

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MATHEUS DAMASIO THRUN**

**DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO ÍON FERRO III ADSORVIDO EM  
RESINA DE TROCA IÔNICA**

**MEDIANEIRA**

**2023**

**MATHEUS DAMASIO THRUN**

**DESULFURIZATION OF BIOGAS USING IRON III ION ADSORBED IN ION  
EXCHANGE RESIN**

**DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO ÍON FERRO III ADSORVIDO EM  
RESINA DE TROCA IÔNICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Ilton José Baraldi

Coorientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Renata Mello Giona

**MEDIANEIRA**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Medianeira



MATHEUS DAMASIO THRUN

**DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO ÍON FERRO III ADSORVIDO EM RESINA DE TROCA IÔNICA**

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

Data de aprovação: 24 de Novembro de 2023

Dr. Ilton Jose Baraldi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Felipe Martins Damaceno, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Dr. Laercio Mantovani Frare, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 24/11/2023.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer o apoio recebido no presente trabalho do corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais (PPGTAMB), em especial a meu orientador Ilton José Baraldi, que esteve sempre presente durante toda minha trajetória no mestrado, e a minha coorientadora Renata Mello Giona, que auxiliou para o desenvolvimento deste trabalho.

Os autores agradecem à CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira, Paraná, Brasil, pelos ensaios realizados.

Os autores agradecem ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LMEV) e o laboratório de difração de raio X da Universidade Federal de Integração Latino-Americana – UNILA.

Gostaria de agradecer a Deus e a minha família, aos meus pais que sempre me motivaram a estudar, Dilson Thrun e Celiana Damasio Thrun, e aos demais familiares. Em especial Michael Alves Oliveira e Joice Juliano que sempre estiveram presente na minha vida.

Aos amigos que fiz nesta Universidade, em especial aos colegas do programa, pelo apoio e amizade, em especial a Izelme Francielle Puerari que me apoiou desde o início, a Rosangela e Mylena pelo auxílio em algumas atividades e pela amizade.

Aos meus amigos Aline Lujan, Carla Satiro, Angelica Alves, Stephany Alves e Henrique Brenner que sempre estiveram me apoiando nos bons momentos e maus momentos, e também aos amigos e colegas que conheci durante a trajetória da vida.

A todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Os combustíveis fósseis enfrentam uma forte crise devido ao crescimento contínuo da população, bem como a diminuição das reservas naturais. Nesse contexto, a produção de energia a partir do biogás gerado por digestão anaeróbia de diferentes tipos de resíduos, apresenta-se como uma excelente alternativa. Entretanto, na composição do biogás são encontradas pequenas frações de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que causam danos aos geradores, corrosão nas instalações e a emissão de óxidos de enxofre na atmosfera. Para evitar esses danos, se recomenda realizar a purificação do biogás. A partir disso, foram realizados estudos em um sistema de purificação, em escala de bancada, para a redução da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  presente no biogás, onde a sua reação com íons de ferro III ( $\text{Fe}^{3+}$ ), produz íons de ferro II ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ). Posteriormente o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado em  $\text{Fe}^{3+}$  pela oxidação com oxigênio presente no ar atmosférico. Para realizar a adsorção do  $\text{Fe}^{3+}$  foi adotada a resina de troca iônica (RTI) Dowex® Marathon™ C hydrogen form. A preparação de  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI ocorreu ao colocar RTI em contato com uma solução contendo Cloreto de Ferro III hexahidratado. Para os ensaios de dessulfurização, foi preparada uma solução de sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) e mantida dentro de frascos com 1,5 g da resina de  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI. Após verificar que o sistema  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI perdeu eficiência, se faz necessário a regeneração com oxigênio e repetir as etapas cinco vezes, de modo a verificar a repetibilidade e a manutenção de eficiência do sistema. Com isso foi possível verificar a concentração de  $\text{S}^{2-}$  no qual observou-se uma remoção superior à 72% em todos os testes realizados, monitorou-se a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  na solução de saída, no qual resultou em uma adsorção de 89,5% indicando que o  $\text{Fe}^{3+}$  se manteve ligado na RTI e verificou-se também que a RTI tem a capacidade de remover íons de  $\text{S}^{2-}$  e possivelmente converter  $\text{S}^{2-}$  em  $\text{S}^0$  como verificado em análises de espectroscopia de raio X acoplada a microscópio eletrônico de varredura (EDS-MEV). Com isso o sistema  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI tem a possibilidade tratar soluções aquosas contendo  $\text{H}_2\text{S}$  absorvido.

Palavras-chave: tratamento de gases; adsorção; sistema de purificação; Sulfeto de Hidrogênio.

## ABSTRACT

Fossil fuels face a severe crisis due to continued population growth as well as dwindling natural reserves. In this context, the production of energy from biogas generated by anaerobic digestion of different types of waste presents itself as an excellent alternative. However, small fractions of hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) are found in the composition of biogas, which cause damage to generators, corrosion in installations and the emission of sulfur oxides into the atmosphere. To avoid this damage, it is recommended to purify the biogas. From this, studies were carried out in a bench-scale purification system to reduce the concentration of  $\text{H}_2\text{S}$  present in biogas, where its reaction with iron III ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ) produces iron II ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ) and elemental sulfur ( $\text{S}^0$ ). Subsequently,  $\text{Fe}^{2+}$  is oxidized into  $\text{Fe}^{3+}$  by oxidation with oxygen present in atmospheric air. To carry out the adsorption of  $\text{Fe}^{3+}$ , the ion exchange resin (IER) Dowex® Marathon™ C hydrogen form was adopted. The preparation of  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI occurred by placing IER in contact with a solution containing Iron III Chloride hexahydrate. For the desulfurization tests, a sulfide ( $\text{S}^{2-}$ ) solution was prepared and kept inside a bottle with 1.5 g of the  $\text{Fe}^{3+}$ /IER resin. After verifying that the  $\text{Fe}^{3+}$ /IER system has lost efficiency, it is necessary to regenerate with oxygen and repeat the steps five times, in order to verify the repeatability and maintenance of system efficiency. With this it was possible to verify the concentration of  $\text{S}^{2-}$  in which a removal greater than 72% was observed in all tests carried out, the concentration of  $\text{Fe}^{3+}$  in the output solution was monitored, which resulted in an adsorption of 89.5% indicating that  $\text{Fe}^{3+}$  remained bound in IER and it was also verified that IER has the ability to remove  $\text{S}^{2-}$  ions and possibly convert  $\text{S}^{2-}$  into  $\text{S}^0$  as verified in X-ray spectroscopy analyzes coupled to an electron microscope scanning (EDS-SEM). Therefore, the  $\text{Fe}^{3+}$ /IER system is able to treat aqueous solutions containing absorbed  $\text{H}_2\text{S}$ .

Keywords: gas treatment; adsorption; purification system; Hydrogen Sulfide.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Digestão Anaeróbia .....	17
Figura 2: Quelado Fe-EDTA .....	20
Figura 3: Isotermas de adsorção.....	22
Figura 4: Leito fixo para adsorção do $Fe^{3+}$ em RTI.....	16
Figura 5: Frascos de $Fe^{3+}$ /RTI com $S^{2-}$ .....	18
Figura 6: Regeneração de $Fe^{3+}$ /RTI com oxigênio .....	19
Figura 7: Esquema com as etapas do processo.....	19
Figura 8: Leito fixo para introdução de $S^{2-}$ na RTI.....	21
Figura 9: Interação das variáveis superfície de resposta A) e curvas de contorno B) em função da concentração de entrada e do tempo na eficiência de remoção de $S^{2-}$ .....	34
Figura 10: A) RTI com NaCl B) RTI com $Fe^{3+}$ C) RTI após solução de $S^{2-}$ .....	35
Figura 11: Interação RTI com NaCl verificado por MEV.....	36
Figura 12: Interação de RTI com $Fe^{3+}$ verificado por MEV .....	36
Figura 13: Interação de RTI com $S^{2-}$ verificado por MEV .....	37
Figura 14: Mapeamento químico obtido por EDS de RTI com Na.....	38
Figura 15: Mapeamento químico obtido por EDS de RTI com $Fe^{3+}$ .....	39
Figura 16: Mapeamento químico obtido por EDS de RTI com $S^{2-}$ .....	39
Gráfico 1 - Composição da solução de $H_2S$ em função do pH. ....	18
Gráfico 2 - Cinética de adsorção de $S^{2-}$ em RTI .....	29
Gráfico 3 - Difratoograma de sólido obtido de evaporação da solução de Sulfeto tradada .....	30
Gráfico 4 - Pareto .....	32
Gráfico 5 - A) RTI com NaCl B) RTI com $Fe^{3+}$ C) RTI após solução de $S^{2-}$ .....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Técnicas de purificação para remoção de componentes indesejados do biogás.....	19
Tabela 2: Propriedades Físicas e Químicas Típicas / Condições operacionais sugeridas.....	25
Tabela 3: Volumes dos reagentes utilizados para a construção da curva analítica de $Fe^{3+}$ .....	14
Tabela 4: Volumes dos reagentes utilizados para a construção da curva analítica de $S^{2-}$ .....	15
Tabela 5: Níveis codificados e reais das variáveis independentes .....	22
Tabela 6: Quadro de ensaios do planejamento composto central rotacional ...	23
Tabela 7: Quantificação da concentração de íons de $Fe^{3+}$ em RTI .....	24
Tabela 8: Capacidade de adsorção de $S^{2-}$ .....	25
Tabela 9: Capacidade de adsorção de $S^{2-}$ .....	26
Tabela 10: Dados experimentais DCCR.....	31
Tabela 11: Variáveis independentes da regressão.....	31
Tabela 12: ANOVA para a resposta eficiência de remoção de $S^{2-}$ .....	33
Tabela 13: Resultado das análises por EDS da interação da RTI com NaCl, $Fe^{3+}$ e $S^{2-}$ .....	37



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>15</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1 Biogás</b> .....	<b>16</b>
<b>3.2 Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S)</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3 Tecnologias para purificar biogás</b> .....	<b>19</b>
3.3.1 Absorção química em solução contendo ferro.....	19
<b>3.4 Adsorção</b> .....	<b>21</b>
3.4.1 Isotermas de adsorção.....	21
3.4.2 Isotermas de Langmuir.....	22
3.4.3 Isoterma de Freundlich.....	23
<b>3.5 Troca iônica</b> .....	<b>24</b>
<b>3.6 Tipos de resina</b> .....	<b>24</b>
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>13</b>
<b>4.1 Métodos analíticos</b> .....	<b>13</b>
4.1.1 Quantificação de Fe <sup>3+</sup> em solução aquosa.....	13
4.1.2 Quantificação de S <sup>2-</sup> em solução aquosa.....	14
<b>4.1.3 Análise da interação RTI com S<sup>2-</sup></b> .....	<b>15</b>
<b>4.2 Adsorção do Fe<sup>3+</sup> em RTI</b> .....	<b>15</b>
<b>4.3 Reação do Fe<sup>3+</sup>/RTI com sulfeto</b> .....	<b>17</b>
4.3.1 Reação do Fe <sup>3+</sup> /RTI com S <sup>2-</sup> .....	17
4.3.2 Reação do Fe <sup>3+</sup> /RTI com H <sub>2</sub> S (Biogás).....	18
<b>4.4 Regeneração de Fe<sup>2+</sup>/RTI em batelada</b> .....	<b>18</b>
<b>4.5 Estabilidade do sistema</b> .....	<b>20</b>
<b>4.6 Estudo de remoção de S<sup>2-</sup> de forma qualitativa em leito fixo</b> .....	<b>20</b>
<b>4.7 Cinética de remoção de S<sup>2-</sup></b> .....	<b>21</b>
<b>4.8 Delineamento composto central rotacional (DCCR)</b> .....	<b>22</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>24</b>
<b>5.1 Adsorção de Fe<sup>3+</sup> na RTI Dowex®</b> .....	<b>24</b>
<b>5.2 Quantificação de S<sup>2-</sup> em solução aquosa</b> .....	<b>24</b>
<b>5.3 Quantificação de H<sub>2</sub>S (Biogás) em solução aquosa</b> .....	<b>26</b>

<b>5.4 Regeneração da RTI no leito fixo .....</b>	<b>27</b>
<b>5.5 Cinética Remoção de S<sup>2-</sup> .....</b>	<b>28</b>
<b>5.6 Planejamento experimental (DCCR).....</b>	<b>30</b>
<b>5.7 Análise da interação da RTI .....</b>	<b>34</b>
<b>5.7.1 Micro análises por MEV e EDS .....</b>	<b>35</b>
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>42</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos principais marcos históricos da humanidade foi o processo de manipulação das fontes de energia, compreendendo desde a utilização do fogo para o auxílio das atividades diárias, até a utilização do carvão e do petróleo, fundamentais no processo de industrialização da sociedade e desenvolvimento socioeconômico.

