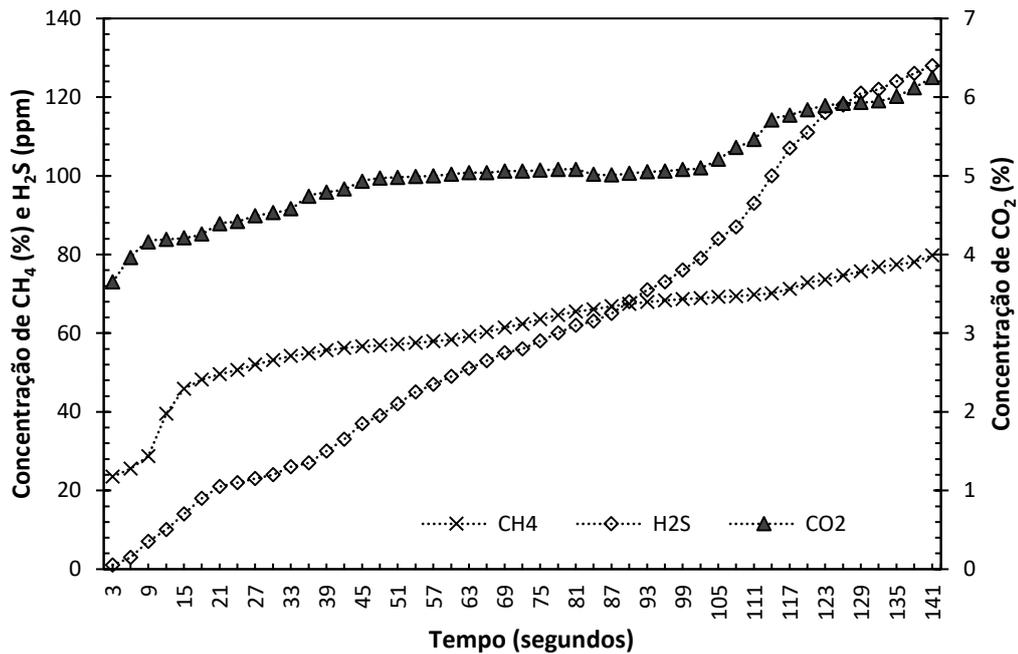
Mel et al. (2014), indicaram uma remoção de dióxido de carbono do biogás, para uma solução de 0,063 mol.L<sup>-1</sup> de Ca(OH)<sub>2</sub> de 71% em uma coluna simples contendo 3 litros de solução.

O hidróxido de cálcio pode ser combinado com outras soluções para potencializar o processo de tratamento de biogás. Shah e Nagarseth (2015) combinaram soluções de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio com concentração de 40% cada, em colunas em paralelo para tratamento de biogás. Os mesmos obtiveram uma redução de CO<sub>2</sub> de 32,01% para 3,05% no biogás tratado (eficiência de remoção de 90,5%). Para sulfeto de hidrogênio houve uma remoção de 91,17% da corrente gasosa, sendo que o metano apresentou um aumento de 61,22% para 94,69%.

#### 5.4 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM BIOFERTILIZANTE

No gráfico 7 pode-se observar resultados obtidos para o ensaio em batelada visando tratamento do biogás com biofertilizante.

Gráfico 7 – Ensaio em batelada para tratamento de biogás com biofertilizante.



Fonte: O Autor (2017).

Pode-se verificar que o metano apresentou aumento gradativo ao longo do ensaio, variando de 23,48% no tempo de 3 segundos até 79,73% no tempo de 141 segundos.

O dióxido de carbono apresentou composição variada ao longo do ensaio, sendo que no tempo de 102 segundos atingiu 50% de remoção, ou seja 5,10% de CO<sub>2</sub> na corrente de gás tratada.

Já o sulfeto de hidrogênio apresentou uma remoção de 90% da corrente gasosa em 111 segundos indicando a presença de 100 ppm de H<sub>2</sub>S na corrente de gás tratada.

A solubilização de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em líquidos como a biomassa do biodigestor, vêm sendo estudada a partir do enriquecimento de metano in situ. Andersson et al. (2014), obtiveram uma remoção de até 72% de CO<sub>2</sub> do biogás. Já Boontawee e Koonaphapdeelert (2016), afirmaram que a técnica de enriquecimento in situ permite a redução de sulfeto de hidrogênio no biogás final.

#### 5.4.1 Caracterização do biofertilizante

O biofertilizante utilizado nos ensaios de tratamento de biogás mostrou-se bem diluído e com cor aparente verde como pode ser observado na figura 12.

**Figura 12 – Biofertilizante utilizado na realização dos ensaios de tratamento de biogás.**



Fonte: O Autor (2017).

A caracterização físico química do biofertilizante utilizado nos ensaios de tratamento de biogás está apresentada na tabela 27.

**Tabela 27 – Resultados dos ensaios realizados para caracterização do biofertilizante.**

<b>Parâmetro</b>	<b>(Média ± desvio padrão)</b>	<b>Unidade</b>
pH	8,10 ± 0,03	
Alcalinidade Total	466,67 ± 23,09	mg.L <sup>-1</sup>
Alcalinidade Parcial	420 ± 20	mg.L <sup>-1</sup>
Sólidos Totais (ST)	1217,33 ± 120,67	mg.L <sup>-1</sup>
Sólidos Fixos (SF)	736,00 ± 147,37	mg.L <sup>-1</sup>
Sólidos Voláteis (SV)	481,33 ± 55,19	mg.L <sup>-1</sup>
Ferro Total	33,21 ± 3,80	mg.L <sup>-1</sup>

O pH, em sistemas de biodigestão, pode indicar a fase do processo de biodigestão, sendo seu valor ideal para a saída de biodigestores em torno de 7,5 indicando um pH neutro. O biofertilizante analisado apresentou pH elevado com valor de 8,10. Soares et al. (2010) obtiveram um pH de 7,93 para efluente proveniente de um biodigestor alimentado com resíduos da suinocultura de 2 mil animais. Já Fernandes et al (2014) constataram um pH para efluente da saída de biodigestor de 7,64. Os autores citados realizaram a análise de pH na saída do biodigestor, sendo que a amostra utilizada no presente trabalho foi coletada na lagoa de armazenamento do biofertilizante.

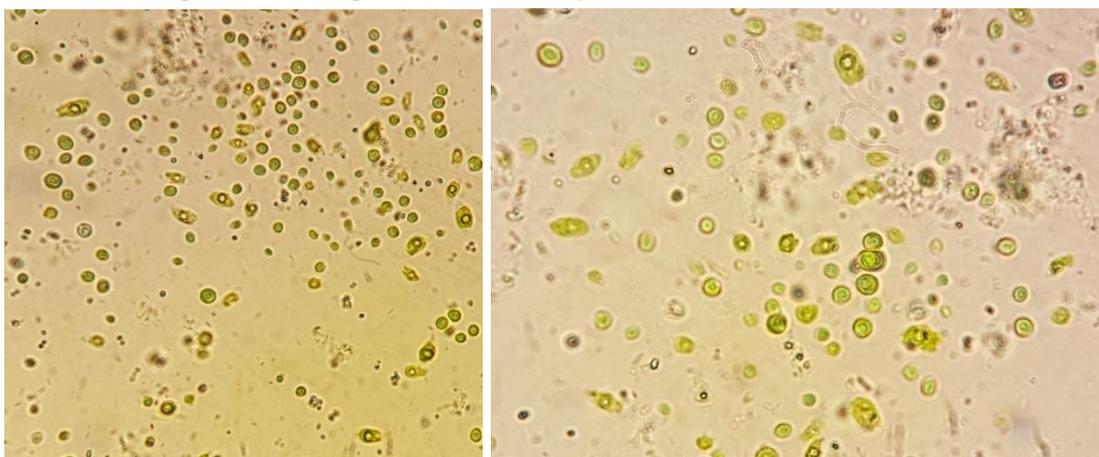
A alcalinidade indica a capacidade de neutralizar ácidos devido a presença de bases, sendo a alcalinidade parcial indicada pela presença de ácidos fracos como bicarbonato, borato, silicato e fosfato, também definida como alcalinidade real. A alcalinidade total apresentada por Silva et al. (2015), foi de 17.880,6 mg.L<sup>-1</sup> para efluente proveniente de biodigestor da suinocultura. Já Fernandes et al (2014) apresentou uma alcalinidade total de 10.640,92 mg.L<sup>-1</sup> para saída de biodigestor alimentado com resíduos da suinocultura. Os resultados obtidos no presente trabalho, indicam baixa alcalinidade total (466,67 mg.L<sup>-1</sup>) sendo que deste valor, 420 mg.L<sup>-1</sup> correspondem a alcalinidade parcial.

Os sólidos totais obtidos por Suszek et al. (2011) foram de 3.240 mg.L<sup>-1</sup>, SF de 2.080 mg.L<sup>-1</sup> e 1.160 mg.L<sup>-1</sup> para sólidos voláteis. Foram obtidos para o biofertilizante analisado baixa concentração de sólidos sendo ST de 1.217,33 mg.L<sup>-1</sup>, SF de 736,00 mg.L<sup>-1</sup> e SV de 481,33 mg.L<sup>-1</sup>.

A concentração de Ferro apresentada por Suszek et al (2011) foi de 2,64 mg.L<sup>-1</sup>, bem inferior ao obtido no presente trabalho de 33,21 mg.L<sup>-1</sup>.

Já a análise microscópica do biofertilizante indicou a presença de alta concentração de microalgas, como pode ser observado na figura 13.

**Figura 13 – Imagens da microscopia ótica do biofertilizante utilizado.**



Fonte: O Autor (2017)

Pode-se verificar uma predominância de células características de microalgas *Chlorella Sp.* Estas são algas verdes unicelulares, esféricas e não móveis com cerca de 2,0 a 10,0  $\mu\text{m}$ . Podem ocorrer em diversos habitats diferentes sendo encontradas comumente em lagos. Têm por característica alto poder fotossintético demandando apenas dióxido de carbono, luz solar e baixas concentrações de nutrientes para seu cultivo (PHUKAN et al., 2011).

Ramanan et al. (2010), realizaram um estudo de fixação de  $\text{CO}_2$  por microalgas *Chlorella sp.* em um sistema contendo 8 L de solução. Os ensaios foram realizados com concentrações de 1%, 5% e 10% de  $\text{CO}_2$ , em que foram constatadas eficiências de remoção de 59%, 51% e 46%, respectivamente. No mesmo estudo foi analisada as condições ideais de pH para crescimento das microalgas, sendo verificado que pH mais alcalino (igual a 10) é ideal para o desenvolvimento das mesmas. Verificaram também que a alcalinidade do meio tende a aumentar devido a formação de bicarbonatos que posteriormente são convertidos em calcita, mantendo o pH básico, mesmo após o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  no meio.

As demais células com característica retangular podem indicar um estágio de ciclo de vida específico de uma determinada microalga não identificada.

#### 5.4.2 Planejamento experimental e otimização do processo

A matriz dos ensaios realizados com os valores codificados e reais das variáveis estudadas, e respostas da porcentagem de remoção de sulfeto de hidrogênio e de dióxido de carbono bem como os resultados para o tempo de saturação de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, estão apresentados na tabela 28.

**Tabela 28 – Matriz do delineamento e respostas.**

Ensaio	Concentração de biofertilizante (%) (X <sub>1</sub> )	pH (X <sub>2</sub> )	% de remoção de H <sub>2</sub> S (Y <sub>1</sub> )	% de remoção de CO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> )	Tempo de sat. de H <sub>2</sub> S (s) (Y <sub>3</sub> )	Tempo de sat. de CO <sub>2</sub> (s) (Y <sub>4</sub> )
B1	-1 (14,5)	-1 (6,29)	99,10	72,65	93	63
B2	1 (85,5)	-1 (6,29)	95,80	58,98	18	6
B3	-1 (14,5)	1 (7,71)	100,00	69,16	198	117
B4	1 (85,5)	1 (7,71)	95,70	55,69	57	54
B5	0 (50)	0 (7)	97,40	66,87	75	36
B6	0 (50)	0 (7)	95,10	64,47	63	87
B7	0 (50)	0 (7)	96,80	66,57	54	30

Pode-se observar que a porcentagem de remoção de sulfeto de hidrogênio (Y<sub>1</sub>) não sofreu grandes variações ao longo da realização dos ensaios. Porém foram constatadas altas eficiências de tratamento para os testes, com remoções de no mínimo 95,10% até 100%. Para a resposta de porcentagem de remoção de dióxido de carbono (Y<sub>2</sub>) foram obtidos valores entre 55,69% a 72,65% de eficiência.

Para o tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio (Y<sub>3</sub>) pode-se verificar uma grande variação de 18 a 198 segundos. Isto também foi registrado para a remoção de dióxido de carbono (Y<sub>4</sub>), com valores de 6 a 117 segundos.

Também foi constatado que quando o pH é fixado ao valor de 6,29 e variado apenas a concentração de biofertilizante (de 14,5% para 85,5%), ocorre um decréscimo na eficiência de remoção e do tempo de saturação de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>.

Quando fixado o pH na concentração máxima estudada (7,71), e variada novamente a concentração de biofertilizante, ocorre uma queda na porcentagem de remoção e tempo de saturação de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, porém estas variações ocorrem de forma menos expressivas em comparação com pH de 6,29.

Com a fixação da concentração de biofertilizante em 14,5% e variação do pH de 6,29 a 7,71, foi observado um pequeno aumento na porcentagem de remoção de H<sub>2</sub>S e um decréscimo na porcentagem de remoção de CO<sub>2</sub>. Já os tempos de saturação aumentaram consideravelmente tanto para H<sub>2</sub>S como para CO<sub>2</sub>. Porém, quando fixado a concentração de biofertilizante em 85,5% e variado novamente o pH, observou-se que a porcentagem de remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> não sofre grandes variações, porém ocorre um aumento do tempo de saturação tanto de H<sub>2</sub>S como de CO<sub>2</sub>.