A matriz energética mundial tem na sua fonte primária os combustíveis fósseis, que atualmente, enfrentam uma forte pressão, devido ao crescimento contínuo da população, o qual gera aumento na demanda e no preço bem como a diminuição das reservas naturais.

Além do aumento da demanda por energia, o que gera incertezas para o futuro energético mundial, os combustíveis fósseis são uma fonte de energia não renovável, que causam impactos ao meio ambiente, pois possuem um alto potencial de poluição devido às emissões de gases do efeito estufa.

Diante dessa problemática, há uma preocupação ambiental crescente ao longo dos anos, levando a humanidade a buscar, fontes alternativas de energia, além da proposição de ações de conscientização, quanto ao uso racional dos recursos e a redução dos impactos ambientais. Por isso a busca e exploração de energias obtidas em fontes primárias renováveis está em ascensão no cenário global contemporâneo.

Existem diversas formas de obtenção de energias renováveis, dentre elas pode-se citar a conversão da biomassa de resíduos de origem animal e vegetal em biogás (fonte de energia). Esse processo ocorre por meio da digestão anaeróbia dos resíduos para a produção de um biocombustível denominado biogás.

O biogás, por conter o metano ( $\text{CH}_4$ ) na sua composição, serve como combustível de ignição em motores a combustão. Porém, outros gases indesejados como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) também são gerados no processo de produção.

O  $\text{H}_2\text{S}$  gerado na produção de biogás, é considerado o maior causador de impactos negativos, porque, além de ser tóxico aos seres humanos, é altamente corrosivo, causa problemas em motores geradores, danifica equipamentos e pode gerar vazamento em tubulações. Por esse motivo, é necessário um processo de purificação que reduza a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  para a utilização do biogás como um biocombustível.

Uma das alternativas para se remover  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás, é absorvê-lo em solução aquosa, e em seguida, é a sua reação com íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em solução aquosa, produzindo íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ). Posteriormente, é possível retornar o  $\text{Fe}^{2+}$  para a forma  $\text{Fe}^{3+}$  pela oxidação com oxigênio atmosférico.

Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema para remover  $\text{H}_2\text{S}$  de solução aquosa, utilizando íons de  $\text{Fe}^{3+}$  adsorvido em resina catiônica.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver um sistema para remover  $\text{H}_2\text{S}$  de solução aquosa proveniente da absorção de biogás, utilizando  $\text{Fe}^{3+}$  adsorvido em resina catiônica. Seguido de regeneração do sistema com ar atmosférico (oxigênio) para uso contínuo do sistema, na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  de biogás.

### 2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um sistema de purificação para a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  de biogás, que possa ser aplicado em escala laboratorial;
- Adsorver  $\text{Fe}^{3+}$  em resina de troca catiônica, determinando a adsorção específica;
- Verificar a capacidade da resina de troca catiônica contendo  $\text{Fe}^{3+}$  em converter sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) em enxofre elementar ( $\text{S}^0$ );
- Regenerar a resina de troca catiônica contendo  $\text{Fe}^{2+}$  com fluxo de ar atmosférico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biogás

Embora tenham sido provados os efeitos negativos dos combustíveis fósseis sobre o meio ambiente, como as emissões de gases que ocasionam as mudanças climáticas, os combustíveis fósseis ainda são a principal fonte de energia do mundo. Nos próximos 20 anos, as emissões de dióxido de carbono poderão dobrar, o que provocará, um impacto irreversível sobre o clima (MALODE *et al.*, 2021; SUBRAMANIAM; MASRON, 2021).

Para diminuir a dependência da energia proveniente de combustíveis fósseis, o metano do biogás pode ser usado para produzir calor e eletricidade (WALL; DUMONT; MURPHY, 2018).

Devido ao aumento do consumo de energia elétrica, em todos os setores da economia, a bioeletricidade tem potencial para atuar na função de complemento para as hidrelétricas e na redução do uso da geração de energia fóssil (WATANABE *et al.*, 2020).

A Biomassa, é qualquer matéria-prima proveniente de organismos vivos, incluindo, gramíneas, plantas, resíduos agrícolas, florestais, urbanos e industriais, sendo rica em carbono, podendo ter a finalidade de produção de energia. A decomposição, ocorre por processos biológicos de degradação, em substâncias químicas mediante à atividade de fungos, bactérias e demais microrganismos, o que facilita a produção de energia (RODIONOVA *et al.*, 2017).

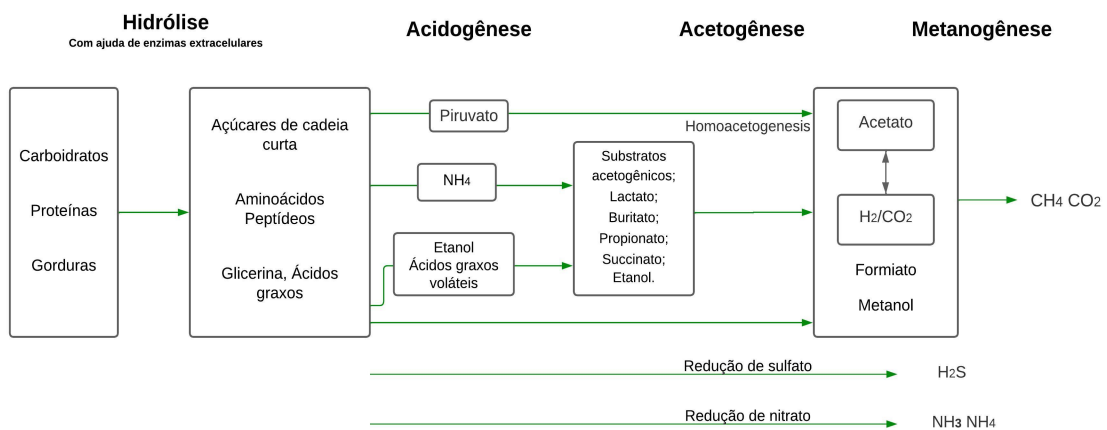
Atualmente, o substrato utilizado para a produção de biogás, não precisa ser necessariamente dejetos animais, diversas outras substâncias são utilizadas para a produção de biogás, como palha de trigo e milho, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos de alimentos, lodo de esgoto, resíduos municipais selecionados e efluentes com alto teor orgânico (MORAGA; MULDER; PEREY, 2019)

A digestão anaeróbia da matéria orgânica, é um processo de quatro estágios: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Esses processos, abrangem várias reações bioquímicas, com diversos microrganismos e processos biológicos que acontecem simultaneamente (KASINATH *et al.*, 2021).

O primeiro estágio da digestão anaeróbia, é chamado hidrólise, onde as bactérias fermentativas degradam matéria orgânica complexa, como carboidratos

proteínas e lipídios, em moléculas menores, como monossacarídeos, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa. Posteriormente, na acidogênese, ocorre uma quebra constante da matéria orgânica, formando ácidos graxos voláteis com consequente diminuição do pH. Durante a acetogênese, os compostos formados na etapa anterior são fermentados originando gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Por fim, no estágio conhecido por metanogênese, os microrganismos metanógenos, usam o excedente da acetogênese como substrato para produzir metano ( $\text{CH}_4$ ) conforme ilustrado na Figura 1 (KASINATH *et al.*, 2021).

**Figura 1: Digestão Anaeróbia**



**Fonte: Adaptado** (PIGOSSO *et al.*, 2022)

Quando não há presença de oxigênio, o  $\text{H}_2\text{S}$  é formado, devido a redução do sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), que atua como um receptor de elétrons, enquanto os compostos orgânicos são degradados biologicamente. O mecanismo principal, para a produção de  $\text{H}_2\text{S}$  é a redução de compostos que contêm enxofre (S), principalmente proteínas e  $\text{SO}_4^{2-}$  contidos na matéria orgânica por microrganismos redutores de sulfato (KHOSHNEVISAN *et al.*, 2017).

O biogás gerado é formado por uma mistura de gases composta, principalmente, de metano (50% - 75%) e dióxido de carbono (25% - 50%) e, dependendo do substrato sendo digerido, pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio (<0,8%) e amônia (<1%) (HEROUT *et al.*, 2011; KASINATH *et al.*, 2021).

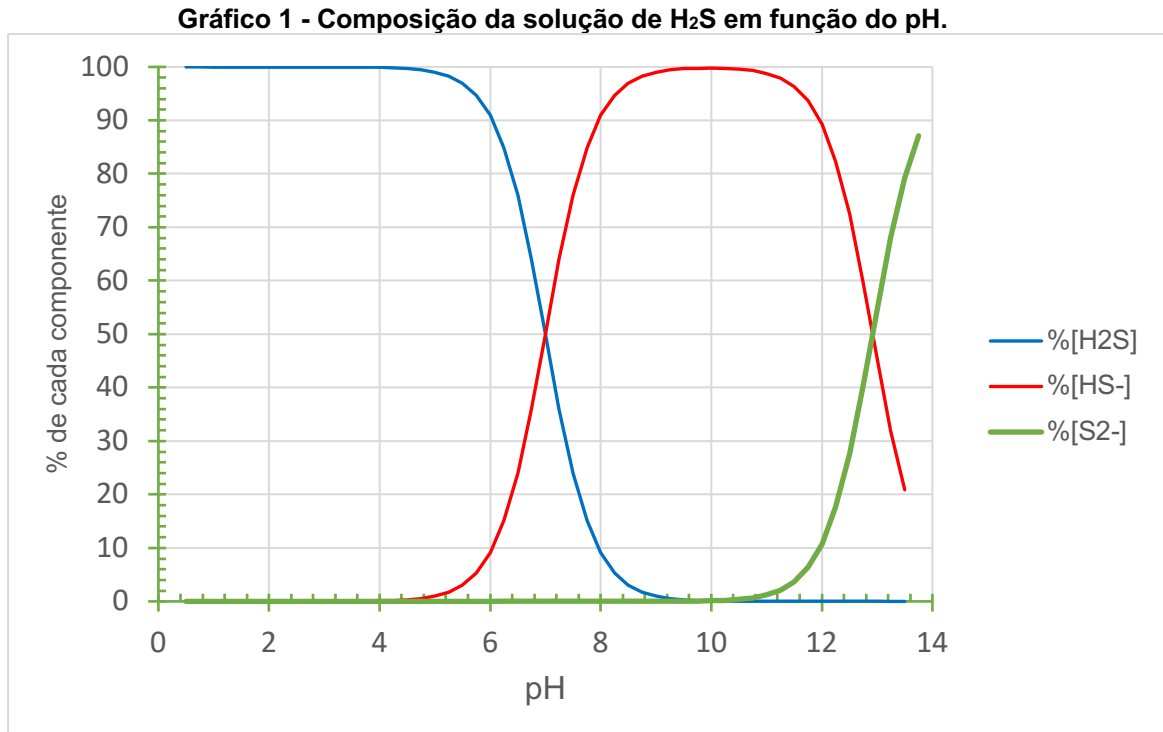
### 3.2 Sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ )

O sulfeto de hidrogênio, pode ser facilmente encontrado no biogás, devido a matéria orgânica rica em proteínas, que forma o biogás. A concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás, tem a possibilidade de variar de 100 a 10.000 ppm dependendo da matéria-prima utilizada (KHOSHNEVISAN *et al.*, 2017).

A alta concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  reduz a qualidade do biogás, pois esse gás causa corrosão do concreto e do aço, componente essencial para o funcionamento das unidades de geração, além de poluição por odores. É uma substância tóxica para o homem e gera emissão de dióxido de enxofre durante a combustão. Além disso, o sulfeto em concentrações acima de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , pode inibir do processo de digestão anaeróbia (KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Em termos operacionais dos sistemas de produção, a corrosividade do  $\text{H}_2\text{S}$  para tubos, bombas e motores também é a justificativa para sua remoção antes de qualquer utilização (AWE *et al.*, 2017).

O processo de absorção de  $\text{H}_2\text{S}$  em solução aquosa, gera a dissociação de  $\text{H}_2\text{S}$  em  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  de acordo com a variação do pH na solução conforme o Gráfico 1.



Fonte: Adaptado RINTALA; PUHAKKA, (1994)

Assim que o  $\text{H}_2\text{S}$  presente no biogás é absorvido em solução de água pura com pH 7,0; verificamos que 50% está na forma de  $\text{H}_2\text{S}$  e 50% na forma de  $\text{HS}^-$ , ao



ser absorvido em uma solução alcalina com pH maior que 10 a forma  $\text{H}_2\text{S}$  tende a zero, sendo apenas verificado na solução  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ .

### 3.3 Tecnologias para purificar biogás

Existem diferentes processos e técnicas que promovem a purificação do biogás, para eliminação de água, do  $\text{H}_2\text{S}$  e do  $\text{CO}_2$ . Por meio da Tabela 1, é possível visualizar diversos métodos de purificação destinados à remoção desses componentes (NAJA *et al.*, 2011).

**Tabela 1: Técnicas de purificação para remoção de componentes indesejados do biogás.**

Contaminante	Técnica
Água	Secagem; Condensação; Adsorção em sílica, carvão ativado e peneira molecular; Absorção química, em soluções de glicol e sais higroscópicos;
$\text{H}_2\text{S}$	Oxidação biológica aeróbia – precipitação Adição de $\text{FeCl}_3$ ao biodigestor; Adsorção utilizando $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Adsorção em carvão ativado; Absorção química em solução de $\text{NaOH}$ ; <b>Absorção química em solução contendo Ferro;</b> Filtros biológicos; Separação por membranas; Peneiras moleculares;
$\text{CO}_2$	Adsorção por mudança de pressão (PSA); Técnicas baseadas em absorção física; Absorção química; Separação por membranas; Adição de propano; Membranas permeáveis e Criogenização;

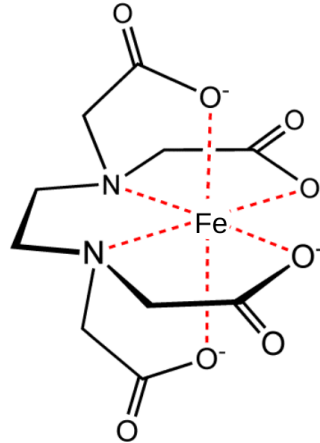
**Fonte: Adaptado Naja *et al.*, (2011)**

A técnica de absorção, para remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser realizada física ou quimicamente. A absorção química tem maior eficiência, taxa de reação e maior remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  em comparação com a absorção física que utiliza a lavagem com água (ZULKEFLI *et al.*, 2016).

#### 3.3.1 Absorção química em solução contendo ferro

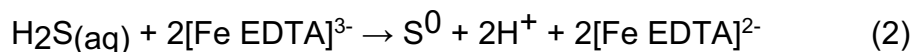
No processo de absorção química é realizada a separação de H<sub>2</sub>S usando fluxos de gás em contato com íons metálicos quelados. Quelados são compostos que podem fornecer a cátions metálicos, mais de um par de elétrons para formar ligações metal-ligante, como o ferro quelado em ácido etilenodiamino tetra-acético (Fe/EDTA) que está representado na Figura 2 (KOHL; NIELSEN, 1976).

Figura 2: Quelado Fe-EDTA

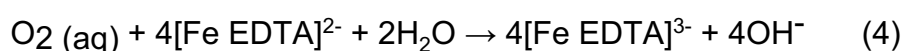


Fonte: adaptado BURYAN, (2016)

A absorção de sulfeto de hidrogênio é representada pelas Equações 1 e 2, onde o H<sub>2</sub>S pode ser removido de correntes gasosas pelo contato com soluções aquosas de quelato de ferro [Fe EDTA] (WUBS; BEENACKERS, 1993).

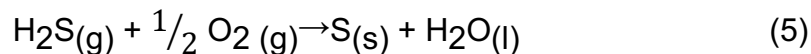


Na Equação 2, o ferro Fe<sup>3+</sup> é reduzido a Fe<sup>2+</sup> no quelado [Fe EDTA]<sup>2-</sup> e se torna inativo para a interação com o gás sulfídrico. Assim, há necessidade de regeneração do [Fe EDTA]<sup>2-</sup> para a forma férrica [Fe EDTA]<sup>3-</sup> pela oxidação com o oxigênio, de acordo com as Equações 3 e 4.



O enxofre elementar produzido é facilmente recuperado, pode ser vendido e tem menor potencial poluente. Além de operar em temperatura ambiente e possuir uma alta e eficiente remoção de sulfeto de hidrogênio (FRARE; GIMENES; PEREIRA, 2009).

A reação global que descreve o processo de purificação pode ser demonstrada pela Equação 5.



### 3.4 Adsorção

A adsorção é um processo que permite a transferência de massa de certas substâncias presentes em um líquido ou gás para a superfície de um sólido, de modo que os componentes contidos nesses fluidos possam ser separados. Os componentes adsorvidos (adsorvatos) ficam concentrados na superfície, portanto, quanto maior a área de contato, mais favorável é a adsorção. Assim, o adsorvente costuma ser sólidos porosos com elevada área superficial (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

A isoterma de adsorção, descreve a relação entre a concentração de equilíbrio do adsorvato, na solução e a quantidade adsorvidas na superfície do adsorvente. Quando a fase contendo o adsorvato, está em contato com o adsorvente, por um longo período, atinge-se o equilíbrio de adsorção, sendo a concentração do adsorvato praticamente constante (RAMADOSS; SUBRAMANIAM, 2017).

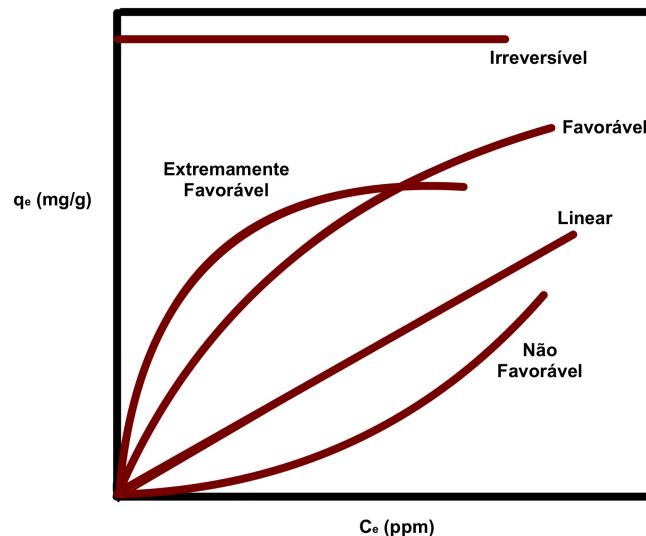
Comumente se expressa o equilíbrio de adsorção em uma dada temperatura por modelos matemáticos com a intenção de compreender os mecanismos envolvidos na separação. Os modelos comumente empregados pela facilidade de ajuste e robustez, são os de Langmuir e Freundlich. O modelo da isoterma de Langmuir, assume que uma única camada é adsorvida em uma superfície, envolvendo um número limitado de sítios de adsorção, com um método de adsorção uniforme, e não há migração do adsorvato no plano da superfície (RAMADOSS; SUBRAMANIAM, 2017).

#### 3.4.1 Isotermas de adsorção

Por meio de isotermas é possível compreender como o adsorvente age em relação ao soluto, e medir a quantidade máxima do contaminante que o ser adsorvido pelo adsorvente (MCCABE, WARREN L.; SMITH, 2005).

Na Figura 3, estão representadas, as curvas das isotermas de acordo com a espontaneidade da adsorção.

**Figura 3: Isotermas de adsorção.**



**Fonte: Adaptado MCCABE; SMITH; HARRIOTT, (2005)**

As isotermas podem ser classificadas conforme a interação entre o adsorvente e o adsorvato. As isotermas lineares, indicam que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. Já as isotermas desfavoráveis são muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida. Em contra partida as isotermas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido (MCCABE, WARREN L.; SMITH, 2005).

#### 3.4.2 Isotermas de Langmuir

O modelo mostra, que a taxa de adsorção, é equivalente à fração da superfície adsorvente aberta e a dessorção é proporcional à proporção da superfície adsorvente coberta (LANGMUIR, 1917; LANGMUIR, 1918). O modelo é dado na Equação 6:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \quad (6)$$

Na qual  $q_{max}$  é o número de sítios disponíveis no sólido ou capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{eq}$  é calculada pelo balanço de massa e  $C_{eq}$  é as concentrações de iniciais.

Na isoterma de Langmuir, se faz possível encontrar  $b_L$ , que é a constante de Langmuir, relacionada à capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ), e está relacionada à mudança de área adequada e à porosidade do adsorvente. As propriedades das isotermas de Langmuir, podem ser descritas por uma dimensão menos constante, denominada fator de separação de Langmuir  $R_L$ , que é calculado como na Equação 7:

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L q_{max}} \quad (7)$$

O fator de separação de Langmuir  $R_L$ , indica que, a adsorção é desfavorável quando  $R_L > 1$ , linear quando  $R_L = 1$ , favorável quando  $0 < R_L < 1$  e irreversível quando  $R_L = 0$ .

### 3.4.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é aplicável a processos de adsorção que ocorrem em superfícies heterogêneas. A isoterma define a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial dos sítios ativos e sua energia (RAMADOSS; SUBRAMANIAM, 2017).

As isotermas de Freundlich não prevêem a saturação do adsorvente, porém é utilizado para caracterizar os diferentes tipos de sítios presentes na superfície do material, o modelo pode ser descrito pela Equação 8 (RAMADOSS; SUBRAMANIAM, 2017).

$$q_e = K' C_e^{1/n} \quad (8)$$

No qual o parâmetro  $K'$  está relacionado com a capacidade de adsorção e  $n$  com a heterogeneidade dos sítios do sólido.

### 3.5 Troca iônica

O processo de troca iônica, acontece quando íons que tem a capacidade de se mover na fase líquida, são trocados por íons de grupos funcionais, eletrostaticamente ligados a uma matriz sólida. Quando esses grupos estão carregados positivamente, a troca envolverá ânions e no caso de estarem carregados negativamente envolverá cátions (COBZARU; INGLEZAKIS, 2015).

Observa-se que a troca iônica pode ser considerada um processo químico reversível onde acontece a redistribuição de íons entre as duas fases. Somente quando a troca iônica é seguida por uma reação de neutralização (como em uma resina quelante), ela formará ligações entre os íons que chegam e a matriz sólida (COBZARU; INGLEZAKIS, 2015).

Em aplicações práticas, a adsorção e a troca iônica podem ser combinadas para um tratamento unificado. A semelhança entre os processos de troca iônica e adsorção é que a transferência de massa do fluido para o sólido é o denominador comum dos dois processos (COBZARU; INGLEZAKIS, 2015).