#### 5.4.2.1 Remoção de Sulfeto de Hidrogênio (%) – Y<sub>1</sub>

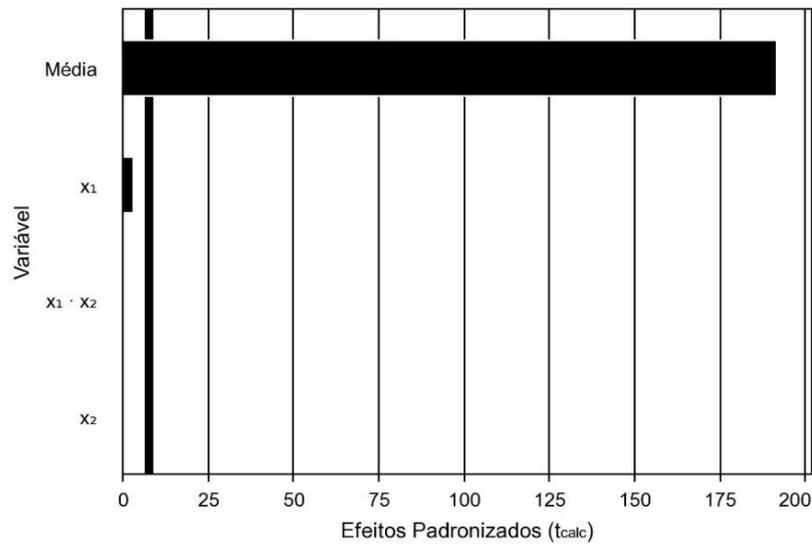
A partir dos resultados expostos na tabela 28, foram determinados os efeitos das variáveis estudadas na resposta remoção de sulfeto de hidrogênio (Y<sub>1</sub>) que estão apresentados na tabela 29.

**Tabela 29 – Coeficientes de regressão para a resposta de remoção de H<sub>2</sub>S (Y<sub>1</sub>) em %.**

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	97,13	0,51	191,82	0,0000
X <sub>1</sub>	-1,90	0,67	-2,84	0,0658
X <sub>2</sub>	0,20	0,67	0,30	0,7847
X <sub>1</sub> . X <sub>2</sub>	-0,25	0,67	-0,37	0,7338

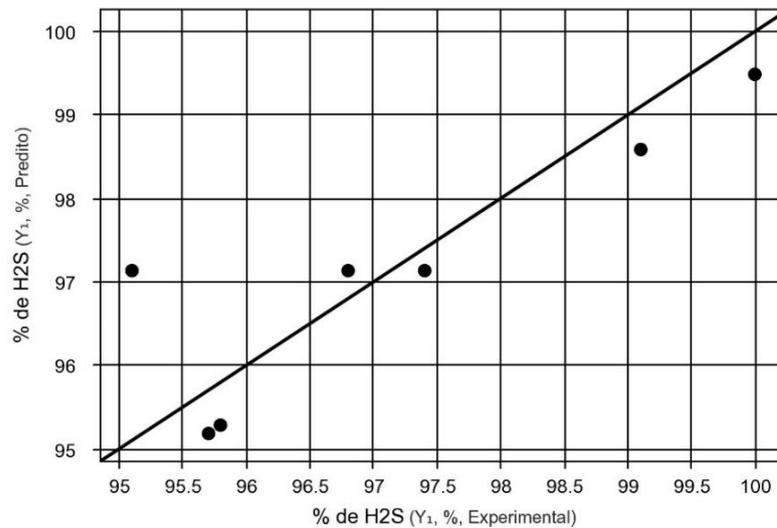
Observou-se que, os efeitos das variáveis são muito baixos para afirmar sua influência sobre a remoção de sulfeto de hidrogênio no intervalo estudado. Isto é reforçado pela indicação de que as variáveis não apresentam efeitos significativos ( $p > 0,05$ ) sobre a resposta estudada. A presente afirmativa pode ser corroborada pelos gráficos 8 e 9.

**Gráfico 8 – Gráfico de Pareto para a resposta  $Y_1$**



Fonte: O Autor (2017).

**Gráfico 9 – Valores experimentais x preditos da resposta  $Y_1$ .**



Fonte: O Autor (2017).

O gráfico de Pareto (Gráfico 8) reafirma a falta de significância dos efeitos sobre a resposta ( $Y_1$ ). O gráfico 9 reforça a ideia a partir da dispersão dos valores experimentais em comparação aos valores preditos.

Com a desconsideração dos fatores  $x_2$  e  $x_1 \cdot x_2$ , foi obtido o fator  $x_1$  com p-valor estatisticamente significativo ao nível de significância de 5%. A tabela 30, apresenta a ANOVA para a resposta  $Y_1$  considerando apenas o fator  $x_1$ .

Tabela 30 – ANOVA para a resposta  $Y_1$ .

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	$F_{calc}$	p-valor
Regressão	14,4	1	14,4	12,5	0,01674
Resíduos	5,8	5	1,2		
Falta de Ajuste	2,9	3	1,0	0,7	0,63717
Erro puro	2,8	2	1,4		
Total	20,2	6			

% variação aplicada ( $R^2$ ) = 71,36%  $F_{1; 5; 0,05} = 6,61$

A análise da variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 71,36% e  $F_{calc}$  com valor não muito superior ao tabelado. Ou seja, o valor de  $R^2$  sugere que o modelo não é muito adequado para avaliar o comportamento da remoção de sulfeto de hidrogênio frente a variação da concentração de biofertilizante. Deste modo, as variáveis não indicam influência na resposta estudada, isso pode ser explicado devido à baixa variação na remoção durante os ensaios. Como as variáveis não sugerem efeito, isto quer dizer que para qualquer concentração de biofertilizante e pH podemos obter uma remoção considerável de  $H_2S$  (acima de 95,10%) dentro da faixa estudada.

#### 5.4.2.2 Remoção de Dióxido de Carbono (%) – $Y_2$

Os efeitos das variáveis estudadas na resposta remoção dióxido de carbono ( $Y_2$ ) podem ser verificados na tabela 31.

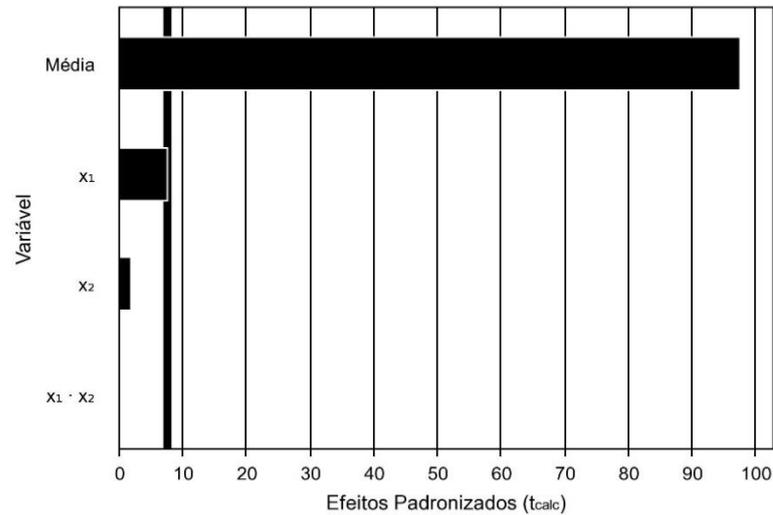
Tabela 31 – Coeficientes de regressão para a resposta de remoção de  $CO_2$  ( $Y_2$ ) em %.

Fatores	Coefficiente de Regressão	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	64,91	0,67	97,61	0,0000
$X_1$	-6,79	0,88	-7,71	0,0045
$X_2$	-1,70	0,88	-1,93	0,1496
$X_1 \cdot X_2$	-0,05	0,88	0,06	0,9582

A concentração de biofertilizante foi a variável que apresentou maior efeito (estatisticamente significativo com  $p \leq 0,05$ ) sobre a resposta de remoção de dióxido

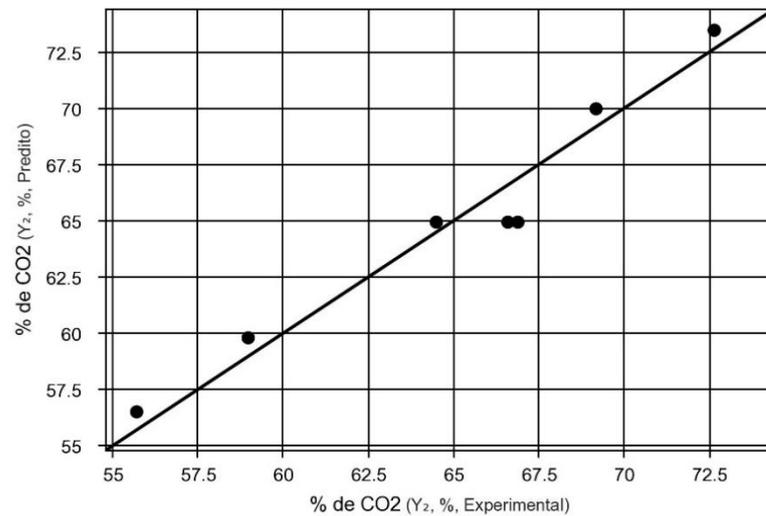
de carbono, sendo este efeito negativo, que indica uma maior remoção de CO<sub>2</sub> com menores concentrações de biofertilizante. O gráfico de Pareto e o gráfico de valores experimentais em função dos preditos (Gráficos 10 e 11, respectivamente), indicam esta influência das variáveis sobre a resposta estudada.

**Gráfico 10 – Gráfico de Pareto para a resposta Y<sub>2</sub>**



Fonte: O Autor (2017).

**Gráfico 11 – Valores experimentais x preditos da resposta Y<sub>2</sub>.**



Fonte: O Autor (2017).

A Equação 24 descreve a remoção de dióxido de carbono previsto pelo modelo em função das variáveis codificadas, concentração de biofertilizante ( $x_1$ ) e pH ( $x_2$ ), no modelo parametrizado que contém apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Y_2 = 64,91 - 6,79 x_1 - 1,70 x_2 \quad (24)$$

Onde,

$$x_1 = (\text{concentração de biofertilizante (\%)} - 50) / 3,5;$$

$$x_2 = (\text{pH} - 7) / 0,71.$$

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 32.

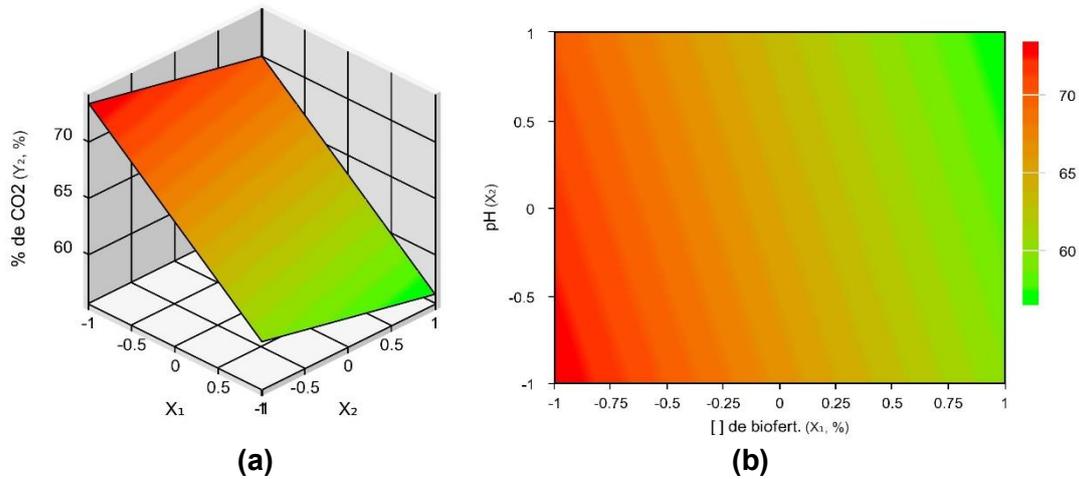
**Tabela 32 – ANOVA para a resposta  $Y_2$ .**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}$	p-valor
Regressão	195,6	2	97,8	42,1	0,00206
Resíduos	9,3	4	2,3		
Falta de Ajuste	5,9	2	2,9	0,7	0,36785
Erro puro	3,4	2	1,7		
Total	204,9	6			

**% variação aplicada ( $R^2$ ) = 95,46%  $F_{2; 4; 0,05} = 6,94$**

A análise da variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 95,46% e  $F_{\text{calc}}$  com valor bem superior ao tabelado (cerca de 6 vezes maior). Ou seja, o valor de  $R^2$  sugere que este modelo é adequado para avaliar o comportamento da remoção de dióxido de carbono mediante a variação da concentração de biofertilizante e do pH. Em função do bom ajuste do modelo aos dados experimentais, foi possível construir a superfície de resposta da figura 14.

**Figura 14 – Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) em função da concentração de biofertilizante e pH para remoção de dióxido de carbono.**



Fonte: O Autor (2017).

A superfície de resposta gerada pelo modelo sugere as condições da solução com relação a concentração de biofertilizante e pH que resultam em maior remoção de dióxido de carbono. É possível verificar por meio da superfície de resposta e curvas de contorno que o aumento da concentração de biofertilizante provoca diminuição na eficiência de remoção de  $\text{CO}_2$ . Já a variação do pH não afeta drasticamente a remoção.

Logo, dentro do intervalo de estudo, a maior remoção de dióxido de carbono foi obtida quando se utilizaram baixas concentrações de biofertilizante (14,5 a 20%) e pH na faixa de 6,29 a 7.

#### 5.4.2.3 Tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio (segundos) – $Y_3$

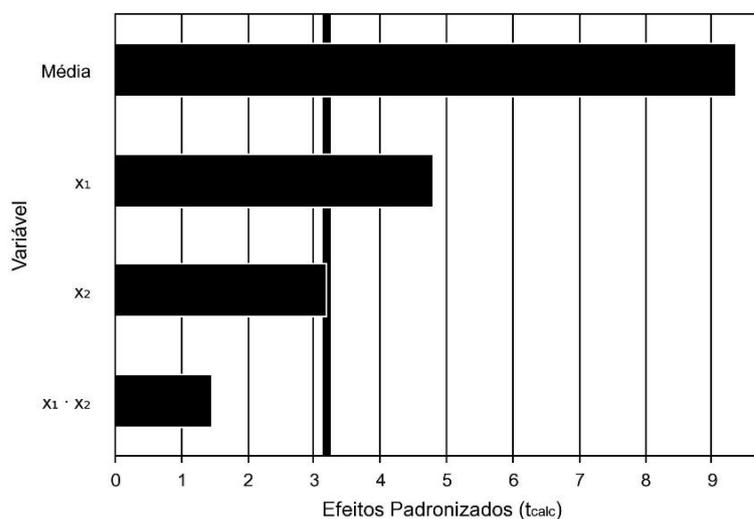
Os efeitos das variáveis estudadas na resposta tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio ( $Y_3$ ) estão apresentados na tabela 33.