### 3.6 Tipos de resina

Diferentes resinas de troca iônica podem ser produzidas de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca e características físico-químicas. Resinas a base de poliestireno tem maior utilização, pois o polímero possui uma estrutura linear na presença de divinil-benzeno. Ainda é possível, classificar as resinas em base forte I e II. As resinas tipo I são pertencentes ao grupo de benzil-trimetil-amônio, já as do tipo II pertencem ao grupo de benzil-dimetil-etanol-amônio. Desse modo, as resinas do tipo I são utilizadas para a remoção total de ânions incluindo ácido fraco, já as resinas do tipo II são capazes de remover todos os ânions por serem menos básicas (HABESHI, 1993).

A resina de troca iônica (RTI) Dowex® Marathon™ C hydrogen form foi usada para remover ferro e manganês de águas subterrâneas, onde a resina Dowex demonstrou um desempenho superior na remoção de ferro comparado as outras

resinas testadas como as resinas SSTC60; Lewatit TP 207 e o Carvão de ossos Bonechar. A regeneração da resina foi efetuada com solução de NaCl e HCl (PIAIA, 2021).

No estudo, foram pré selecionadas resinas de troca iônica, com adição de 1,1 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> com vazão de 0,60 mL min<sup>-1</sup> em leito fixo contendo 8,0 g de cada resina até atingir o limite máximo de operação para o ferro proposto pela legislação (0,3 mg L<sup>-1</sup>), com a Lewatit foi possível trabalhar 54,0 horas totalizando tratamento de 1,94 L de água subterrânea contaminada, com a Dowex foi possível trabalhar por 150,0 horas até atingir 0,3 mg L<sup>-1</sup> de ferro, totalizando 6,48 L tratados. E finalmente efetuou-se o experimento com a resina SSTC60, porém neste caso a concentração de ferro na saída do leito foi sempre superior a 0,3 mg L, não sendo recomendado a utilização deste material para remover ferro de água subterrânea. O carvão de osso (Bonechar) também foi descartado pois causou entupimentos quando utilizado em leito fixo (PIAIA, 2021).

**Tabela 2: Propriedades Físicas e Químicas Típicas / Condições operacionais sugeridas**

Forma física	Esferas translúcidas âmbaras		
Matriz	Estireno-DVB, gel		
Grupo funcional	Ácido sulfônico		
Temperatura máxima de operação	120°C (250°F)		
Faixa de pH	0 - 14		
Profundidade do leito, mín.	800mm (2,5 ft)		
Regenerante	1–8% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 4–8% de HCl ou 8–12% de NaCl		
<b>Forma iônica conforme enviada</b>		<b>Na<sup>+</sup> form</b>	<b>H<sup>+</sup> form</b>
Capacidade total de volume, mín.	eq/L	2,0	1,8
	kgr/ft <sup>3</sup> como CaCO <sub>3</sub>	43,7	39,3
Capacidade de retenção de umidade	%	42–48	50–56
Tamanho das partículas			
Coefficiente de uniformidade, máx.		1.1	1.1
Diâmetro médio harmônico	mm	585 ± 50	600 ± 50
Grânulos inteiros não rachados	%	95–100	95–100
Inchaço total (Na <sup>+</sup> → H <sup>+</sup> )	%	8	8
Densidade de partículas	g/mL	1,28	1,20

Fonte: autoria própria (2023)

A RTI Dowex® Marathon™ C hydrogen form (distribuída pela Sigma-Aldrich®) é uma resina de troca catiônica de alta capacidade com partículas uniformes, ideal para amaciamento e desmineralização em aplicações industriais e residenciais. Essa resina oferece uma cinética mais rápida em comparação com resinas convencionais,

resultando em maior eficiência de regeneração, capacidade operacional aumentada, menor uso de regenerante e redução de água residual (COMPANY, 2009).

As condições de operação da Dowex® Marathon™ C hidrogen form sugeridas pela fabricante Sigma-Aldrich® podem ser verificadas na Tabela 2.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios experimentais foram divididos em 4 etapas principais:

- I. Preparo da RTI contendo  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- II. Preparo de soluções contendo sulfeto ( $\text{S}^{2-}$  ou  $\text{H}_2\text{S}$  Biogás);
- III. Realização de ensaios de dessulfurização de água através da reação de  $\text{Fe}^{3+}$ / RTI com as soluções de  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{S}$  preparadas;
- IV. Realização de ensaios de regeneração da RTI utilizadas para purificação de biogás.

O preparo de soluções, as análises e a regeneração das soluções foram realizadas nos laboratórios da UTFPR - Campus Medianeira. A água saturada com biogás contendo  $\text{H}_2\text{S}$  foi obtida em uma propriedade rural no oeste do Paraná, a qual dispõe de um biodigestor para o tratamento de dejetos suínos.

As análises espectrofotométricas foram realizadas na Central Analítica Multiusuário (CEANMED) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira. As análises de EDS-MEV foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LMEV) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA e análises de DRX no laboratório de difração de raio X da Universidade Federal de Integração Latino-Americana – UNILA.

### 4.1 Métodos analíticos

Durante os ensaios realizados foram utilizados métodos analíticos para quantificar e monitorar o  $\text{Fe}^{3+}$  na solução e quantificar o  $\text{S}^{2-}$  e o  $\text{H}_2\text{S}$  nas entradas e saídas do processo, para isso utilizou-se método espectrofotométrico na região UV-Vis.

#### 4.1.1 Quantificação de $\text{Fe}^{3+}$ em solução aquosa

De acordo com a metodologia de Mendham, *et al.* (2002), para determinação de íons metálicos, utiliza-se o método espectrofotométrico, devido ao custo relativamente baixo, para determinação de  $\text{Fe}^{3+}$ . O objetivo desse método foi monitorar a concentração de ferro na solução de saída, para verificar se o ferro se mantém ligado na RTI.

Para a determinação do teor de  $\text{Fe}^{3+}$  utilizou-se a reação de complexação do íon ferro com o agente complexante tiocianato, pois o íon tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) em meio ácido, produz uma coloração avermelhada em presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , alterando sua intensidade de acordo com a concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$ . A formação do complexo pode ser verificada com espectrofotômetro.

Foi construída uma curva analítica na faixa de 0,33 a 16,67  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ . Conforme descritos na Tabela 3, foram adicionados volumes para cada ponto da curva, correspondentes à uma solução padrão de  $\text{Fe}^{3+}$  100,0  $\text{mg L}^{-1}$ , HCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$  e solução de Tiocianato de Potássio (KSCN) 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , totalizando para todas as amostras o volume final de 3,0 mL em cada ponto da curva. Para realização das medidas no espectrofotômetro, utilizou-se o comprimento de onda a 510 nm.

**Tabela 3: Volumes dos reagentes utilizados para a construção da curva analítica de  $\text{Fe}^{3+}$**

Amostra	Sol. padrão de $\text{Fe}^{3+}$			
	(mL)	HCl 0,1 M (mL)	KSCN 0,1 M (mL)	$[\text{Fe}^{3+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Branco	0,0	2,0	1,0	0,00
1	0,1	1,9	1,0	3,33
2	0,2	1,8	1,0	6,67
3	0,3	1,7	1,0	10,00
4	0,4	1,6	1,0	13,34
5	0,5	1,5	1,0	16,67

Fonte: autoria própria (2023)

#### 4.1.2 Quantificação de $\text{S}^{2-}$ em solução aquosa

Para construir a curva de calibração, ou de amostra para quantificar a quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  existente, utilizou-se método espectrofotométrico.

Foi construída uma curva analítica conforme a Tabela 4, onde adicionou-se 2,5 mL de solução de 1,2-naftoquinona-4-sulfonato de sódio (NQS) (Sigma Aldrich) 0,015  $\text{mol L}^{-1}$ , em 0,5 mL de HCl 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  e uma faixa de 0,2 a 2,0 mL de soluções padrão de  $\text{S}^{2-}$  produzido pela dissolução de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  PA (Sigma Aldrich). A medida de absorvância foi medida no comprimento de onda de 301 nm (SHARIATI-RAD; IRANDOUST; JALILVAND, 2016).

Para preparar a solução estoque de  $\text{S}^{2-}$ , como o  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  é sólido, primeiramente foi utilizado a concentração de 400  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{S}^{2-}$  para facilitar a pesagem, no qual foram pesados 0,3g de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dissolveu em 100 mL de água

ultrapura. Para obter a concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> de S<sup>2-</sup> a solução estoque (400 mg L<sup>-1</sup>) foi diluída 16 vezes.

**Tabela 4: Volumes dos reagentes utilizados para a construção da curva analítica de S<sup>2-</sup>**

Amostras	NQS (mL)	HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> (mL)	Sol. padrão de S <sup>2-</sup> (mL)	Água UP (mL)	[S <sup>2-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )
B	2,5	0,5	0,0	2,0	0,00
1	2,5	0,5	0,2	1,8	1,00
2	2,5	0,5	0,5	1,5	2,51
3	2,5	0,5	0,8	1,2	4,02
4	2,5	0,5	1,2	0,8	6,02
5	2,5	0,5	1,6	0,4	8,03
6	2,5	0,5	2,0	0,0	10,04

Fonte: autoria própria (2023)

#### 4.1.3 Análise da interação RTI com S<sup>2-</sup>

A morfologia e a composição química elementar dos elementos pré-mistura e dos blocos foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss, Modelo EVO-MA10), juntamente com a análise por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) com detector de raios X da fabricante Oxford. As imagens das superfícies captadas pelo MEV foram obtidas com magnificação entre 500 a 1500 vezes.

Para caracterizar materiais produzidos, utilizou-se de análise de difratometria (DRX) dos elementos pré-mistura e dos blocos cerâmicos utilizou-se o difratômetro Empyrean da Panalytical com raios X de comprimento de onda  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  aplicando tensão de 40 kV e corrente de 40 mA a um alvo de Cobre. Foi feita uma varredura em  $2\theta$  entre 10° e 100° em temperatura ambiente.

## 4.2 Adsorção do Fe<sup>3+</sup> em RTI

Utilizou-se a RTI Dowex® Marathon™ C hydrogen form (fabricada pela Sigma-Aldrich®), do tipo catiônica fortemente ácida (grupo funcional: ácido sulfônico), com matriz estireno-divinil ben-zeno (estireno-DVB) e capacidade total de troca mínima de 2,0 eq L<sup>-1</sup>, na forma Na<sup>+</sup> e de 1,8 eq L<sup>-1</sup>, na forma H<sup>+</sup>(COMPANY, 2009).

Inicialmente calculou-se seu grau de hidratação (GH), adicionando-se 1,0 g de RTI em 50 mL de água ultrapura (UP) (<0,05  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), e após a hidratação e

filtração determinou-se novamente a massa de RTI hidratada, calculando GH pela Eq. 9 (MARGARIDA; ALVES, 2015).

$$GH = \frac{\text{massa RTI hidratada}(g) - \text{massa RTI}(g)}{\text{massa RTI}(g)} \times 100 (\%) \quad (9)$$

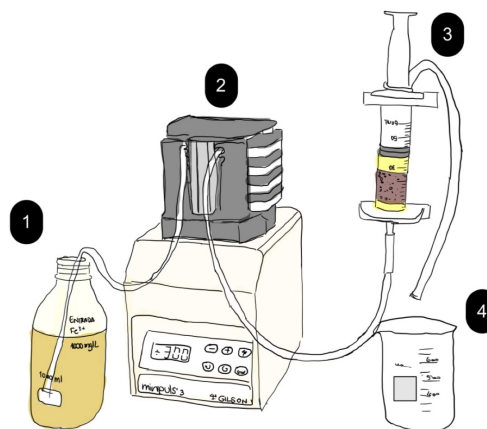
Calculou-se a adsorção específica (AE) de  $\text{Fe}^{3+}$  por massa de RTI hidratada conforme a Eq. 10.

$$AE = \frac{[\text{massa Fe}^{3+} \text{ entrada}(mg) - \text{massa Fe}^{3+} \text{ saída}(mg)]}{[\text{massa resina}(g)] \times (100 + GH)/100} \quad (10)$$

Para garantir que não existe  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de leito fixo sem ser adsorvido pela RTI, o sistema foi enxaguado com 2,0 L de água ultrapura com vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. O composto RTI com adição de  $\text{Fe}^{3+}$  foi denominado  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI.

Para realizar os testes, foi construído um sistema de leito fixo em escala de bancada, o sistema foi montado com placas de acrílico, uma seringa acoplada e para auxiliar na entrada e saída do leito, utilizou-se mangueiras e uma bomba peristáltica Miniplus<sup>®</sup> 3, Gilson<sup>®</sup>, para a circulação das soluções (Figura 4).

**Figura 4: Leito fixo para adsorção do  $\text{Fe}^{3+}$  em RTI**



1 - Solução de Ferro, 2 - Bomba peristáltica, 3 - Leito fixo com RTI Dowex, 4 - Solução saída

**Fonte: autoria própria (2023)**

Para realizar a adsorção do  $\text{Fe}^{3+}$ , com o auxílio de uma seringa de 60 mL (55 mm x 175 mm) preparou-se o leito no qual foi preenchido com 25 g de RTI. Primeiramente, foi percolado pelo leito 1,0 L de solução regenerante de NaCl (1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ) com vazão de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ .

Em seguida para adicionar o  $\text{Fe}^{3+}$  na RTI, foi percolada uma solução com 1,0 g  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ , que foi preparada utilizando Cloreto de Ferro III hexahidratado sendo dissolvido em 1 L de água ultrapura com adição de 10,0 mL HCl 1M até atingir pH 2 para manter o ferro solúvel na forma de  $\text{Fe}^{3+}$ . Esse processo foi realizado duas vezes totalizando 2 L de solução. Primeiramente foi percolado 1 L da solução, e acompanhou-se a coloração na saída do leito fixo, depois passou-se mais um 1,0 L até a solução de saída obtivesse uma coloração amarelada, indicando que a RTI continha quantidade significativa de  $\text{Fe}^{3+}$  adsorvido.

Posteriormente foi realizado o enxague com água ultrapura em abundância para garantir que não ficou  $\text{Fe}^{3+}$  sem ser adsorvido no interior do leito fixo. Em seguida realizou-se a quantificação do  $\text{Fe}^{3+}$  na saída do leito fixo para verificar se o  $\text{Fe}^{3+}$  não se despreendeu do leito, pelo método espectrofotométrico para determinação de  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 4.3 Reação do $\text{Fe}^{3+}$ /RTI com sulfeto

#### 4.3.1 Reação do $\text{Fe}^{3+}$ /RTI com $\text{S}^{2-}$

Para obter a reação de  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI com  $\text{S}^{2-}$ , foi preparada uma solução contendo aproximadamente 100  $\text{mg L}^{-1}$  de sulfeto que foi preparada utilizando (0,755 g)  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  PA (Sigma Aldrich) diluído em 1 L de água ultrapura. A solução de  $\text{S}^{2-}$  foi mantida dentro de frascos de 140 mL com 1,5 g de  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI e em outro frasco contendo apenas a solução de  $\text{S}^{2-}$  (solução controle), conforme ilustra a Figura 5.

Os frascos foram preenchidos com o maior volume possível para minimizar a existência de espaço vazio (*head space*), e perder  $\text{S}^{2-}$  da solução para a fase gasosa. Então estes foram alocados em um *shaker* (Tecnal) com agitação de 150 RPM por 48 horas, na temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$ . Após o experimento quantificou-se  $\text{S}^{2-}$  residual na solução aquosa pelo método espectrofotométrico (item 4.1.2).

**Figura 5: Frascos de Fe<sup>3+</sup>/RTI com S<sup>2-</sup>**



Fonte: autoria própria (2023)

#### 4.3.2 Reação do Fe<sup>3+</sup>/RTI com H<sub>2</sub>S (Biogás)

Após obter a reação de Fe<sup>3+</sup>/RTI com S<sup>2-</sup> (item 4.3.1), realizou-se a mesma metodologia para obter a reação de Fe<sup>3+</sup>/RTI com H<sub>2</sub>S (Biogás), foi utilizado uma solução contendo aproximadamente 11 mg L<sup>-1</sup> que foi preparada com o biogás proveniente de um biodigestor para tratamento de dejetos suínos, que foi bombeado utilizando um compressor e em seguida foi borbulhado em um recipiente contendo água ultrapura, a quantificação do H<sub>2</sub>S foi obtida pelo método espectrofotométrico (item 4.1.2). A solução de H<sub>2</sub>S foi mantida dentro de frascos de 140 mL com 1,5 g de Fe<sup>3+</sup>/RTI.

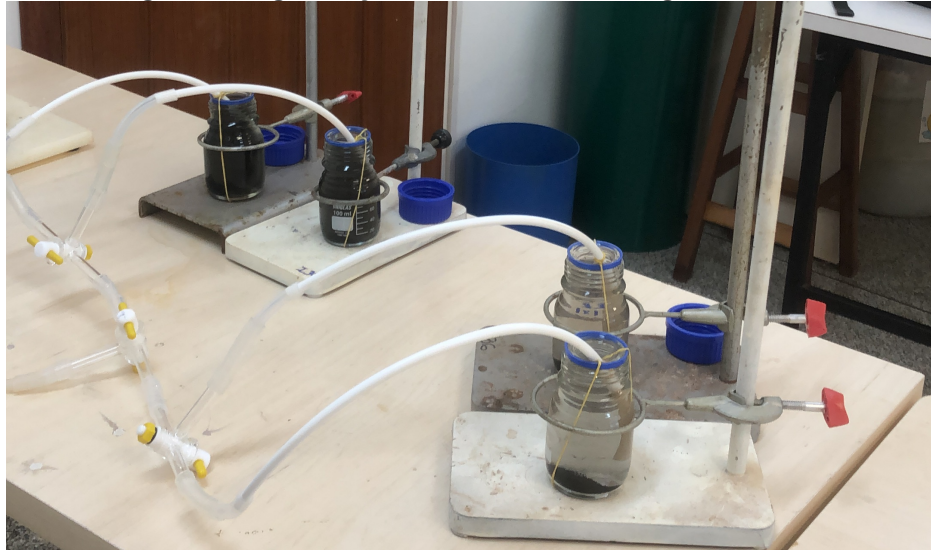
Os frascos foram preenchidos com o maior volume possível para minimizar a existência de espaço vazio (*head space*), e perder H<sub>2</sub>S da solução para a fase gasosa. Então estes foram alocados em um *shaker* (Tecnal) com agitação de 150 RPM por 8 horas, na temperatura de 25 °C. Após o experimento quantificou-se S<sup>2-</sup> residual na solução aquosa pelo método espectrofotométrico (item 4.1.2).

#### 4.4 Regeneração de Fe<sup>2+</sup>/RTI em batelada

Após verificar que o sistema Fe<sup>3+</sup>/RTI perdeu eficiência, se faz necessário a regeneração com ar atmosférico. Para isso, foi utilizado um compressor para

borbulhar ar ambiente nos frascos descritos no item 4.3 em batelada (Figura 6) por um período de 48 horas.

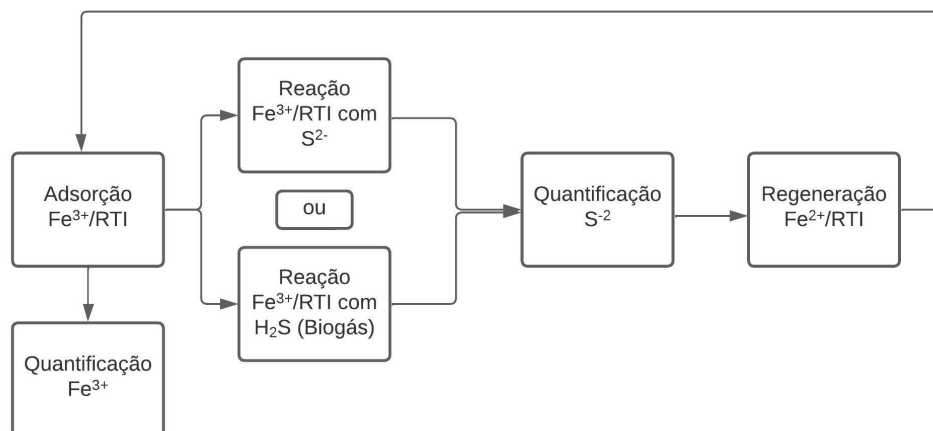
**Figura 6: Regeneração de  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI com oxigênio**



Fonte: autoria própria (2023)

Para verificar a repetibilidade e a manutenção de eficiência do sistema, foi necessário repetir as etapas de reação de  $\text{S}^{2-}$  com  $\text{Fe}^{3+}$  / RTI, seguido de regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ /RTI formado. Com isso realizou-se o experimento em 5 ciclos, em que após cada ciclo de regeneração, filtrou-se a RTI com o auxílio de um funil e um papel filtro, para ser utilizada novamente em outro ciclo conforme a Figura 7.

**Figura 7: Esquema com as etapas do processo**



Fonte: autoria própria (2023)

#### 4.5 Estabilidade do sistema

Para verificar a capacidade de remover  $S^{2-}$ , calculou-se a eficiência de remoção (R%), dada em função das concentrações iniciais e finais de  $S^{2-}$  em meio aquoso. Por fim, determinou-se a porcentagem de remoção de  $S^{2-}$  (R) utilizando-se a Eq. 11.

$$R = \frac{C_0/Controle - C_F/S^{2-}(Saída)}{C_0/Controle} \times 100 \quad (11)$$

Em que:  $C_0/Controle - S^{2-}$  no controle ( $mg L^{-1}$ ),  $C_F/S^{2-}(Saída) - S^{2-}$  após reação com  $Fe^{3+}/RTI$  ( $mg L^{-1}$ ),  $R -$  remoção de  $S^{2-}$  (%).

Em cada ciclo calculou-se a quantidade de  $S^{2-}$  removido (SR) em mmol, utilizando-se da Eq. 12.

$$SR = \frac{C_0/Controle - C_F/S^{2-}(Saída)}{32} \times V \quad (12)$$

Em que:  $C_0/Controle - S^{2-}$  no controle ( $mg L^{-1}$ ),  $C_F/S^{2-}(Saída) - S^{2-}$  após reação com  $Fe^{3+}/RTI$  ( $mg L^{-1}$ ),  $V -$  volume da solução de  $S^{2-}$  utilizado (L),  $SR - S^{2-}$  removido em mmol.

#### 4.6 Estudo de remoção de $S^{2-}$ de forma qualitativa em leito fixo

Para realizar o estudo de remoção de  $S^{2-}$  de forma qualitativa em leito fixo, foram realizados os passos do item 4.2 para adição do  $Fe^{3+}$  em RTI. Para realizar a reação do  $Fe^{3+}$  com o  $S^{2-}$ , utilizou-se uma solução de 1 L, contendo aproximadamente  $100 mg L^{-1}$  de  $S^{2-}$  que foi preparada utilizando  $Na_2S \cdot 9H_2O$  PA (Sigma Aldrich) em água ultrapura. A solução foi percolada no leito com o auxílio de duas seringas de 550 mL cada, e uma bomba peristáltica Miniplus® 3, Gilson® em um fluxo de  $1,0 mL min^{-1}$  conforme a Figura 8.

Posteriormente para a regeneração da RTI, introduziu-se água e ar atmosférico no leito simultaneamente com fluxo de  $0,5 mL min^{-1}$ , com o auxílio de um mini compressor de ar.



**Figura 8: Leito fixo para introdução de  $S^{2-}$  na RTI**



Fonte: autoria própria (2023)

#### **4.7 Cinética de remoção de $S^{2-}$**

Para realizar a cinética de remoção de  $S^{2-}$ , assim como na etapa anterior foram realizados os passos do item 4.2 para adição do  $Fe^{3+}$  em RTI e utilizou-se uma solução de 1 L, contendo aproximadamente  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $S^{2-}$  que foi preparada utilizando  $Na_2S \cdot 9H_2O$  PA (Sigma Aldrich) e diluída em água ultrapura.