**Tabela 33 – Coeficientes de regressão para a resposta tempo de saturação de H<sub>2</sub>S (Y<sub>3</sub>) em segundos.**

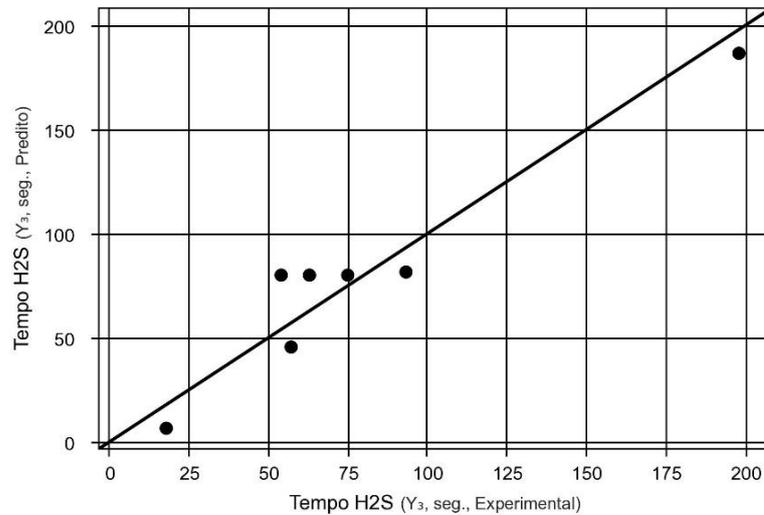
Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	79,71	8,50	9,37	0,0026
X <sub>1</sub>	-54,00	11,25	-4,80	0,0172
X <sub>2</sub>	36,00	11,25	3,20	0,0493
X <sub>1</sub> · X <sub>2</sub>	-16,50	11,25	-1,47	0,2387

Os efeitos estatisticamente significativos ( $p \leq 0,05$ ) foram das variáveis concentração de biofertilizante ( $x_1$ ) e o pH ( $x_2$ ) como pode-se verificar na tabela 2. A variável concentração de biofertilizante apresentou efeito negativo, indicando que quanto menor a concentração de biofertilizante, maior o tempo de saturação de H<sub>2</sub>S. Já o pH apresentou efeito positivo, indicando que quanto maior o pH, maior o tempo de saturação de H<sub>2</sub>S. O gráfico de Pareto (Gráfico 12) e o Gráfico de valores experimentais x preditos (Gráfico 13) apresentam o efeito das variáveis sobre a resposta e a dispersão dos mesmos.

**Gráfico 12 – Gráfico de pareto para a resposta Y<sub>3</sub>**



Fonte: O Autor (2017).

**Gráfico 13 – Valores experimentais x preditos da resposta Y<sub>3</sub>.**

Fonte: O Autor (2017).

A Equação 25 descreve o tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio previsto pelo modelo em função das variáveis codificadas no modelo parametrizado que contém apenas os termos estatisticamente significativos. Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 34.

$$Y_2 = 79,71 - 54 x_1 + 36 x_2 \quad (25)$$

Onde,

$$x_1 = (\text{concentração de biofertilizante (\%)} - 50) / 3,5;$$

$$x_2 = (\text{pH} - 7) / 0,71.$$

**Tabela 34 – ANOVA para a resposta Y<sub>3</sub>.**

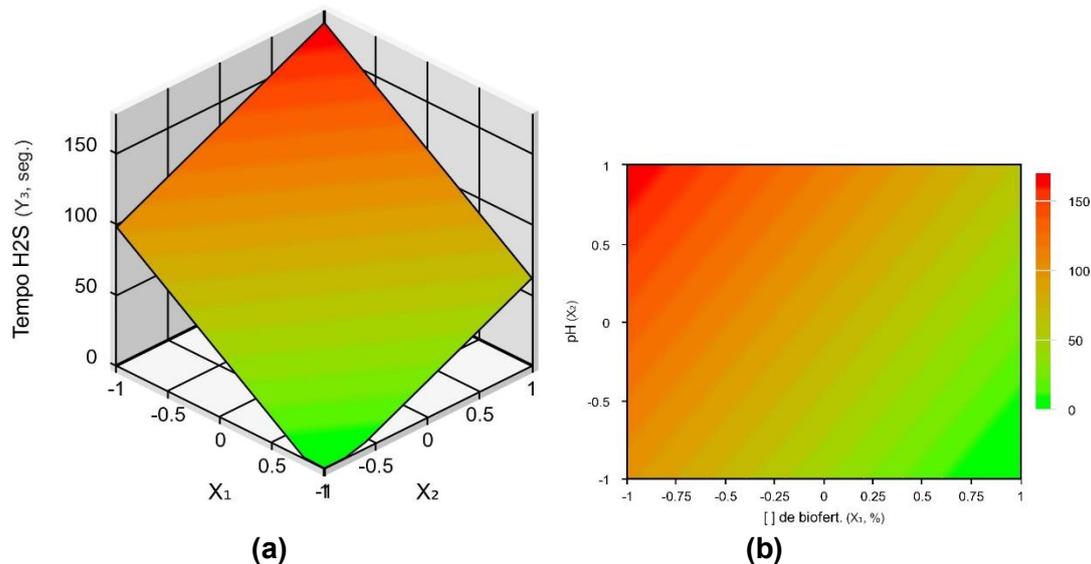
Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F <sub>calc</sub>	p-valor
Regressão	16848,0	2	8424,0	12,9	0,01796
Resíduos	2607,4	4	651,9		
Falta de Ajuste	2385,4	2	1192,7	10,7	0,08514
Erro puro	222,0	2	111,0		
Total	19455,4	6			

% variação aplicada (R<sup>2</sup>) = 86,60% F<sub>2; 4; 0,05</sub> = 6,94

A ANOVA indicou uma porcentagem de variação de 86,60% e F<sub>calc</sub> com valor superior ao tabelado. Ou seja, a análise da variância indicou adequação do modelo para avaliar o comportamento do tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio por

meio da variação da concentração de biofertilizante e do pH. Devido ao ajuste do modelo aos dados experimentais, foi elaborada a superfície de resposta apresentada na figura 15.

**Figura 15– Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) em função da concentração de biofertilizante e pH para o tempo de saturação de H<sub>2</sub>S.**



Fonte: O Autor (2017).

De acordo com a superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 17), pode-se obter as condições da solução com relação a concentração de biofertilizante e pH que resultam em maior tempo para saturação da amostra com relação ao componente sulfeto de hidrogênio. Verifica-se que as condições que propiciam maior tempo de saturação são evidenciadas com baixa concentração de biofertilizante porém com pH mais básico. Logo, dentro do intervalo de estudo, a maior remoção de sulfeto de hidrogênio foi obtida quando se utilizaram baixas concentrações de biofertilizante em torno de 14,5 a 20% e pH na faixa de 7,35 a 7,71.

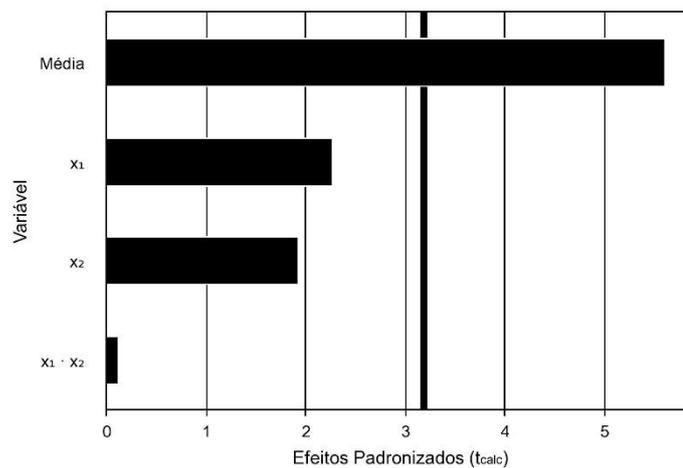
#### 5.4.2.4 Tempo de saturação de dióxido de carbono (segundos) – Y<sub>4</sub>

Os efeitos das variáveis estudadas na resposta tempo de saturação de dióxido de carbono (Y<sub>4</sub>) que estão apresentados na tabela 35.

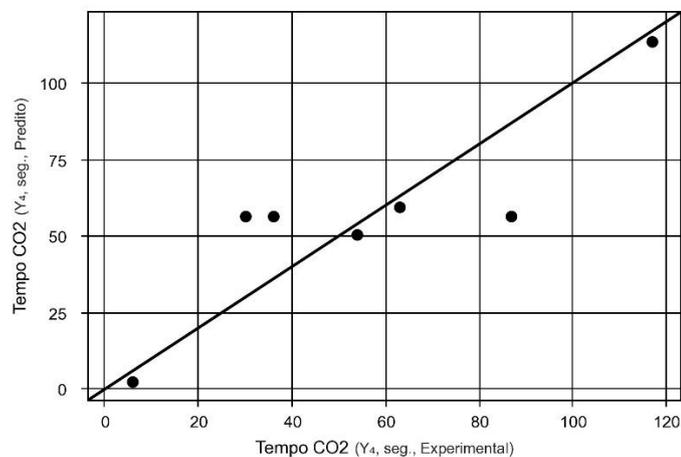
Tabela 35 – Coeficientes de regressão para a resposta  $Y_4$  (segundos).

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	56,14	10,00	5,61	0,0112
$X_1$	-30,00	13,23	-2,27	0,1082
$X_2$	25,50	13,23	1,93	0,1496
$X_1 \cdot X_2$	-1,50	13,23	-0,11	0,9169

Constatou-se que os efeitos das variáveis são relativamente baixos para afirmar sua influência sobre o tempo de saturação de dióxido de carbono no intervalo estudado. Este fator é corroborado pela falta de significância ( $p \leq 0,05$ ) das variáveis sobre a resposta estudada. Esta afirmação pode ser reforçada a partir dos gráficos 14 e 15.

Gráfico 14 – Gráfico de Pareto para a resposta  $Y_4$ 

Fonte: O Autor (2017).

Gráfico 15 – Valores experimentais x preditos da resposta  $Y_4$ .

Fonte: O Autor (2017).

O gráfico de Pareto (Gráfico 14) reafirma a falta de significância dos efeitos sobre a resposta ( $Y_4$ ). O gráfico 15 reforça a ideia a partir da dispersão dos valores experimentais em comparação aos valores preditos.

A tabela 36, apresenta a ANOVA para a resposta  $Y_4$  em função das variáveis estudadas.

**Tabela 36 – ANOVA para a resposta  $Y_4$ .**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}$	p-valor
Regressão	6210,0	3	2070,0	3,0	0,19858
Resíduos	2100,9	3	700,3		
Falta de Ajuste	138,9	1	138,9	0,1	0,74291
Erro puro	1962,0	2	981,0		
Total	8310,9	6			

**% variação aplicada ( $R^2$ ) = 74,72%  $F_{3; 3; 0,05} = 9,28$**

A análise da variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 74,72% e  $F_{\text{calc}}$  menor do que o  $F$  tabelado. Ou seja, o valor de  $R^2$  sugere que o modelo não é adequado para avaliar o comportamento do tempo de saturação de  $\text{CO}_2$  frente a variação da concentração de biofertilizante, pH e a interação entre as variáveis.

## 5.5 ESTUDO DO TRATAMENTO DE BIOGÁS COM SOLUÇÃO DE FE/EDTA

### 5.5.1 Avaliação dos parâmetros concentração de Fe/EDTA e pH no tratamento de biogás com solução de Fe/EDTA

A matriz do delineamento experimental codificado e real e resposta referente ao tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio expresso em minutos ( $Y_5$ ) podem ser verificados na tabela 37.

Tabela 37 – Matriz do delineamento e resposta.

Ensaio	pH ( $x_3$ )	Concentração de Fe/EDTA (mol.L <sup>-1</sup> ) ( $x_4$ )	Tempo de saturação de H <sub>2</sub> S (minutos) ( $Y_5$ )
F1	-1 (6,61)	-1 (0,034)	0,10
F2	1 (8,39)	-1 (0,034)	46,60
F3	-1(6,61)	1 (0,046)	0,30
F4	1(8,39)	1 (0,046)	69,78
F5	-1,41 (6,24)	0 (0,04)	0,25
F6	1,41 (8,76)	0 (0,04)	198,67
F7	0 (7,5)	-1,41 (0,03)	0,45
F8	0 (7,5)	1,41 (0,05)	1,33
F9	0 (7,5)	0 (0,04)	0,65
F10	0 (7,5)	0 (0,04)	0,67
F11	0 (7,5)	0 (0,04)	0,47

O ensaio F6 apresentou o maior tempo de saturação de H<sub>2</sub>S com tempo de 198,67 minutos. Já o menor tempo de saturação foi obtido para o ensaio F1 com valor de 0,10 minutos.

A influência da variável pH pode ser verificada quando observados os ensaios F5 e F6. Com concentração de Fe/EDTA fixada em 0,04 mol. L<sup>-1</sup> e com variação de pH de F6 a F9, constatou-se um aumento do tempo de saturação de 0,25 a 198,67 minutos.

Já a influência da concentração da solução pode ser observada a partir dos ensaios F7 e F8. Com valores de pH fixados em 7,5 e concentração variando de 0,03 para 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, foi constatado um aumento do tempo de saturação de 0,45 para 1,33 minutos.

Os efeitos das variáveis estudadas na resposta tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio ( $Y_5$ ) estão apresentados na tabela 38.

Tabela 38 – Coeficientes de regressão para a resposta tempo de saturação de H<sub>2</sub>S ( $Y_5$ ) em minutos.

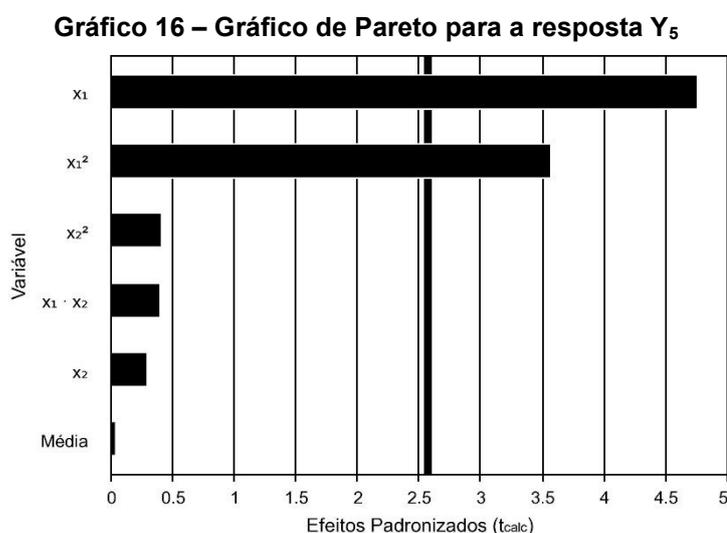
Fatores	Coefficiente de Regressão	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	0,60	16,99	0,04	0,9733
$x_3$	49,57	10,40	4,77	0,0050
$x_3^2$	44,19	12,38	3,57	0,0161
$x_4$	3,08	10,40	0,30	0,7792
$x_4^2$	-5,10	12,38	-0,41	0,6976
$x_3 \cdot x_4$	5,75	14,71	0,39	0,7123

Segundo os níveis de significância ( $p \leq 0,05$ ) as variáveis significativas são o pH ( $x_3$ ) linear e quadrático. Segundo Piché et al. (2006) o pH e a concentração Fe/EDTA na solução são condições operacionais que influenciam no desempenho da solução. Neste contexto, a variável concentração de Fe/EDTA ( $x_4$ ) também foi considerada no presente estudo.