A solução foi percolada no leito com o auxílio de duas seringas de 550 mL cada, um compressor e uma bomba peristáltica em um fluxo de  $4,8 \text{ mL min}^{-1}$  conforme a Figura 8. Para a construção de uma curva, foi colhida uma amostra na entrada e uma amostra na saída a cada 100 mL, o que ocorreu aproximadamente a cada 30 min.

Após o experimento quantificou-se  $S^{2-}$  em cada amostra pelo método espectrofotometria descrito no item 4.1.2.

Foi coletada a solução da saída do leito fixo, que foi liofilizada (Labconco Freezone 6) de modo a obter amostra de sólido que foram analisadas por DRX, e comparado o difratograma na base de dados ICDD (International Centre for Diffraction Data), para caracterizar os materiais formados.

#### 4.8 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Com o intuito de obter um modelo matemático que descreva a remoção máxima de  $S^{2-}$  neste estudo, optou-se por utilizar o planejamento experimental conhecido como Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Os parâmetros utilizados nessa metodologia foram a razão entre o tempo de contato de uma solução de  $S^{2-}$  com a RTI (T) e a concentração inicial de  $S^{2-}$  ( $C_i$ ), onde a variável resposta foi a eficiência de remoção de  $S^{2-}$ . Os experimentos foram conduzidos para determinar a relação ideal entre a concentração e o tempo, quando submetidos a diferentes concentrações iniciais, a fim de alcançar a remoção máxima de  $S^{2-}$ .

Na Tabela 5 são apresentados os valores estabelecidos para as variáveis concentração de solução de  $S^{2-}$  e tempo para a realização dos ensaios experimentais conforme o planejamento experimental DCCR.

**Tabela 5: Níveis codificados e reais das variáveis independentes**

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	-1,41	-1	0	1	1,41
X1 (Concentração inicial em mg L <sup>-1</sup> )	30	40,4	65,35	90,3	100,7
X2 (Tempo em horas)	1	2,3	5,5	8,7	10

**Fonte: autoria própria (2023)**

Os valores de máximo e mínimo, foram calculados em função do número de variáveis independentes ( $n=2$ ) por meio da Equação 13:

$$(2^n)^{1/4}=1,41 \quad (13)$$

Os valores codificados e reais que compõem a matriz de delineamento experimental para a realização dos ensaios são apresentados na Tabela 6.

Para a realização da análise a solução de  $S^{2-}$  foi mantida dentro de frascos de 140 mL com 1,5 g de  $Fe^{3+}$ /RTI e alocados em um *shaker* com agitação de 150 RPM.

Os dados do planejamento experimental foram analisados utilizando o programa Protimiza Experimental Design, onde foi realizada uma análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a capacidade de previsão do modelo matemático.

**Tabela 6: Quadro de ensaios do planejamento composto central rotacional**

Experimento	Codificados		Reais	
	X1	X2	X1 - C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	X2 - Tempo(horas)
1	1	1	90,3	8,7
2	1	-1	90,3	2,3
3	-1	1	40,4	8,7
4	-1	-1	40,4	2,3
5	1,41	0	100,7	5,5
6	-1,41	0	30	5,5
7	0	1,41	65,4	10
8	0	-1,41	65,4	1
9	0	0	65,4	5,5
10	0	0	65,4	5,5
11	0	0	65,4	5,5

**Fonte: autoria própria (2023)**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Adsorção de $\text{Fe}^{3+}$ na RTI Dowex®

A partir da metodologia descrita no item 4.2, conseguiu-se quantificar o  $\text{Fe}^{3+}$ , adsorvido na RTI, pois ao conhecer a quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  adicionada e na saída do sistema, torna-se possível o balanço de massa para obter a massa de  $\text{Fe}^{3+}$  em RTI.

Pela Eq. 9 determinou-se que o Grau de hidratação (GH) da RTI foi de 50,0%, sendo utilizado na Eq. 10 para determinar a AE de  $\text{Fe}^{3+}$ . Após a adsorção de  $\text{Fe}^{3+}$  na RTI, e determinação da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  não adsorvido (saída), o balanço de massa da adsorção é apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7: Quantificação da concentração de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em RTI**

	$[\text{Fe}^{3+}]$ (mg L <sup>-1</sup> )	Volume (L)	$\text{Fe}^{3+}$ (mg)
Entrada	1000	2	2000,0
Saída	105,3	2	210,6
Acumulado			1789,4

Fonte: autoria própria (2023)

Aplicando-se os dados da Tabela 7 na Eq. 2 se obtém a Adsorção específica (AE) de 47,72 mg  $\text{Fe}^{3+}$  por grama de RTI hidratada.

Os resultados mostram que, a cada 2000 mg de ferro percolados na resina, 1.789,4 mg ficaram presos nos 25 g totais da resina Dowex® Marathon™, o que representa uma adsorção de 89,5% do  $\text{Fe}^{3+}$  e 74,72 mg de  $\text{Fe}^{3+}$  ficam presos a cada grama da RTI hidratada.

Considerando que em pH 7,0 a solubilidade do  $\text{Fe}^{3+}$  é de aproximadamente  $6 \times 10^{-11}$  mg L<sup>-1</sup>, o sistema RTI com  $\text{Fe}^{3+}$  adsorvido possui uma alta concentração deste elemento, quando comparado com a solução aquosa neutra (CAMPANER; LUIZ-SILVA, 2009).

Em estudos anteriores, pesquisadores também tiveram sucesso em adsorver  $\text{Fe}^{2+}$  utilizando a RTI Dowex®. No estudo, a RTI Dowex® obteve adsorções específicas máximas na ordem de 100 mg de  $\text{Fe}^{2+}$  por grama de RTI Dowex® (PIAIA, 2021).

### 5.2 Quantificação de $\text{S}^{2-}$ em solução aquosa

Na Tabela 8 é possível observar os resultados médios obtidos após a utilização do método de determinação de  $S^{2-}$ , nos processos cíclicos de reação do  $Fe^{3+}$ /RTI com  $S^{2-}$  e regeneração com ar ( $O_2$  atmosférico).

Após a execução de 4.3.1 as concentrações de  $S^{2-}$ , no controle e nos frascos com a adição de  $Fe^{3+}$ /RTI, foram determinadas. A porcentagem de remoção de  $S^{2-}$  foi calculada pela Eq. 11 e a quantidade de  $S^{2-}$  removido (mmol) foi calculada pela Eq. 12, e estão apresentados na Tabela 8.

Observa-se que a porcentagem de remoção de  $S^{2-}$  foi superior à 70% em todos os ciclos, sendo um indicativo que a regeneração do sistema com adição de ar atmosférico foi eficiente. A porcentagem de remoção de  $S^{2-}$  se manteve constante durante os ciclos.

**Tabela 8: Capacidade de adsorção de  $S^{2-}$**

	$C_0$ /Controle (mg L <sup>-1</sup> )	$C_F$ / $S^{2-}$ Saída (mg L <sup>-1</sup> )	SR (mmol)	Remoção (%)
Ciclo 1	64,2 ± 3,7	17,8 ± 1,4	0,203	72,3
Ciclo 2	73,8 ± 3,9	16,9 ± 1,3	0,249	77,1
Ciclo 3	95,0 ± 2,4	23,2 ± 1,1	0,314	75,6
Ciclo 4	90,4 ± 2,2	19,3 ± 1,6	0,311	78,7
Ciclo 5	97,1 ± 0,2	23,7 ± 3,0	0,321	75,6
Total			1,398	

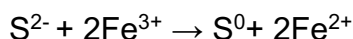
n= número de replicatas

$C_0$ /Controle (n =3,  $\bar{x} \pm DP$ );  $C_F$  / $S^{2-}$  Saída (n =4,  $\bar{x} \pm DP$ )

**Fonte: autoria própria (2023)**

Observa-se que após ciclos o  $Fe^{3+}$ /RTI obtiveram resultados consideráveis de remoção de  $S^{2-}$ , visto que em cada ciclo a RTI foi submetido a uma concentração média de  $S^{2-}$  de 82 mg L<sup>-1</sup> (Controle) e a concentração média de saída foi de aproximadamente 20 mg L<sup>-1</sup>.

Pela estequiometria da reação de conversão de  $S^{2-}$  em  $S^0$ , podemos calcular o consumo de  $Fe^{3+}$  no sistema  $Fe^{3+}$ /RTI.



Portanto temos 2 mmols de  $Fe^{3+}$  consumido para cada mmol de  $H_2S$  adicionado. Os 5 ciclos de tratamento consumiram 1,398 mmol de  $H_2S$ , que correspondem à 2,796 mmol de  $Fe^{3+}$ . Porém, com os resultados (item 5.1) temos

47,72 mg de  $\text{Fe}^{3+}$  por grama de RTI hidratada que corresponde à 1,282 mmol de  $\text{Fe}^{3+}$  em cada frasco de borossilicato (foram adicionados 1,5 g de  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI e o ferro tem massa molar 55,8 mmol  $\text{mg}^{-1}$ ).

Observa-se então que o composto  $\text{Fe}^{2+}$ /RTI foi convertido para  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI mediante adição de  $\text{O}_2$ , justificando a diferença entre o  $\text{Fe}^{3+}$  adicionado com a RTI e o  $\text{Fe}^{3+}$  consumido.

A quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  quantificada por espectrofotometria na solução tratada, após a regeneração com adição de  $\text{O}_2$ , foi menor que o limite de detecção do método analítico ( $< 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Ao realizar a reação do  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI com  $\text{S}^{2-}$  em solução aquosa (Item 4.3) foi possível verificar que a coloração dentro do frasco ficava escura e ao realizar a regeneração com  $\text{O}_2$  a solução se tornava incolor. Outro ponto importante é que ao regenerar a RTI em batelada, pode-se verificar que ocorreu a fragmentação da RTI, porém a porcentagem de remoção se manteve constante.

### 5.3 Quantificação de $\text{H}_2\text{S}$ (Biogás) em solução aquosa

Na etapa anterior foram realizados processos cíclicos de reação do  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI com  $\text{S}^{2-}$  (utilizando  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  PA dissolvido em água ultrapura) e regeneração com  $\text{O}_2$  atmosférico.

Nessa etapa foi realizada a reação  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI com  $\text{H}_2\text{S}$  utilizando uma solução que foi preparada com o biogás proveniente de um biodigestor, borbulhado em água ultrapura, assim como descrito no item 4.3.1

Após ciclos verificou-se que  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI foi submetida a uma concentração média de  $10,42 \text{ mg L}^{-1}$  (Controle) de  $\text{H}_2\text{S}$  (Tabela 9).

**Tabela 9: Capacidade de adsorção de  $\text{S}^{2-}$**

	$C_0$ /Controle ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_F$ / $\text{S}^{2-}$ Saída ( $\text{mg L}^{-1}$ )	SR (mmol)	Remoção (%)
Ciclo 1	$11,2 \pm 0$	$2,8 \pm 0,2$	0,065	74,930
Ciclo 2	$11,1 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$	0,072	83,234
Ciclo 3	$10,8 \pm 0,5$	$0,0 \pm 0$	0,084	> 99,9
Ciclo 4	$9,6 \pm 0$	$0,0 \pm 0$	0,074	> 99,9
Ciclo 5	$9,4 \pm 0$	$0,0 \pm 0$	0,073	> 99,9
<b>Total</b>			0,369	

n= número de replicatas

$C_0$  /Controle (n =2,  $\bar{x} \pm \text{DP}$ );  $C_F$  / $\text{S}^{2-}$  Saída (n =8,  $\bar{x} \pm \text{DP}$ )

**Fonte: autoria própria (2023)**

Observa-se que a porcentagem de remoção de  $H_2S$  assim como na etapa anterior foi superior à 70% em todos os ciclos, indicando resultados consideráveis de remoção de sulfeto na amostra, principalmente nos 3 últimos ciclos no qual houve uma remoção maior que 99,9% de  $H_2S$ .