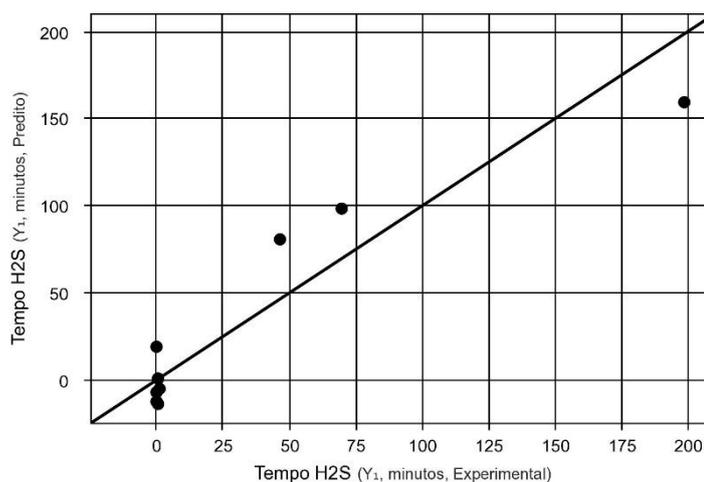
A variável pH apresentou efeito positivo sobre a resposta, tanto em aspectos lineares quanto quadráticos. No intervalo estudado, podemos afirmar que quanto maior o pH, maior o tempo de saturação com  $H_2S$ .

A concentração de Fe/EDTA também apresentou efeito positivo sobre a resposta, indicando que quanto maior a concentração da solução, maior o tempo de desativação da solução para o intervalo estudado.

O gráfico de Pareto (gráfico 16) e o gráfico de valores experimentais em função dos preditos (gráfico 17) apresentam o efeito das variáveis sobre a resposta e a dispersão dos mesmos.



Fonte: O Autor (2017).

**Gráfico 17 – Valores experimentais x preditos da resposta Y<sub>5</sub>.**

Fonte: O Autor (2017).

A equação 26 descreve o tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio previsto pelo modelo em função das variáveis codificadas no modelo parametrizado que contém apenas os termos considerados significativos. Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na tabela 39.

$$Y_5 = -4,20 + 49,57 x_3 + 45,69 x_3^2 + 3,08 x_4 \quad (26)$$

Onde,

$$x_3 = (\text{pH} - 7,5) / 0,89$$

$$x_4 = (\text{conc. de Fe/EDTA} - 0,04) / 0,0059$$

**Tabela 39 – ANOVA para a resposta Y<sub>5</sub>.**

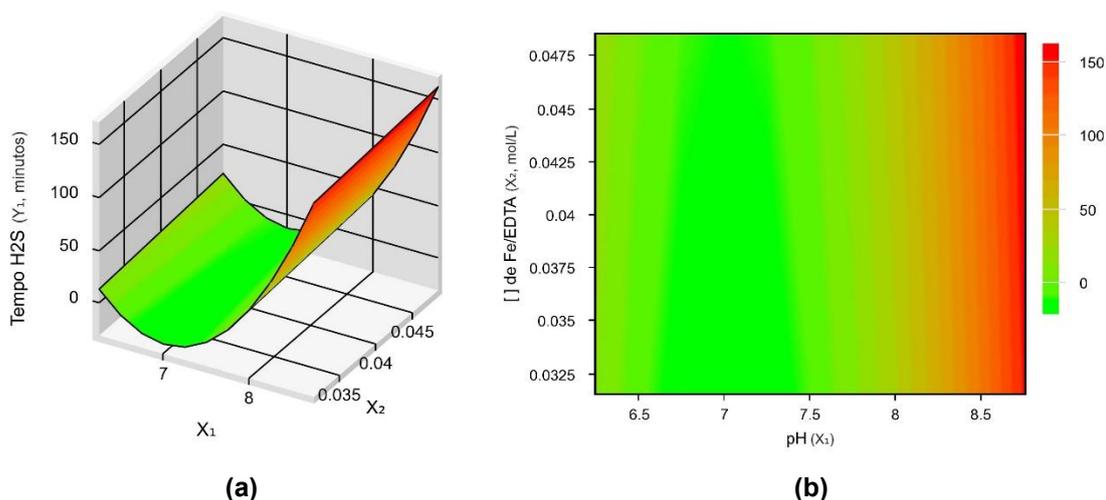
Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F <sub>calc</sub>	p-valor
Regressão	32638,9	3	10879,6	16,5	0,00147
Resíduos	4608,2	7	658,3		
Falta de Ajuste	4608,2	5	921,6		
Erro Puro		2			
Total	2793,900	10			

% variação aplicada (R<sup>2</sup>) = 87,63% F<sub>3; 7; 0,05</sub> = 4,35

A ANOVA indicou uma porcentagem de variação de 87,63% e F<sub>calc</sub> superior ao tabelado. Ou seja, a análise da variância indicou adequação do modelo para avaliar o comportamento do tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio em função da

variação do pH e da concentração de Fe/EDTA na solução. Devido ao ajuste do modelo aos dados experimentais, foi elaborada a superfície de resposta apresentada na figura 16.

**Figura 16 – Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) em função da concentração de Fe/EDTA e pH para o tempo de saturação de H<sub>2</sub>S.**



Fonte: O Autor (2017).

Como pode ser observado na superfície de resposta e curvas de contorno na figura 18, os maiores tempos de saturação foram obtidos para pH mais elevados. Já a concentração apresentou pequenos aumentos com maiores concentrações. A baixa influência da concentração de Fe/EDTA no presente estudo pode estar relacionada com a baixa concentração de ferro quelado usado nos ensaios, sendo que a variação da concentração entre os pontos axiais foi consideravelmente pequena. Mesmo com essa baixa variação, podemos verificar que o pH se mostra grande influenciador na capacidade de tratamento da solução, ou seja, mesmo com baixas concentrações de Fe/EDTA podemos obter altas remoções apenas com o ajuste pH para valores próximos a 9.

A influência do pH para remoção de H<sub>2</sub>S foi constada por Kim et al. (2013). Estes verificaram que o pH acima de 8 potencializa a remoção de H<sub>2</sub>S mesmo com baixa concentração de Fe/EDTA (0,01 mol. L<sup>-1</sup>) mantendo a eficiência de remoção de 100% por 50 minutos de ensaio.

Piché et al. (2006) observaram que dentre as variáveis estudadas em seu trabalho (pH, concentração da solução, força iônica e concentração inicial de H<sub>2</sub>S), o pH foi a variável com maior influência no tratamento de biogás, sendo que o aumento da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S foi obtido com o incremento do pH.

### 5.5.2 Avaliação dos parâmetros concentração, pH e tempo de regeneração no tratamento de biogás com solução de Fe/EDTA regenerada

A matriz dos ensaios realizados com os valores codificados e reais das variáveis estudadas, e resposta correspondente ao tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio ( $Y_1$ ) estão apresentados na tabela 40.

**Tabela 40 – Matriz do delineamento e resposta.**

Ensaio	pH ( $X_3$ )	Concentração de Fe/EDTA ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ( $X_4$ )	Tempo de regeneração da solução (segundos) ( $X_5$ )	Tempo de saturação de $\text{H}_2\text{S}$ (minutos) ( $Y_6$ )
R1	-1 (6,61)	-1 (0,034)	-1 (42,14)	0,10
R2	1 (8,39)	-1 (0,034)	-1 (42,14)	69,75
R3	-1 (6,61)	1 (0,046)	-1 (42,14)	0,25
R4	1 (8,39)	1 (0,046)	-1 (42,14)	150,33
R5	-1 (6,61)	-1 (0,034)	1 (77,86)	0,10
R6	1 (8,39)	-1 (0,034)	1 (77,86)	112,77
R7	-1 (6,61)	1 (0,046)	1 (77,86)	0,40
R8	1 (8,39)	1 (0,046)	1 (77,86)	363
R9	-1,68 (6,0)	0 (0,04)	0 (60)	0,05
R10	1,68 (9,0)	0 (0,04)	0 (60)	228
R11	0 (7,5)	-1,68 (0,03)	0 (60)	2,95
R12	0 (7,5)	1,68 (0,05)	0 (60)	29,73
R13	0 (7,5)	0 (0,04)	-1,68 (30)	2,25
R14	0 (7,5)	0 (0,04)	1,68 (90)	15,67
R15	0 (7,5)	0 (0,04)	0 (60)	0,90
R16	0 (7,5)	0 (0,04)	0 (60)	4,40
R17	0 (7,5)	0 (0,04)	0 (60)	3,58

O maior tempo de saturação com sulfeto de hidrogênio foi constatado para o ensaio R8 (363 minutos), em que as variáveis pH, concentração de Fe/EDTA e tempo de regeneração apresentavam valores de 8,39, 0,046  $\text{mol.L}^{-1}$  e 77,86 segundos respectivamente. Já o menor tempo de saturação para  $\text{H}_2\text{S}$  (0,05 minutos) foi obtido para o ensaio R9 com pH de 6,0, concentração de Fe/EDTA de 0,04  $\text{mol.L}^{-1}$  e tempo de regeneração de 60 segundos.

Observou-se que a concentração de Fe/EDTA e o tempo de regeneração quando fixados em valores inferiores (-1), ou seja, 0,034  $\text{mol.L}^{-1}$  e 30 segundos respectivamente e quando observado apenas a mudança do pH de 6,61 para 8,39 constatou-se um aumento significativo no tempo de saturação, variando de 0,10 minutos para 69,75 minutos. Esta influência do pH pode ser evidenciada nos ensaios R9 e R10. Com os valores de concentração de Fe/EDTA e Tempo de regeneração

fixos, e com variações de pH de 6,0 para 9 observou-se um aumento no tempo de regeneração de 0,05 para 228 minutos.

Quando fixadas as variáveis pH e tempo de regeneração em 6,61 e 42,14 segundos respectivamente e variada a concentração de Fe/EDTA de 0,034 para 0,045 mol.L<sup>-1</sup> como verificado nos ensaios R1 e R3, foram obtidos um tempo de saturação de 0,10 a 0,25 minutos, ou seja, não ocorreram grandes variações no tempo de saturação, o mesmo foi constatado para os ensaios R11 e R12, onde a concentração de Fe/EDTA variou de 0,03 a 0,05 mol.L<sup>-1</sup> obtendo-se um tempo de saturação de 2,95 a 29,73 minutos.

Já para a regeneração, foi verificado para os ensaios R1 e R5 que quando variado apenas o tempo de regeneração de 42,14 segundos para 77,86 segundos e fixados os valores de pH e concentração de Fe/EDTA em 6,61 e 0,034 mol.L<sup>-1</sup> respectivamente, observou-se que o tempo de saturação é de 0,10, não havendo alterações. Esta baixa influência foi verificada também para os ensaios R13 e R14, onde o tempo de regeneração varia de 30 segundos para 90 segundos, sendo que o tempo de saturação variou apenas de 2,25 para 15,67 segundos.

A partir dos resultados expostos na tabela 41, foram determinados os efeitos das variáveis estudadas na resposta tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio (Y<sub>6</sub>) que estão apresentados na tabela 41.

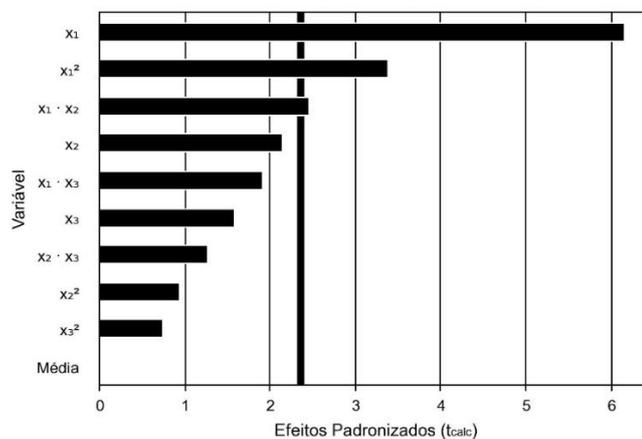
**Tabela 41 – Coeficientes de regressão para a resposta Y<sub>6</sub> (%).**

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	0,51	27,30	0,02	0,9856
X <sub>3</sub>	78,96	12,82	6,16	0,0005
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	47,71	14,11	3,38	0,0118
X <sub>4</sub>	27,55	12,82	2,15	0,0687
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	13,17	14,11	0,93	0,3818
X <sub>5</sub>	20,39	12,82	1,59	0,1559
X <sub>5</sub> <sup>2</sup>	10,56	14,11	0,75	0,4787
X <sub>3</sub> . X <sub>4</sub>	41,30	16,75	2,47	0,0431
X <sub>3</sub> . X <sub>5</sub>	31,94	16,75	1,91	0,0982
X <sub>4</sub> . X <sub>5</sub>	21,23	16,75	1,27	0,2457

Como pode ser observado na tabela 41, o pH foi a variável que apresentou maior efeito (estatisticamente significativo com p≤0,05) sobre a resposta de tempo de saturação de sulfeto de hidrogênio, sendo este efeito positivo, indicando maior tempo de saturação de H<sub>2</sub>S com maiores valores de pH. O gráfico de Pareto e o gráfico de

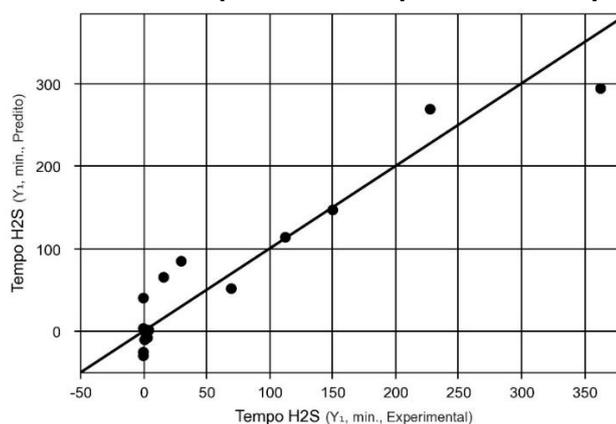
valores experimentais x preditos (Gráfico 18 e 19 respectivamente), indicam de forma visual a presente influência das variáveis sobre a resposta estudada.

**Gráfico 18 – Gráfico de pareto para a resposta  $Y_6$**



Fonte: O Autor (2017).

**Gráfico 19 – Valores experimentais x preditos da resposta  $Y_6$ .**



Fonte: O Autor (2017).

A Equação 26 descreve o tempo de saturação com sulfeto de hidrogênio previsto pelo modelo em função das variáveis codificadas no modelo parametrizado que contém apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Y_1 = 23,92 + 78,96 x_3 + 42,29 x_3^2 + 27,55 x_4 + 20,39 x_5 + 41,30 x_3 \cdot x_4 + 31,94 x_3 \cdot x_5 \quad (26)$$

Onde,

$$x_3 = (\text{pH} - 7,5 / 0,89)$$

$$x_4 = (\text{conc. de Fe/EDTA} - 0,04 / 0,0059)$$

$$x_5 = (\text{tempo de reg.} - 60 / 17,86)$$

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 42.

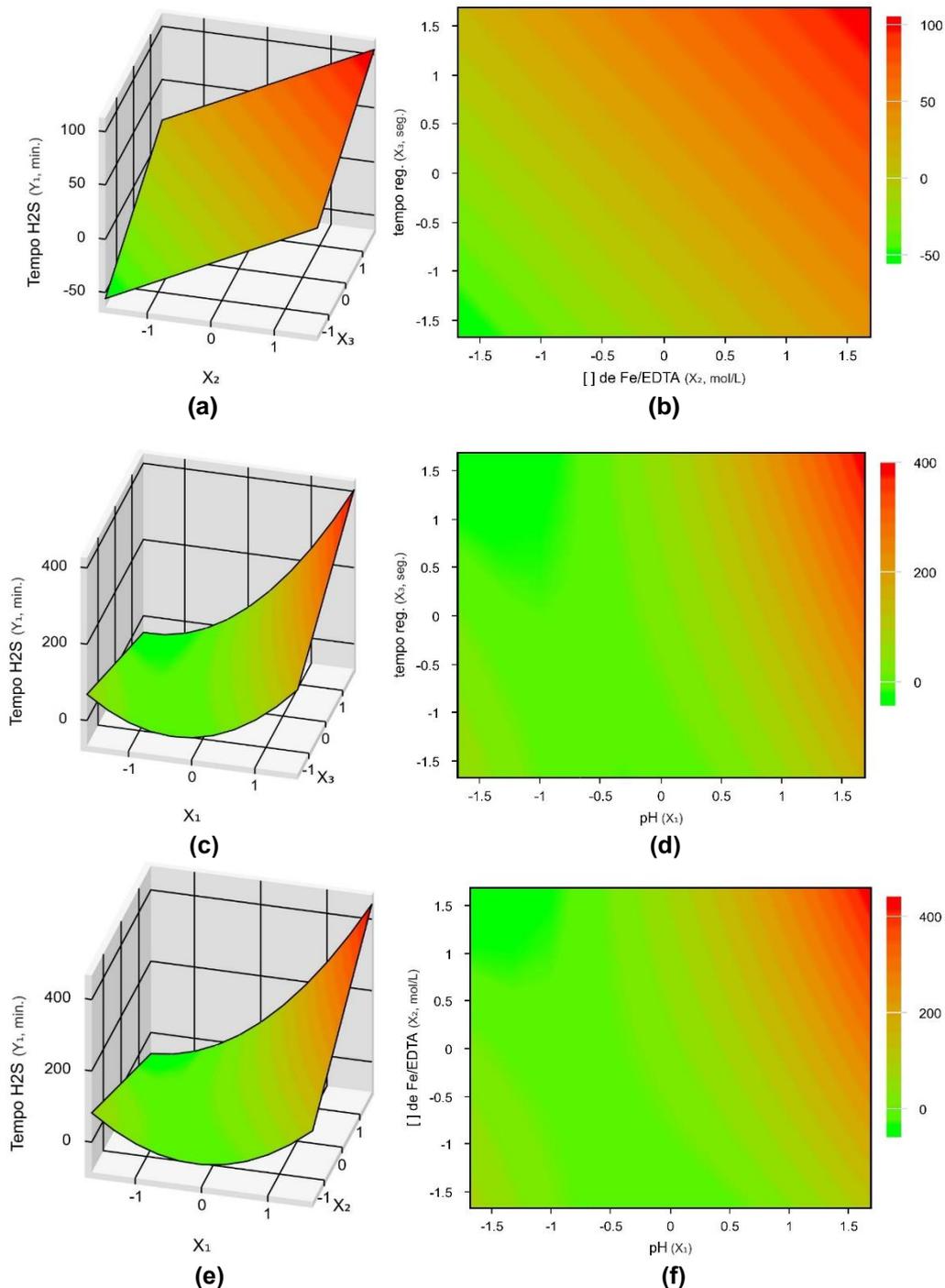
**Tabela 42 – ANOVA para a resposta  $Y_6$ .**

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b><math>F_{calc}</math></b>	<b>p-valor</b>
Regressão	146304,4	6	24384,1	11,2	0,00062
Resíduos	21823,4	10	2182,3		
Falta de Ajuste	21816,7	8	2727,1	813,9	0,00123
Erro puro	6,7	2	3,4		
Total	168127,8	16			

**% variação aplicada ( $R^2$ ) = 87,02%  $F_{6; 10; 0,05} = 3,22$**

A análise da variância (ANOVA) indicou uma porcentagem de variação explicada de 87,02% e  $F_{calc}$  com valor superior ao tabelado. Ou seja, o valor de  $R^2$  sugere que este modelo é adequado para avaliar o comportamento do tempo de saturação com sulfeto de hidrogênio mediante a variação da concentração de Fe/EDTA, pH e tempo de regeneração da solução. Mediante ao bom ajuste do modelo aos dados experimentais, foi possível construir as superfícies de resposta apresentadas na figura 17.

**Figura 17 – Superfícies de resposta e curvas de contorno para a concentração de Fe/EDTA e tempo de regeneração (a) e (b), do pH e tempo de regeneração (c) e (d) e do pH e concentração de Fe/EDTA (e) e (f).**



Fonte: O Autor (2017).

A partir das superfícies de resposta foi possível constatar a influência das variáveis sobre a resposta tempo de saturação com sulfeto de hidrogênio. Verificou-se que nos gráficos (a) e (b), quanto maior o tempo de regeneração, bem como maior a concentração de Fe/EDTA, maior será o tempo de saturação com H<sub>2</sub>S em soluções regeneradas dentro do intervalo estudado.

Também foi observado a partir dos gráficos (c) e (d) que o pH possui influência direta no processo, sendo que quanto maior o pH e tempo de regeneração, maior será o tempo para saturação da solução, dentro do intervalo estudado. Os gráficos (e) e (f) indicam que quanto maior a concentração de Fe/EDTA e pH, maior será o tempo de saturação da solução com relação ao H<sub>2</sub>S.

Maia et al. (2014) constataram que apesar de inicialmente soluções de Fe/EDTA recém preparadas e soluções regeneradas apresentarem a mesma eficiência no início do processo de tratamento, as soluções regeneradas tendem a desativar mais rapidamente do que soluções recém preparadas.

Esta afirmação não foi evidenciada no estudo atual em que soluções regeneradas apresentaram maior tempo de saturação do que soluções iniciais previamente preparadas como pode ser observado na tabela 43.

**Tabela 43 – Comparação entre o tempo de saturação de solução inicial e regenerada.**

pH	Variáveis Concentração de Fe/EDTA (mol.L <sup>-1</sup> )	Tempo de saturação da solução de Fe/EDTA (minutos)		
		Solução inicial	Solução regenerada (42,14 segundos)	Solução regenerada (77,86 segundos)
6,61	0,034	0,1	0,1	0,1
8,39	0,034	46,6	69,75	112,77
6,61	0,046	0,3	0,25	0,4
8,39	0,046	69,78	150,33	363

Observou-se que para a maioria dos ensaios realizados, o tempo de saturação para soluções regeneradas são maiores do que para soluções iniciais de Fe/EDTA. Esta diferença foi ainda mais evidenciada para soluções com pH mais elevado (8,39) em que as soluções apresentaram tempo de saturação bem superiores, sendo que as mesmas foram incrementadas com o aumento no tempo de regeneração.

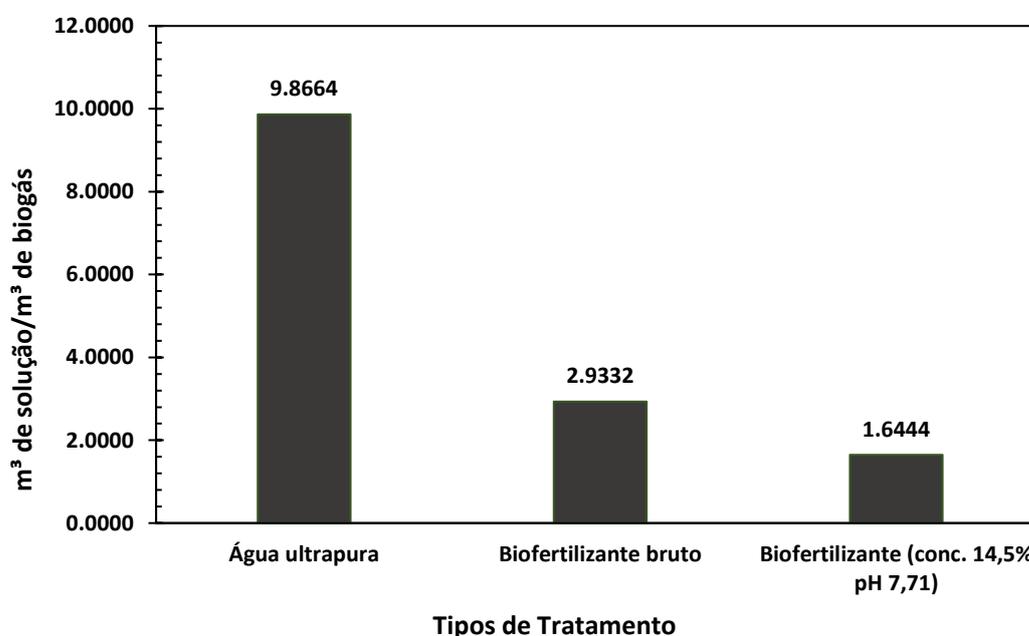
Isto ressalta a importância do controle do pH de soluções de Fe/EDTA não apenas para potencializar o tratamento, e sim, para garantir que soluções regeneradas possam ser aplicadas com garantia de eficiência no tratamento de biogás.

## 5.6 VIABILIDADE TÉCNICA DAS SOLUÇÕES DE TRATAMENTO DE BIOGÁS

### 5.6.1 Razão Líquido/Gás

A razão Líquido/Gás necessária para remoção de sulfeto de hidrogênio no Cenário 1, considerando que o biogás tratado tenha um remanescente máximo de 100 ppm de H<sub>2</sub>S, pode ser verificado no gráfico 20.

Gráfico 20 – Razão Líquido/Gás para remoção de sulfeto de hidrogênio para o Cenário 1.

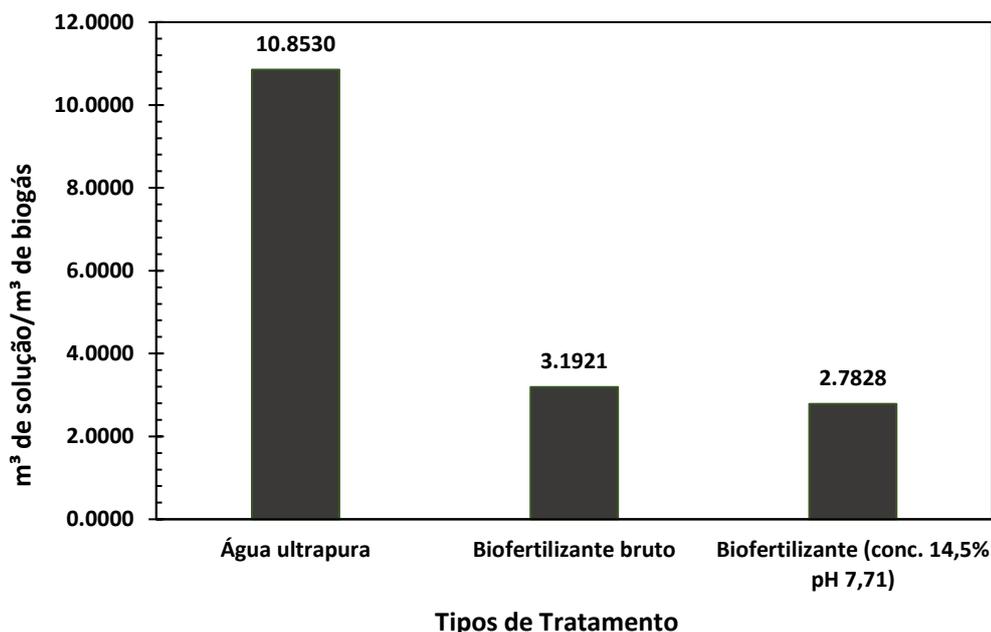


Fonte: O Autor (2017).

A água ultrapura apresentou uma razão L/G de 9,87, ou seja, é necessário 9,87 m<sup>3</sup> de líquido para tratar 1 m<sup>3</sup> de biogás, levando-se em consideração a remoção de H<sub>2</sub>S. O tratamento com biofertilizante em condições reais apresentou uma demanda inferior de líquido para o tratamento em comparação com a água ultrapura, sendo necessário 2,93 m<sup>3</sup> de biofertilizante para tratar 1 m<sup>3</sup> de biogás. Já o biofertilizante em condições ideais, apresentou uma demanda ainda menor (1,64 m<sup>3</sup> de solução para 1 m<sup>3</sup> de biogás).

A razão Líquido/Gás para remoção de dióxido de carbono no cenário 1 está apresentada no gráfico 21.

Gráfico 21 - Razão Líquido/Gás para remoção de dióxido de carbono para o Cenário 1.



Fonte: O Autor (2017).

Para remoção de dióxido de carbono do biogás, verificou-se que a demanda das soluções é ainda maior para o Cenário 1 quando comparado o tratamento para remoção de H<sub>2</sub>S.

Neste contexto, são necessários 10,85 m<sup>3</sup> de água ultrapura para tratar 1 m<sup>3</sup> de biogás visando eliminação de 50% de CO<sub>2</sub> da corrente gasosa. Para ensaios com biofertilizante real, foi constatado a necessidade de 3,19 m<sup>3</sup> de biofertilizante. Já para o biofertilizante em condições ideais, com concentração de 14,5% e pH de 7,71, foi registrada uma demanda de 2,78 m<sup>3</sup> de solução.

A razão L/G para remoção simultânea de H<sub>2</sub>S (máximo de 100 ppm na corrente gasosa tratada) e CO<sub>2</sub> (garantia de remoção de 50% do biogás) para o Cenário 1 pode ser verificada na tabela 44.

Tabela 44 – Razão L/G ideal para remoção simultânea de CO<sub>2</sub> (Mínimo de 50%) e H<sub>2</sub>S (Mínimo de 100 ppm) para o Cenário 1.