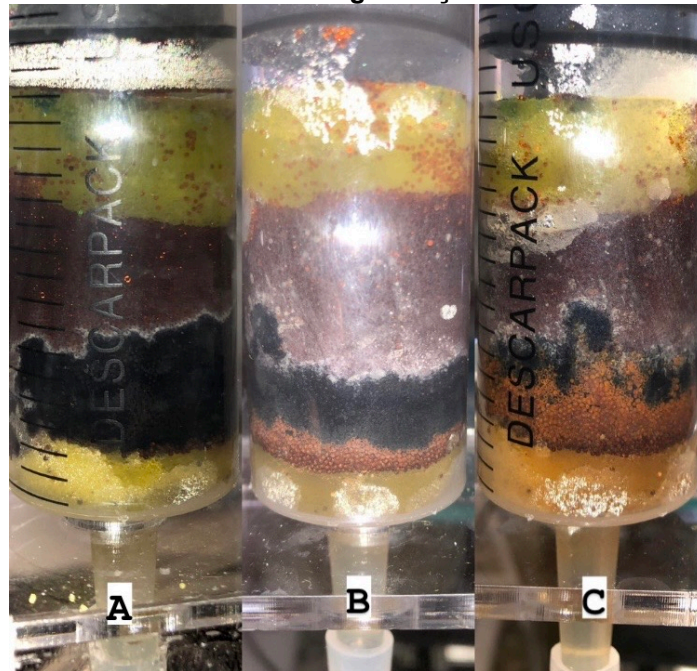
Essa etapa possibilitou realizar uma análise mais real com o  $H_2S$  proveniente de biogás e verificar que não houve interferências significativas nos resultados. Os resultados de remoção com biogás se mostraram melhores que na etapa anterior (com  $S^{2-}$  proveniente do  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ), porém isso pode ter ocorrido pois na etapa anterior foi utilizada uma concentração inicial maior de  $S^{2-}$ .

#### **5.4 Regeneração da RTI no leito fixo**

Após realizar o estudo da remoção de  $S^{2-}$  no leito fixo, descrito no item 4.6 é possível realizar uma análise de forma qualitativa do processo. Na etapa inicial (Figura 10A), podemos verificar que após percolarmos aproximadamente  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $S^{2-}$ , a RTI começou a assumir uma coloração preta tendo na parte superior uma fina camada com a coloração branca, o que indica a presença de  $S^0$ , possivelmente obtido, pela conversão de  $S^{2-}$  em  $S^0$ .

Após a adição de  $S^{2-}$ , deu-se início ao processo de regeneração da RTI, com água e oxigênio (ar atmosférico), simultaneamente. Depois de passadas 24h do início do processo de regeneração, foram observadas as características apresentadas na Figura 10B. Na parte inferior do leito a RTI volta a sua coloração avermelhada, indicando a regeneração do leito. Após 48h (Figura 10C) verificou-se um aumento dessa faixa avermelhada.

**Figura 10: Regeneração da RTI no leito fixo A) Após Sulfeto B) após 24h regeneração C) após 48h de regeneração**



Fonte: autoria própria (2023)

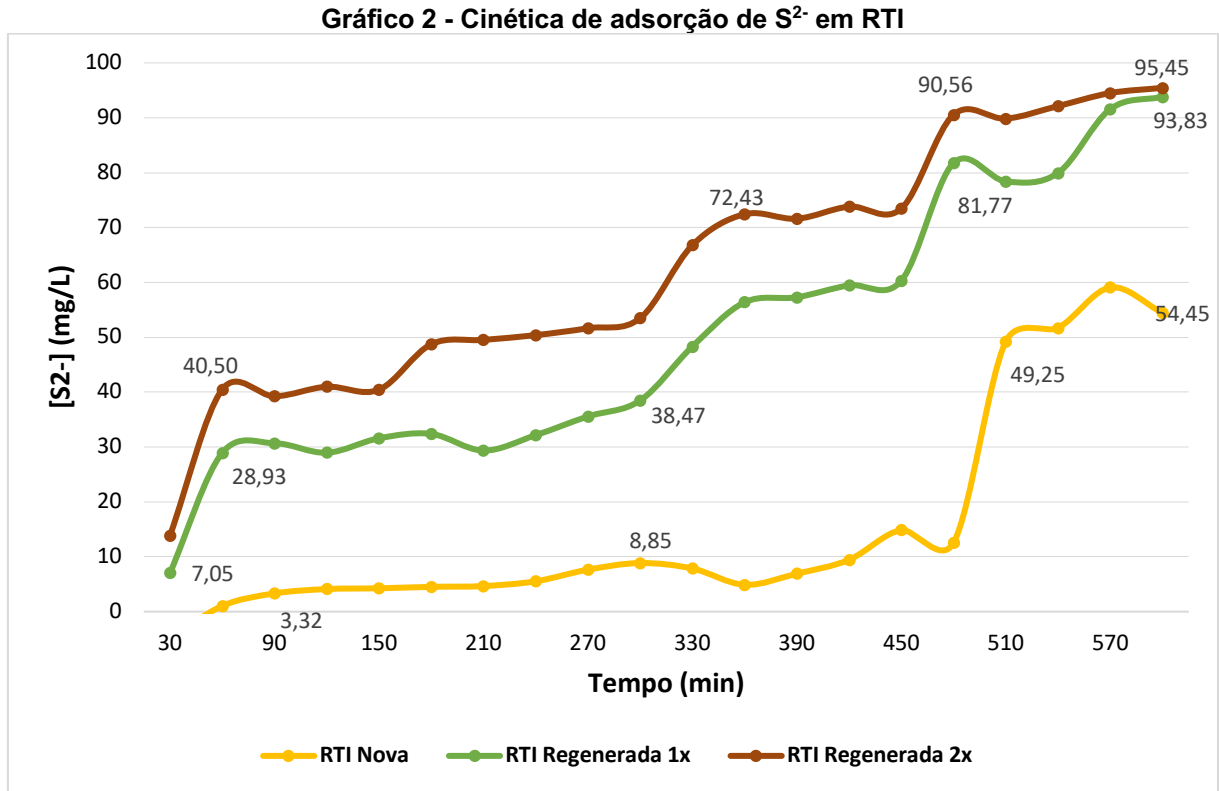
Ao realizarmos esse processo, percebemos que a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ /RTI ocorre de forma lenta, sendo necessário buscar uma forma mais eficiente de regenerar o sistema.

Em um estudo para verificar a cinética de regeneração de uma solução de ferro para remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás, foi realizada a regeneração da solução com a passagem de ar onde foram necessários 20 minutos para que uma concentração de aproximadamente  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro apresentasse estabilidade (CAVALER, 2021). Com isso compreendemos ser considerável 24h para regeneração de  $1789,4 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  quando em contato com o ar.

### 5.5 Cinética Remoção de $\text{S}^{2-}$

Após a execução do procedimento descrito no item 4.7 obteve-se a cinética de adsorção (curva de ruptura) de  $\text{S}^{2-}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI. As análises foram realizadas em  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI nova e após esta ter sido regenerada uma vez foi realizada novamente a cinética e então esse mesmo processo foi realizado novamente obtendo os resultados de RTI regenerada duas vezes, assim como demonstrado no Gráfico 2 onde obtemos a razão entre a concentração de  $\text{S}^{2-}$  (eixo y) em função do tempo (eixo x).



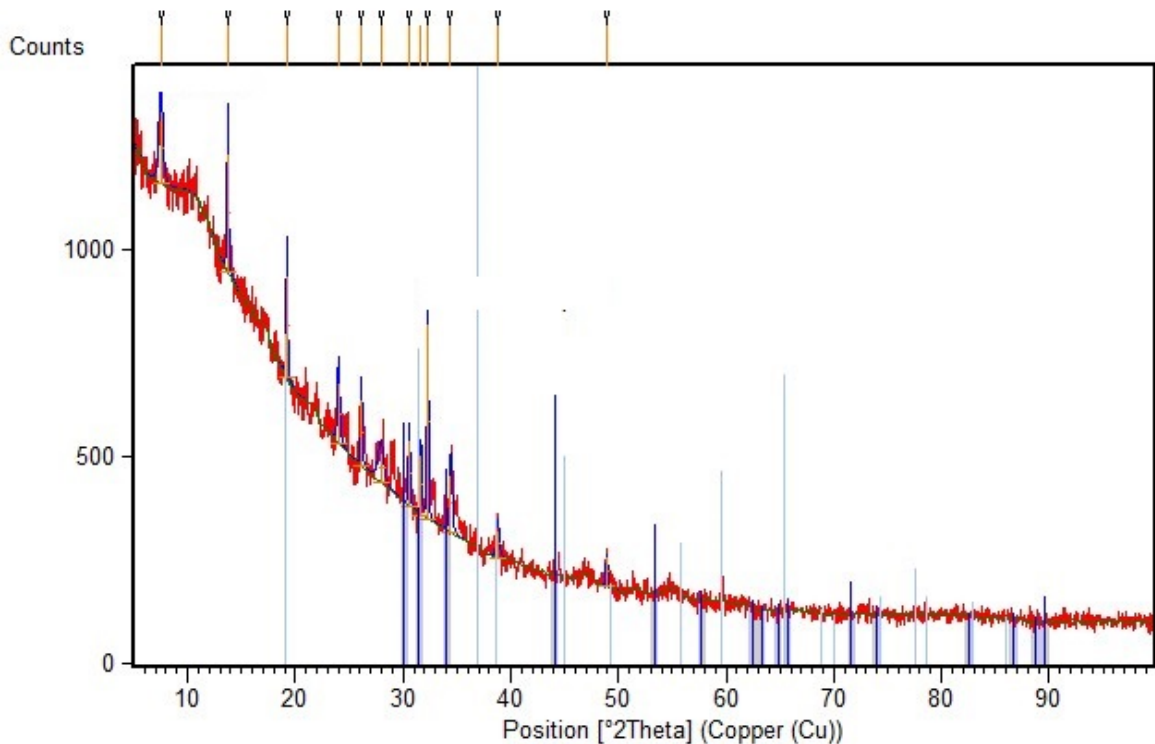


Após dar início ao experimento, percebemos que nos primeiros 30 minutos dos 100 mg L introduzidos pela seringa, obtemos na saída valores abaixo de 14 mg L-1. Isso significa que valores acima de 86 mg L de S<sup>2-</sup> foram convertidos em enxofre pelo composto Fe<sup>3+</sup>/RTI.

O composto Fe<sup>3+</sup>/RTI teve seu ponto de ruptura entre 450 e 480 minutos. As RTI regeneradas, obtiveram concentrações de entrada e saída próximas, já a RTI nova teve uma remoção melhor que as regeneradas

A solução proveniente do primeiro ciclo, que foi evaporada, e sólido obtido analisado por DRX, produzindo um difratograma que está apresentada no Gráfico 3.

**Gráfico 3 - Difratoograma de sólido obtido de evaporação da solução de Sulfeto tratada**



**Fonte: autoria própria (2023)**

Detectou-se no difratograma, após a comparação com a base de dados da ICDD (International Centre for Diffraction Data) a presença de forma alotrópica do  $S^0$  e de sulfeto ferroso ( $FeS$ ). Possivelmente, após a conversão de todo  $Fe^{3+}$  em  $Fe^{2+}$  adsorvido na RTI, o íon  $S^{2-}$  liga-se ao  $Fe^{2+}$ , formando  $FeS$  que pode desprender-se da RTI, sendo observado coloração escura da solução que deixava o leito fixo neste momento.

Em estudo para avaliar a corrosividade de dutos, observou-se que com presença de  $S^0$  e  $H_2S$  apresentaram taxas de corrosão menores, possivelmente ocasionado pela formação de um filme protetor de  $FeS$ . Segundo o autor, esse filme de  $FeS$  aderente à superfície do metal pode formar uma camada protetora, o que poderia explicar a menor taxa de corrosão encontrada (FREITAS; BARKI; VAZ, 2014).