CENÁRIO 1			
Tratamento	Razão L/G ideal (m <sup>3</sup> de solução/m <sup>3</sup> de biogás)	Eficiência (%)	
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
Água Ultrapura	10,85	50,8	90,3
Biofertilizante bruto	3,19	50,8	91,3
Biofertilizante (conc. 14,5% e pH 7,71)	2,78	50	94,1

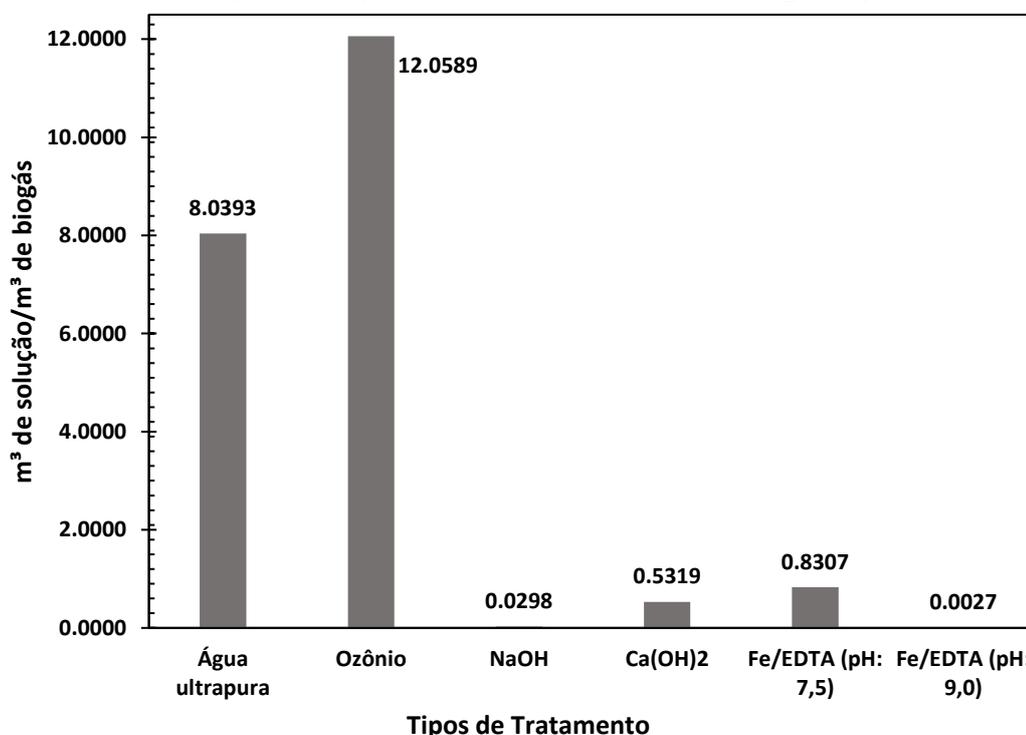
O tratamento de biogás com água ultrapura apresentou alta demanda de solução. Este fator está relacionado com as condições em que os ensaios foram realizados, correspondendo a pressão e temperatura ambientes. Sistemas de tratamento de biogás que utilizam água para purificação (*water scrubbing*) necessitam de baixas temperaturas e alta pressão para que a razão L/G seja reduzida e aumente a eficiência de remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do biogás.

O biofertilizante em condições naturais apresentou uma demanda inferior ao da água ultrapura, cerca de 3,4 vezes menor. A presença de compostos como ferro e microalgas no biofertilizante podem ter favorecido a remoção tanto de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, garantindo menor exigência de solução e mantendo uma eficiência de tratamento de 50,8% de CO<sub>2</sub> e 91,3% de H<sub>2</sub>S.

Já o biofertilizante em condições ideais, não apresentou uma variação expressiva da razão L/G (2,78 m<sup>3</sup> de solução por m<sup>3</sup> de biogás) no tratamento de biogás, em que foram obtidas eficiências de remoção de 50% de CO<sub>2</sub> e 94,1% de H<sub>2</sub>S.

Para o Cenário 2, pode-se verificar a partir do gráfico 22 a razão Líquido/Gás visando remoção de sulfeto de hidrogênio.

**Gráfico 22 - Razão Líquido/Gás para remoção de sulfeto de hidrogênio para o Cenário 2.**



Fonte: O Autor (2017).

Para o Cenário 2, foi verificada uma demanda de 8,04 m<sup>3</sup> de água ultrapura para tratamento de 1 m<sup>3</sup> de biogás visando remoção de sulfeto de hidrogênio. Para tratamento com ozônio, foi constatada uma demanda cerca de 1,5 vezes maior de solução com relação a água ultrapura.

A solução contendo hidróxido de sódio apresentou excelente relação L/G para remoção de H<sub>2</sub>S do biogás, sendo necessário apenas 0,03 m<sup>3</sup> de solução para tratamento de 1 m<sup>3</sup> de biogás. Relação esta vantajosa devido à baixa exigência de solução.

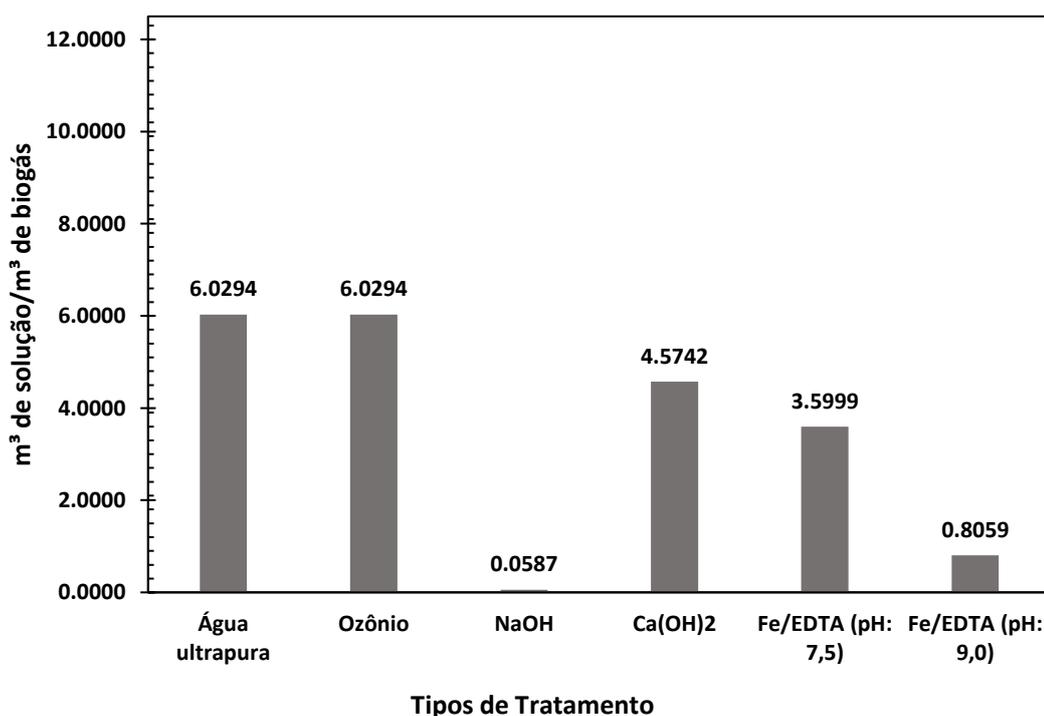
O tratamento com solução de hidróxido de sódio também apresentou boa relação L/G, demandando apenas 0,53 m<sup>3</sup> de solução para 1 m<sup>3</sup> de biogás.

Para soluções de Fe/EDTA pode-se observar que para solução contendo pH de 7,5 a demanda é de 0,83 m<sup>3</sup> de solução, e para solução contendo mesma concentração e pH 9, a demanda é de apenas 0,003 m<sup>3</sup> de solução, evidenciando a influência de pH no tratamento para remoção de H<sub>2</sub>S.

Nestas condições, a solução com maior potencial para remoção de H<sub>2</sub>S é a solução de Fe/EDTA com pH 9 seguido da solução de hidróxido de sódio.

A razão L/G para remoção de CO<sub>2</sub> no Cenário 2 pode ser verificado no gráfico 23.

**Gráfico 23 - Razão Líquido/Gás para remoção de dióxido de carbono para o Cenário 2.**



Fonte: O Autor (2017).

A razão L/G para remoção de dióxido de carbono da água ultrapura é semelhante ao encontrado para solução contendo ozônio. Ambas apresentaram uma exigência de 6,03 m<sup>3</sup> de solução para 1 m<sup>3</sup> de biogás. Nesta perspectiva, o ozônio não apresentou influência na capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>.

A solução de tratamento de hidróxido de sódio apresentou boa relação L/G para tratamento visando remoção de dióxido de carbono. A exigência é de apenas 0,06 m<sup>3</sup> de solução para 1 m<sup>3</sup> de biogás. Já a solução contendo hidróxido de sódio, nas condições estudadas, exige uma demanda de 4,57 de solução para remoção de CO<sub>2</sub>.

A solução de Fe/EDTA com pH 7,5 apresentou uma relação de 3,6 m<sup>3</sup> de solução para 1 m<sup>3</sup> de biogás, já a mesma solução com pH 9 apresentou uma excelente relação L/G, necessitando apenas de 0,81 m<sup>3</sup> de solução para o tratamento de 1 m<sup>3</sup> de biogás.

A razão L/G para remoção simultânea de H<sub>2</sub>S (máximo de 100 ppm na corrente gasosa tratada) e CO<sub>2</sub> (garantia de remoção de 50% do biogás) para o Cenário 2 está apresentada na tabela 45.

**Tabela 45 – Razão L/G ideal para remoção simultânea de CO<sub>2</sub> (Mínimo de 50%) e H<sub>2</sub>S (Mínimo de 100 ppm) para o Cenário 2.**

CENÁRIO 2				
Tratamento	Razão L/G ideal (m <sup>3</sup> de solução/m <sup>3</sup> de biogás)	Eficiência (%)		
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	
Água Ultrapura	8,04	57,9	95,6	
Ozônio	12,06	72,5	95,8	
Hidróxido de Sódio (0,5 mol. L <sup>-1</sup> )	0,06	50,7	100	
Hidróxido de Cálcio (0,250 mol. L <sup>-1</sup> )	4,57	50,5	100	
Fe/EDTA (0,04 mol. L <sup>-1</sup> e pH 7,5)	3,60	50,2	98,5	
Fe/EDTA (0,04 mol. L <sup>-1</sup> e pH 9,0)	0,81	50,0	100	

A água ultrapura apresentou uma razão L/G de 8,04 para obtenção de um tratamento com eficiência de remoção de 57,9% de CO<sub>2</sub> e 95,6% de H<sub>2</sub>S.

Já o tratamento realizado com solução contendo ozônio apresentou uma razão L/G de 12,06 para obtenção de uma eficiência de remoção de 72,5% de CO<sub>2</sub> e 95,8% de H<sub>2</sub>S. A grande exigência de solução indica que o ozônio não apresentou efeito significativo para remoção dos componentes (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S), sendo que para o

sulfeto de hidrogênio, houve uma perda de eficiência da solução quando comparado a tratamento realizado exclusivamente com água. Este fator pode estar relacionado com a baixa vazão de ozônio utilizada para saturar a solução, sendo que a solubilidade de demais gases presentes no ar possam ter alterado a capacidade do líquido de absorver os componentes de interesse, ou seja, nas condições estudadas, o ozônio solubilizado não apresentou viabilidade técnica para tratamento de biogás.

A solução de hidróxido de sódio apresentou ótima relação L/G de apenas 0,06, garantindo uma eficiência de remoção de 50,7% de CO<sub>2</sub> e 100% de H<sub>2</sub>S. Solução de NaOH é amplamente conhecida por sua capacidade de remoção destes contaminantes do biogás, porém sua maior desvantagem é a sua incapacidade de regeneração e exigência de tratamento do efluente gerado, podendo implicar em custos elevados inviabilizando sua solução.

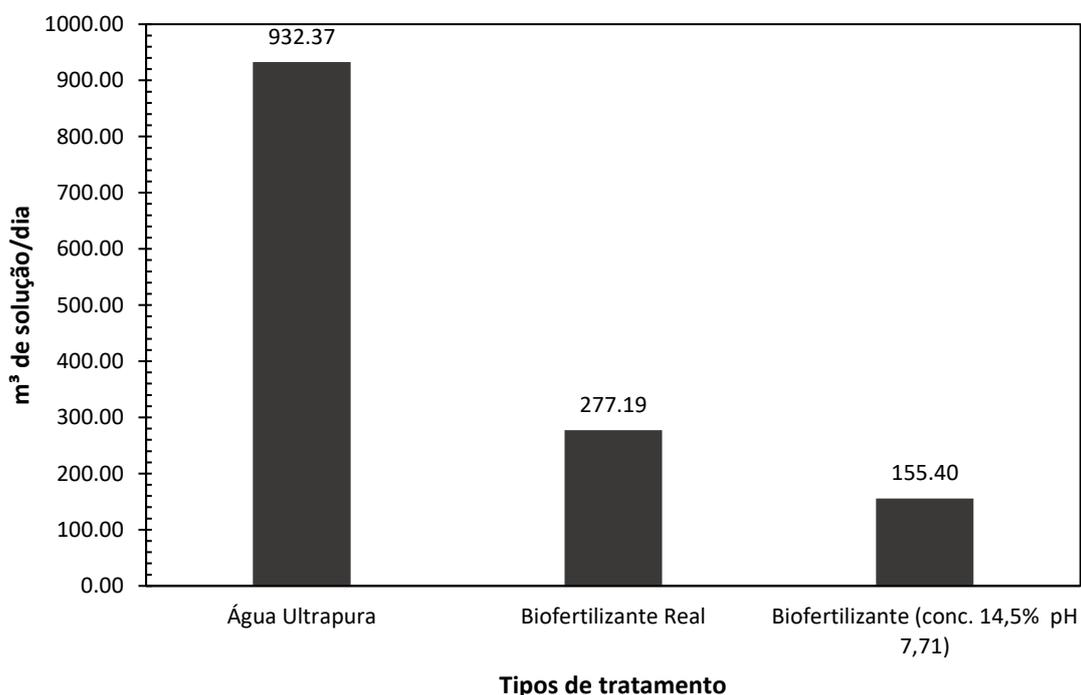
Já o hidróxido de cálcio, apesar de possuir uma eficiência menor que a do hidróxido de sódio, pode ser uma boa alternativa para tratamento de biogás. Os ensaios indicaram uma razão L/G de 4,57 para uma eficiência de remoção de 50,5% de CO<sub>2</sub> e 100% de H<sub>2</sub>S. Da mesma forma, este tipo de solução não é regenerável e custos de tratamento podem encarecer sua aplicação, por outro lado é um reagente de baixo custo.

Soluções de Fe/EDTA são comumente empregadas para remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás. Para solução contendo pH de 7,5 a razão L/G foi de 3,60, obtendo-se uma eficiência de remoção de 50,2% para CO<sub>2</sub> e 98,5% de H<sub>2</sub>S. Já para solução com pH de 9 a razão L/G foi ainda inferior com valor de 0,81 com garantia de eficiência de remoção de 50% de CO<sub>2</sub> e 100% de H<sub>2</sub>S. Maia et al. (2017) obtiveram uma remoção de 99% de H<sub>2</sub>S e 70% de CO<sub>2</sub> com uma razão L/G de 1,27 com solução de Fe/EDTA de concentração de 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. Deste modo, podemos afirmar que o pH pode influenciar na capacidade da solução de absorver não apenas o H<sub>2</sub>S mas também o CO<sub>2</sub>, tornando o processo de tratamento mais vantajoso. A grande vantagem de uso de soluções de Fe/EDTA para tratamento é que esta pode ser regenerada, tornando o processo mais sustentável.

### 5.6.2 Volume de solução

O volume de solução necessário para um dia de operação foi baseado nos cenários, sendo que ambos têm por objetivo a remoção do sulfeto de hidrogênio. O gráfico 24 indica os volumes de solução para cada tipo de tratamento no Cenário 1.

**Gráfico 24 – Volume de solução requerida para tratamento de biogás com relação ao sulfeto de hidrogênio – Cenário 1.**



**Fonte: O Autor (2017).**

Pode-se verificar que a demanda de água ultrapura é exorbitante em vista ao cenário 1, uma vez que a água não pode ser regenerada para sua reutilização quanto ao componente sulfeto de hidrogênio. Além do mais, com a presença deste componente, seria necessário a realização de um tratamento deste efluente gerado.

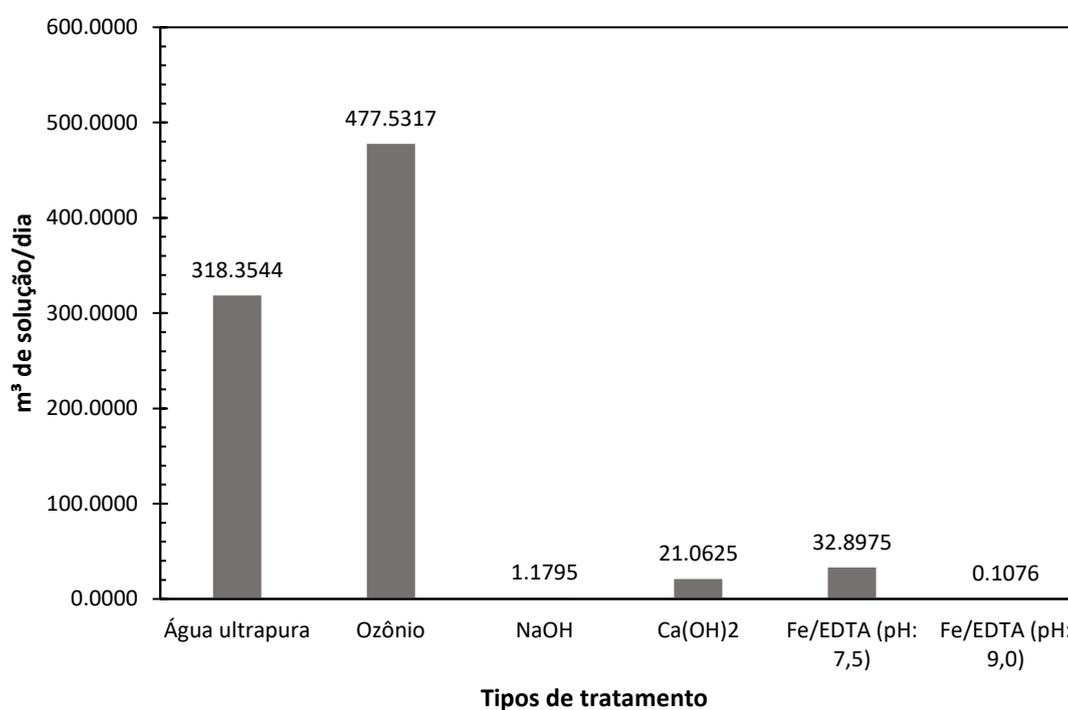
O biofertilizante real apresentou uma demanda elevada de solução (277,19 m³) para tratamento do biogás de um dia de operação. No Cenário 1, são produzidos apenas 60 m³ de biofertilizante por dia, ou seja, nestas condições, não seria viável tecnicamente sua aplicação em escala real devido a demanda de solução.

Já para a solução contendo biofertilizante em condições ideais para o tratamento, verificamos que apesar da alta demanda de solução (155,40 m³) apenas

14,5% correspondem ao biofertilizante, ou seja, seria necessário 22,53 m<sup>3</sup> de biofertilizante na mistura da solução. Neste aspecto, seria possível o tratamento em escala real, porém ainda assim exigiria uma grande quantidade de água e a dissolução do biofertilizante poderia implicar em problemas de descarte posterior inviabilizando o processo.

O volume de solução necessária para tratamento de biogás em um dia de operação para o cenário 2 pode ser verificado no gráfico 25.

**Gráfico 25 – Volume de solução requerida para tratamento de biogás com relação ao sulfeto de hidrogênio – Cenário 2.**



**Fonte: O Autor (2017).**

Para o cenário 2, podemos observar que o volume de água ultrapura, bem como de solução contendo ozônio (318,35 e 477,53 m<sup>3</sup>) não são viáveis para uma aplicação em escala real e conseqüentemente atendimento da demanda do Cenário.

A solução de hidróxido de sódio apresentou um volume de 1,18 m<sup>3</sup> para atendimento da demanda, apesar de ser um volume inferior aos analisados anteriormente, pode ser um processo inviável devido aos custos de aquisição do reagente e de tratamento do efluente gerado, em função de não ser uma solução regenerável.

Já a solução de Fe/EDTA com pH 7,5 necessita de 32,9 m<sup>3</sup> de solução para tratamento. Já a mesma solução com mesma concentração e pH 9 exige apenas 0,11 m<sup>3</sup> de solução para o tratamento. Além de ser uma solução com possível regeneração, o ajuste de pH pode permitir a redução da demanda de solução sem alterar a concentração de Fe/EDTA.

Neste contexto, a solução melhor indicada para o Cenário 2 é a solução de Fe/EDTA com concentração de 0,04 mol. L<sup>-1</sup> e pH 9,0, devido a sua baixa demanda de solução (0,10 m<sup>3</sup>), mantendo a eficiência desejada e por ser regenerável.

## 6 CONCLUSÃO

Os ensaios com água ultrapura para tratamento de biogás evidenciaram o efeito da solubilidade dos gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) em água. Os testes indicaram uma remoção de 31% de  $\text{CO}_2$  e 68% de  $\text{H}_2\text{S}$  em condições de temperatura e pressão ambientes.

Os testes com ozônio solubilizado em água atestaram que o oxidante estudado não propiciou a remoção de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono do biogás. A eficiência de remoção, de 12,8% para  $\text{CO}_2$  e 57,8% para  $\text{H}_2\text{S}$ , foi inferior ao obtido para água ultrapura. Este fator pode estar relacionado com a baixa vazão de ozônio utilizada nos ensaios e pela utilização de ar para geração de ozônio. Demais gases presentes no ar, podem ter se solubilizado na água juntamente com o ozônio durante o preparo da solução para tratamento do biogás. Esta condição pode ter diminuído a capacidade da solução de dissolver os gases de interesse durante a etapa de tratamento.

O uso da solução de hidróxido de sódio para tratamento de biogás indicou um aumento na concentração de metano de 83,98% no biogás tratado com eficiência de remoção de 94,4% de  $\text{CO}_2$  e 100% de  $\text{H}_2\text{S}$ . Neste sentido, soluções de  $\text{NaOH}$  podem ser consideradas eficientes na remoção simultânea de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio do biogás.

O estudo do tratamento de biogás com solução de hidróxido de sódio apontou uma eficiência de remoção de 30,1% de  $\text{CO}_2$  e 100 de  $\text{H}_2\text{S}$ . Demonstrando uma eficiência menor para a remoção de dióxido de carbono quando comparado com a literatura.

As análises realizadas com biofertilizante indicaram que o mesmo pode ser um meio alternativo para tratamento de biogás com a obtenção de uma eficiência considerável. Ensaios com biofertilizante *in natura* indicaram uma eficiência de remoção de 50% de  $\text{CO}_2$  e 90% de  $\text{H}_2\text{S}$ . Ensaios de otimização das condições do uso do biofertilizante, considerando-se as variáveis pH e concentração do biofertilizante indicaram que para remoção de dióxido de carbono, a concentração de biofertilizante provoca diminuição na eficiência de remoção de  $\text{CO}_2$ , sendo que o pH não afeta drasticamente a remoção. Já com relação ao tempo de saturação de sulfeto de

hidrogênio, maiores tempos foram obtidos com baixa concentração de biofertilizante e pH mais com característica mais básica.

No estudo do tratamento de biogás com Fe/EDTA, constatou-se que para o tempo de saturação de H<sub>2</sub>S antes da regeneração da solução, a concentração de Fe/EDTA indicou baixa influência, fator este que pode estar relacionado com a baixa concentração utilizada nos ensaios (0,03 a 0,05 mol.L<sup>-1</sup>). Também foi constatado que o pH indicou grande efeito no tratamento, sendo que os maiores tempos de saturação foram obtidos com pH próximo a 9. Já para os ensaios voltados a determinar o tempo de saturação de H<sub>2</sub>S após a regeneração observou-se que quanto maior o tempo de regeneração, concentração de Fe/EDTA da solução e pH, maior o tempo de saturação da solução regenerada com H<sub>2</sub>S. Os testes indicaram que soluções regeneradas com pH básico tem um tempo de saturação maior do que soluções recém preparadas, fator este que aumenta conforme o aumento do tempo de regeneração da solução.

Relativamente ao estudo de viabilidade técnica, para o cenário 1, constatou - se que a razão L/G e o volume de solução necessária para tratamento de biogás da água ultrapura é muito superior ao obtido para o biofertilizante in natura e biofertilizante nas condições ideais (cerca de três vezes maior), tanto para remoção de dióxido de carbono como sulfeto de hidrogênio.

Já para o cenário 2, a solução com maior razão L/G e maior volume de solução para tratamento de biogás (remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) foi ozônio solubilizado em água. Para remoção de sulfeto de hidrogênio, constatou-se que a menor razão L/G foi obtida para a solução de Fe/EDTA com pH ajustado para 9 seguido da solução de hidróxido de sódio. Logo, para remoção de CO<sub>2</sub>, a menor relação L/G foi alcançada para a solução de NaOH seguida da solução de Fe/DTA com pH igual a 9.

Assim, nas condições do cenário 2, pôde-se observar que, com exceção da água ultrapura e solução com ozônio solubilizado em água, as demais soluções testadas possuem um desempenho aceitável para tratamento de biogás em condições de temperatura e pressão ambientes considerando-se os aspectos de viabilidade técnica.

## REFERÊNCIAS

ABBASI, T.; TAUSEEF, S. M.; ABBASI, S. A. **Biogas Energy**, Volume 2, Springer – Verlag New York, 169p., 2012.

ADLER, P.; BILLIG, E.; BROSOWSKI, A.; DANIEL-GROMKE, J.; FALKE, I.; FISCHER, E.; GROPE, J.; HOLZHAMMER, U.; POSTEL, J.; SCHNUTENHAUS, J.; STECHER, K.; SZOMSZED, G.; TROMMLER, M.; URBAN, W. **Leitfaden Biogasaufbereitung Und -Einspeisung**. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 164p., 2014.

ALLEGUE, L. B.; HINGE, J. **Biogas upgrading – Evaluation of methods for H<sub>2</sub>S removal**. Danish Technological Institute, 31p., December, 2014.

AL SEADI, T.; DROSG, B.; RUTZ, D.; JANSSEN, R. **Biogas digestate quality and utilization**. In: WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. The biogas handbook: Science, production and applications. Holanda: Woodhead Publishing, p.267-301, 2013.

AL SEADI, T.; RUTZ, D.; PRASSL, H.; KÖTTNER, M.; FINSTERWALDER, T.; VOLK, S.; JANSSEN, R. **Biogas Handbook**, 2008, Esbjerg, Denmark, 126p., 2008.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22 ed., Washington, DC: APHA, 2012.

ANDERSSON, J., OLSSON, H., ASCUE, J., ROGSTRAND, G., EDSTRÖM, M., NORDBERG, Å. 2014. **Processintern metananrikning vid gödselrötning** – Försök i pilotskala. Rapport 50, Kretslopp & Avfall. JTI – Institutet för jordbruks- och miljöteknik, 34p., Uppsala, 2014.

ANDRIANI, D.; WRESTA, A.; ATMAJA, T. D.; SAEPUDIN, A. A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas through CO<sub>2</sub> Removal Using Various Techniques. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, v.172, p.1909-1928, 2014.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Resolução nº 8, de 30 de Janeiro de 2015. 09p.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Draft toxicological profile for hydrogen sulfide and carbonyl sulfide. **U.S. Department of health and human services**, 114p., Atlanta, 2014.

BATTINO, R. **Oxygen and ozone – Solubility data series**. V.7, Ed: Pergamon Press, ISSN 0191 – 5622, 533p.

BAUER, F.; HULTEBERG, C.; PERSSON, T.; TAMM, D. **Biogas upgrading – Review of commercial technologies**. SGC Rapport 2013:270, 83p., 2013.

BOONTAWEE, S.; KOONAPHAPDEELERT, S. In – situ Biomethane Enrichment by Recirculation of Biogas Channel Digester Effluent Using Gas Stripping Column. **Energy Procedia**, v.89, p.78-84, 2016.

BOREK, K.; BARWICKI, J.; MAZUR, K.; MAJCHRZAK, M.; WARDAL, W. J. Evaluation of the impact of digestate formed during biogas production on the content of heavy metals in soil. **Agricultural Engineering**, v.2, n.154, p.15-23, 2015.

CALDEREIRO, G. M. B. **Caracterização da digestão de resíduos agroindustriais em biodigestor de fluxo contínuo operado em escala real**. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais (Dissertação de Mestrado), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 90p., Medianeira, 2015.

CHAEMCHUEN, S.; KABIR, N. A.; ZHOU, K.; VERPOORT, F. Metal – organic frameworks for upgrading biogas via CO<sub>2</sub> adsorption to biogas green energy. **Chem. Soc. Rev.**, v.42, p.9304-9332, 2013.

CHANG, R. **Físico – Química – 3.ed.: Para as Ciências Químicas e Biológicas**. Editora AMGH, 595p., 2009.

CHUICHULCHERM, S.; KASICHAN, N.; SRINOPHAKUN, P.; SAISRIYOOT, M.; THANAPIMMETHA, A. The use of ozone in a continuous cyclical swing mode regeneration of Fe-EDTA for a clean biogas process from a swine farm waste. **Journal of Cleaner Production**, v.142, p.1267-1273, 2017.

CHUNG, Y. C.; HO, K. L.; TSENG, C. P. Treatment of High H<sub>2</sub>S Concentrations by Chemical Absorption and Biological Oxidation Process. **Environmental Engineering Science**, V.23, n.6, p.942- 953, 2006.

COMPARETTI, A.; FEBO, P.; GRECO, C.; ORLANDO, S. Current state and future of biogas and digestate production. **Bulgarian Journal of Agricultural Science**, v.19, n.1, p.1-14, 2013.

DEMMINK, J. F.; BEENACKERS, A. A. C. M. Gas desulfurization with ferric chelates of EDTA and HEDTA: New model for the oxidative absorption of hydrogen sulfide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.37, p.1444-1453, 1998.

DESHMUKH, G. M.; SHETE, A.; PAWAR, D. M.; Oxidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: chelate degradation. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.88, p.432-436, 2013.

DROSG, B.; FUCHS, W.; AL SEADI, T.; MADSEN, M.; LINKE, B. **Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing**. IEA Bioenergy, 40p., 2015.

DURANCEAU, S. J.; TRUPIANO, V. M.; LOWENSTINE, M.; WHIDDEN, S.; HOPP, J. Innovative Hydrogen Sulfide Treatment Methods: Moving beyond Packed Tower Aeration. **Florida Water Resources Journal**, 14p., Julho, 2010.

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe E.V - FNR. **Guia Prático do Biogás**. Geração e utilização, 236p., 2010. Disponível em:  
<<https://www.cidades.gov.br/images/stories/ArquivosSNSA/probiogas/guia-pratico-do-biogas.pdf>>

FAIZ, R.; AL-MARZOUQI, M. H<sub>2</sub>S absorption via carbonate solution in membrane contactors: Effect of species concentrations. **Journal of Membrane Science**, v.350, p.200-210, 2010.

FERNANDES, D. M.; COSTANZI, R. N.; FEIDEN, A.; SOUZA, S. N. M. DE; KITAMURA, D. S. Processo de biodigestão anaeróbia em uma granja de suínos. **Ambiência Guarapuava (PR)**, v.10, n.3, p.741-754, set/dez., 2014.

FERREIRA, N. A. de L.; AIRES, K. O.; ALMEIDA, M. V. de A.; MELO, M. C. de; MONTEIRO, V. E. D. Avaliação das concentrações de metano gerado em um biorreator de bancada com base em parâmetros físico-químicos. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.22, n.3, p.473-479, 2017.

FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Removal of Gaseous Pollutants from Effluent Streams. In: **Fundamentals of air pollution engineering**. Prentice – Hall, Inc., New Jersey, p.479- 520, 1988.

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

GLAVAS, S.; TOBY, S. Reaction between Ozone and Hydrogen Sulfide. **The Journal of Physical Chemistry**, v.79, n.8, p.779-782, 1975.

GOMES, C. da C. Biogas as an energy option: an overview. In: WELLINGER, A.; MURPHY, J. P.; BAXTER, D. **The Biogas Handbook. Science, Production and Applications**. Ed: Elsevier, 512p., 2013.

HAN, S. J.; YOO, M.; KIM, D. W.; WEE, J. H. Carbon Dioxide Capture Using Calcium Hydroxide Aqueous Solution as the Absorbent. **Energy Fuels**, v.25, p.3825-3834, 2011.

HANSSON, M.; LAURELL, J.; NORDBERG, Å.; RASMUSON, Å.; LIU, J.; NISTOR, M.; STRÖMBERG, S.; COSTA, J. **In-situ methane enrichment of raw biogas in the anaerobic digestion process**. Avfall Sverige Utveckling – Rapport U2013:08, 87p., Malmö, 2013.

HEIM, C.; GLAS, K. Ozone I: Characteristics/ Generation/Possible Applications. **BrewingScience**, v.64, p.8-12, Janeiro/Fevereiro, 2011.

HOYER, K.; HULTEBERG, C.; SVENSSON, M.; JERNBERG, J.; NORREGARD, O. **Biogas upgrading – Technical Review**, Energiforsk, 73p., 2016.

HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENES, M. L.; COSTA, C. M. M.; SILVA, M. G. C. da. Chemical absorption of H<sub>2</sub>S for biogas purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 21, N<sup>o</sup>. 03, p.415 - 422, 2004.

IGLESIAS S. C. **Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone**. PhD Thesis, Universitat De Barcelona; 2002.

KAPDI, S. S.; VIJAY, V. K.; RAJESH, S. K.; PRASAD, R. Biogás scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. **Renewable Energy**, v.30, p.1195-1202, 2005.

KIM, K.; KIM, D. Y.; LEE, K. R.; HAN, J. Electricity generation from iron EDTA-based liquid redox sulfur recovery process with enhanced stability of EDTA. **Energy Conversion and Management**, v.76, p.342-346, 2013.

KRATZEISEN, M.; STARCEVIC, N.; MARTINOV, M.; MAURER, C.; MULLER, J. Applicability of biogas digestate as solid fuel. **Fuel**, v.89, p.2544-2548, 2010.

KRICH, K.; AUGENSTEIN, D.; BATMALE, J.; BENEMANN, J.; RUTLEDGE, B.; SALOUR, D. **Biomethane from Dairy Waste: A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California**. USDA Rural Development, 282p., July, 2005.

KRONOS. **Hydrogen sulfide elimination from biogas**. Technical Information 5.01, 4p, 2014.

KWAŚNY, J.; BALCERZAK, W. Sorbents Used for Biogas Desulfurization in the Adsorption Process. **Pol. J. Environ. Stud.**, v.25, n.1, p.37-43, 2016.

LASOCKI, J.; KOŁODZIEJCZYK, K.; MATUSZEWSKA, A. Laboratory-Scale Investigation of Biogas Treatment by Removal of Hydrogen Sulphide and Carbon Dioxide. **Pol. J. Environ. Stud.** Vol. 24, N<sup>o</sup>. 3, p.1427-1434, 2015.

LEITE, A. B.; BERTOLI, S. L.; BARROS, A. A. C. Absorção química de dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>). **Eng. Sanit. Ambient.**, v.10, n<sup>o</sup>1, p49-57, 2005.

LENNTECH. **Ozone decomposition**, 2010, 9p. Disponível em: <http://www.lenntech.com/library/ozone/decomposition/ozone-decomposition.htm>  
Acesso em: 01 de setembro de 2016.

MACHADO, N. S.; SILVA, J. N. da; OLIVEIRA, M. V. M. de; COSTA, J. M.; BORGES, A. C. Remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos utilizando óxido de ferro, hidróxido de cálcio e carvão vegetal. **Revista Energia na Agricultura**, v.30, n.4, p.344-365, 2015.

MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M. de; AFONSO, A. D. de L.; RICIERI, R. P. Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO<sub>2</sub> contido no biogás. **Acta Scientiarum. Technology**. Maringá, v.26, n<sup>o</sup>.1, p.11-19, 2004.

MAIA, D. S.; CARDOSO, F. H.; FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Purification of Biogas for Energy Use. **Chemical Engineering Transactions**, v.37, p.643-649, 2014.

MAIA, D. S.; NIKLEVICZ, R. R.; ARIOLI, R.; FRARE, L. M.; ARROYO, P. A.; GIMENES, M. L.; & PEREIRA, N. C. 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.

MAILE, O.I.; MUZENDA, E.; TESFAGIORGIS, H. Chemical Absorption of Carbon Dioxide in Biogas Purification. **Procedia Manufacturing**, v.7, p.639-646, 2016.

MCCLURKIN, J. D.; MAIER, D. E.; ILELEJI, K. E. Half-life time of ozone as a function of air movement and conditions in a sealed container. **Journal of Stored Products Research**, v.55, p.41-47, 2013.

MEL, M.; MUDA, W. N. W.; IHSAN, S. I.; ISMAIL, A. F.; YAACOB, S. Purification of biogas by absorption into calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution. 10p., **Program Pemindahan Ilmu Kedua**, 9-11 September, Hotel Marriott, Putrajaya, Malásia, 2014.

NAS – National Academy of Sciences. **Methane Generation from human, animal, and agricultural wastes**. 131p., Washington, 1977.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de Físico – Química: Uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas**. Editora Artmed, 296p., 2014.

NOCK, W. J.; WALKER, M.; KAPOOR, R.; HEAVEN, S. Modeling the Water Scrubbing Process and Energy Requirements for  $\text{CO}_2$  Capture to Upgrade Biogas to Biomethane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53 p.12783 – 12792, 2014.

NORDBERG, Å.; EDSTRÖM, M.; UUSI-PENTTILÄ, M.; RASMUSON, Å. C. Selective desorption of carbon dioxide from sewage sludge for in-situ methane enrichment: Enrichment experiments in pilot scale. **Biomass and Bioenergy**, v.37, p.196-204, 2012.

OZONETECH. **Odour free biogas facility**. 2p., 2010. Disponível em: <<https://www.ozonetech.com/sites/default/files2/pdf/ozone-generator-for-biogas-facility.pdf>>

PENHA, H. G. V. **Teores e coeficientes de distribuição de elementos – traço em latossolo adubado com dejetos líquidos de suínos**. (Dissertação de Mestrado), Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 101p., Lavras – MG, 2011.

PERSSON, M.; JONSSON, O.; WELLINGER, A. **Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection**. Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas, IEA Bioenergy, 19p. Dezembro, 2006.

PETERSSON, A.; WELLINGER, A. **Biogas upgrading technologies – developments and innovations**. Task 37 – Energy from biogas and landfill gas. IEA Bioenergy. 20p., Outubro, 2009.

PICHÉ, S.; LARACHI, F. Dynamics of pH on the oxidation of HS<sup>-</sup> with iron(III) chelates in anoxic conditions. **Chemical Engineering Science**, v.61, p.7673-7683, 2006.

RAKNESS, K. L. **Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation, and Optimization**. Ed: American Water Works Association, 2011. ISBN: 1613000227, 9781613000229. 303p.

RAMANAN, R.; KANNAN, K.; DESHKAR, A.; YADAV, R.; CHAKRABARTI, T. Enhanced algal CO<sub>2</sub> sequestration through calcite deposition by *Chlorella sp.* and *Spirulina platensis* in a mini-raceway pond. **Bioresource Technology**, v.101, p.2616-2622, 2010.

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. Upgrading landfill gas using a high-pressure water absorption process. **Fuel**, v.115, p.539–543, 2014.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal of water pollution control federation**, v. 58, n.5, p. 406-411, 1986.

RIVA, M.; CAMPESTRINI, M.; TOUBASSY, J.; CLODIC, D.; STRINGARI, P. Solid – Liquid – Vapor Equilibrium Models for Cryogenic Biogas Upgrading. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, p.17506-17514, 2014.

RÖSSERT, M. **Biogasanlagen – Anforderungen zur Luftreinhaltung**. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 95p., Augsburg, 2002.

ROSSOW, S.; DEERBERG, G. GOETZE, T.; KANSWOHL, N.; NELLES, M. Biogas desulfurization with doped activated carbon. **Landtechnik**, v.64, n.3, p.202-205, 2009.

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

SCHIAVON, G. J. **Modelagem, desenvolvimento e análise de um sistema gerador de ozônio, operando em alta frequência com controlador digital de sinais**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química (DEQ), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, 2012.

SERPA, J.; MORBEE, J.; TZIMAS, E. **Technical and Economic Characteristics of a CO<sub>2</sub> Transmission Pipeline Infrastructure**. Ed: Luxembourg, 51p., 2011.

SHAH, D.; NAGARSETH, H. Low Cost Biogas Purification System for Application of Bio CNG As Fuel For Automobile Engines. **International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology**, vol.2, p.308-312, 2015.

SINGH, R.; XIAO, P.; WEBLEY, P. A. Upgrading Biogas at Low Pressure by Vacuum Swing Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.54, p.404-413, 2015.

SILVA, F. P.; BOTTON, J. P.; SOUZA, S. N. M. DE; HACHISUCA, A. M. M. Parâmetros físico-químicos na operação de biodigestores para suinocultura. **Revista Tecnológica**, p,33-41, Maringá, 2015.

SOARES, M. T. S.; GALVANIL, F.; FERNANDES, A. H. B. M.; FERNANDES, F. A.; OLIVIERI, F. L.; LIMA, I. B. T. de; CRISPIM, S. M. A.; FRANCO, E.; RIEGER, K. L. **Caracterização físico-química de efluentes líquidos de granjas suínas tratados em biodigestor**, 5º Simpósio sobre recursos naturais e socioeconômicos do Pantanal, 9 a 12 de novembro – Carumbá – MS, 2010.

STARR, K.; VILLALBA, G.; GABARRELL, X. Upgraded biogas from municipal solid waste for natural gas substitution and CO<sub>2</sub> reduction – A case study of Austria, Italy and Spain. **Waste Management**, v.38, p.105-116, 2015.

SUN, Q.; LI, H.; YAN, J.; LIU, L.; YU, Z.; YU, X. Selection of appropriate biogas upgrading technology – a review of biogas cleaning, upgrading and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.51, p.521-532, 2015.

SUSZEK, F. L.; SAMPAIO, S. C.; GONÇALVES, M. S.; KUMMER, L.; SMANHOTTO, A. **Efeitos do uso de biofertilizante proveniente de suinocultura na lixiviação de atrazina**. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA, 15 a 17 de março, Foz do Iguaçu – PR, 2011.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in a packed column reactor. **Energy**, v.35, p.4531-4535, 2010.

Washington University in St. Louis – WUSTL. **Absorption with chemical reaction**. Engineering School Class Web Sites, 37p., 2009. Disponível em:  
<<http://classes.engineering.wustl.edu/2009/fall/che473/handouts/PackedBed.pdf>>

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v.85, p.849-860, 2010.

YAN, S.; HE, Q.; ZHAO, S.; WANG, Y.; AI, P. Biogas upgrading by CO<sub>2</sub> removal with a highly selective natural amino acid salt in gas-liquid membrane contactor. **Chemical Engineering and Processing**, v.85, p.125-135, 2014.

ZORN, S. **Upgrading of Biogas**. 67p., 2005. Disponível em:  
<<http://www.folkecenter.net/mediafiles/folkecenter/pdf/biogas-upgrading-corrected.pdf>>