Observa-se que ocorreu uma redução de eficiência de tratamento do  $S^{2-}$ , entre os ciclos 1, 2 e 3, devido à perda de  $Fe$  preso à RTI.

## 5.6 Planejamento experimental (DCCR)

As análises do DCCR foram realizadas em 11 ensaios, em triplicata, totalizando 33 ensaios conforme a Tabela 10, executados pelo *software* Protimiza Experimental, os resultados foram analisados utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta em relação ao coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) com um nível de significância de 5%.

**Tabela 10: Dados experimentais DCCR**

Experimento	Codificados		Descodificados		Remoção de S <sup>2-</sup> (R%)		
	x1	x2	x1 (mg L)	x2 (horas)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
1	-1,00	-1,00	90,35	8,68	66	65,0	69,0
2	1,00	-1,00	90,35	2,32	60,0	60,0	62,0
3	-1,00	1,00	40,35	8,68	93,0	94,0	96,0
4	1,00	1,00	40,35	2,32	92,0	89,0	91,0
5	-1,41	0,00	100,70	5,50	88	85	89
6	1,41	0,00	30,00	5,50	85	84	85
7	0,00	-1,41	65,35	10,00	29	32	31
8	0,00	1,41	65,35	1,00	87	86	88
9	0,00	0,00	65,35	5,50	84	83	82
10	0,00	0,00	65,35	5,50	77	77	77
11	0,00	0,00	65,35	5,50	68	70	69

Fonte: autoria própria (2023)

As variáveis dependentes (concentração inicial de S<sup>2-</sup> e tempo) apresentaram variações que influenciam o valor da variável dependente R (% de remoção de S<sup>2-</sup>).

Os resultados apresentados na Tabela 11, e reforçados no Gráfico 3, demonstram que os coeficientes X<sub>1</sub><sup>2</sup>, X<sub>2</sub>, e X<sub>2</sub><sup>2</sup> são significativos no processo, considerando um nível de significância p-valor menor que 0,05. Ou seja, o resultado confirma a influência das variáveis concentração de inicial de S<sup>2-</sup> (X<sub>1</sub>) e do tempo (X<sub>2</sub>) na resposta (% remoção de S<sup>2-</sup>), bem como o efeito a partir da interação entre elas.

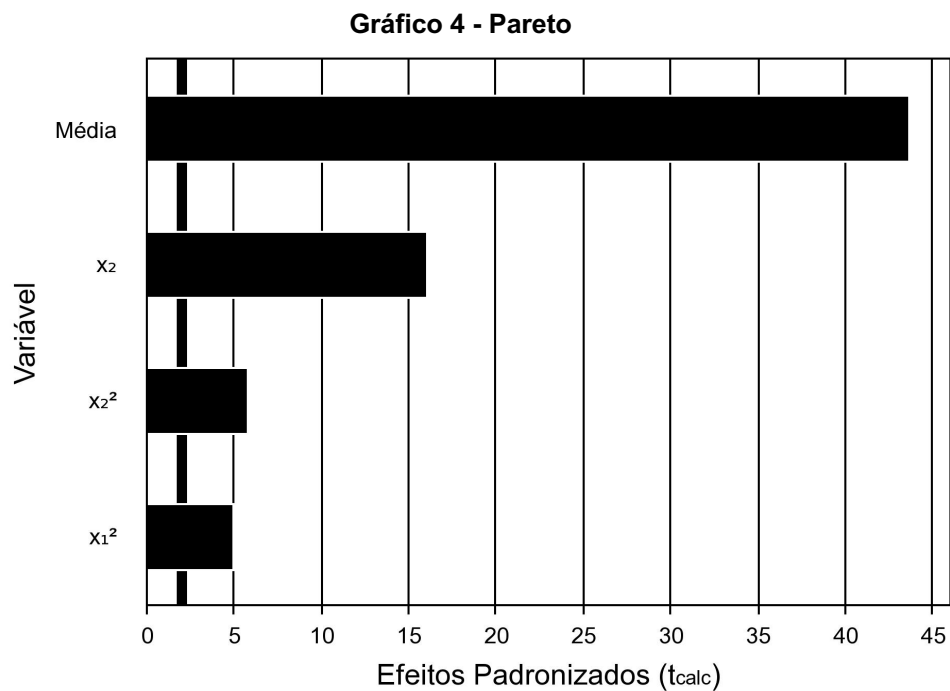
**Tabela 11: Variáveis independentes da regressão**

Nome	Coefficiente	Erro padrão	t calculado	p-valor
Média	76,33	1,73	44,23	9,88E-27
x <sub>1</sub>	-1,68	1,06	-1,59	0,123643368
x <sub>1</sub> <sup>2</sup>	6,25	1,26	4,97	3,3171E-05
x <sub>2</sub>	17,17	1,06	16,24	1,85E-15
x <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-7,33	1,26	-5,83	3,32057E-06
x <sub>1</sub> · x <sub>2</sub>	0,58	1,49	0,39	0,699404656

Fonte: autoria própria (2023)

A análise considerou um p-valor de 0,05, resultando em 95% de confiabilidade. Entretanto, como pode se observar, o valor de  $X_1$  e  $X_1 \cdot X_2$  está maior do que o nível de significância recomendado.

A concentração inicial de  $S^{2-}$  ( $X_1$ ), obteve a significância de 88% de significância (p-valor = 0,123).



**Fonte: autoria própria (2023)**

Através do gráfico de Pareto também podemos concluir que o coeficiente do modelo com maior relevância para remoção de  $S^{2-}$  é o tempo ( $X_2$ ), seguido por seu coeficiente quadrático ( $X_2^2$ ) e pelo coeficiente quadrático da concentração inicial ( $X_1^2$ ).

A equação que descreve o efeito das variáveis concentração de entrada e do tempo na eficiência de remoção de  $S^{2-}$  ( $Y_1$ ), é apresentada na equação 14:

$$Y_1 = 76,33 - + 6,25 x_1^2 + 17,17 x_2 - 7,33 x_2^2 \quad (14)$$

Onde,

$x_1$ : Concentração de entrada (mg L).

$x_2$ : Tempo (h).

Os resultados do planejamento estatístico demonstraram que, de uma forma geral, as duas variáveis independentes contribuíram para uma melhora na eficiência de remoção de  $S^{2-}$ .

A validação dos resultados foi aplicada nos ensaios da reação  $Fe^{3+}/RTI$  com  $H_2S$  proveniente do biogás demonstrados na Tabela 9, onde obtemos resultados consideráveis de remoção de sulfeto, principalmente nos 3 últimos ciclos no qual houve uma remoção maior que 99,9% de  $H_2S$ .

A fim de avaliar de forma mais exata os resultados das simulações anteriores, fez-se o uso da análise de variância (ANOVA), a qual é utilizada para avaliar a significância estatística do modelo de acordo com a Tabela 12.

**Tabela 12: ANOVA para a resposta eficiência de remoção de  $S^{2-}$**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	p-valor
Regressão	9294,5	3	3098,2	112,9	0,0000
Resíduos	795,7	29	27,4		
Falta de Ajuste	459,0	5	91,8	6,5	0,00057
Erro Puro	336,7	24	14,0		
Total	10090,2	32			

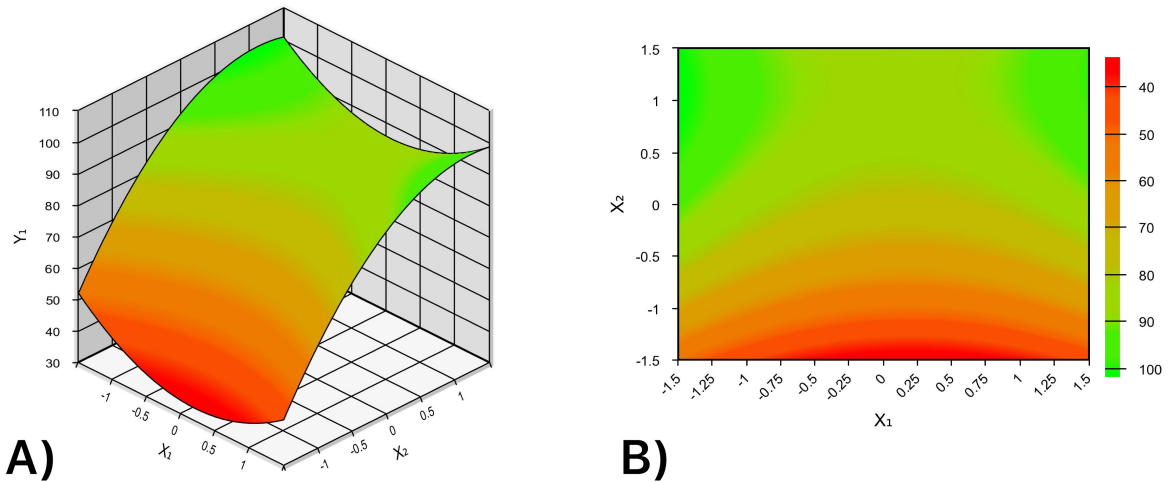
$R^2 = 92,11\%$

**Fonte: autoria própria (2023)**

A ANOVA indicou uma variação explicada de 92,11%, ou seja, o modelo matemático representa este percentual dos valores que foram estudados. Além disso, o Fcalc foi de 112,9 superior ao f tabelado de 0,807 e o p-valor menor que 0,05 tais resultados sugerem que o modelo é válido para a faixa estudada. Portanto, foi possível gerar as superfícies de resposta e as curvas de contorno (Figura 10) que representam o efeito da concentração inicial de  $S^{2-}$  (mg L) e do tempo (h) na eficiência de remoção de  $S^{2-}$ .

Foram gerados gráficos de curva de contorno para melhor avaliar os efeitos das variáveis independentes sobre a variável de resposta.

**Figura 9: Interação das variáveis superfície de resposta A) e curvas de contorno B) em função da concentração de entrada e do tempo na eficiência de remoção de  $S^{2-}$**



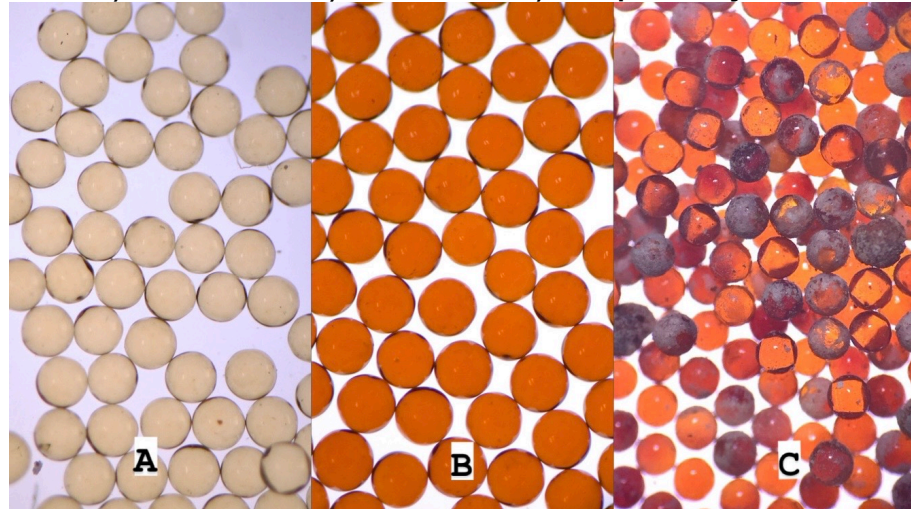
Fonte: autoria própria (2023)

A superfície gerada pelo modelo apresenta graficamente a relação entre as variáveis em estudo e a resposta para o intervalo estudado. Podemos verificar na Figura 10A que a superfície atingiu um ponto mais alto na cor verde mais claro, o que indica uma região de máxima eficiência de remoção de  $S^{2-}$ . Nota-se na Figura 10B através dos valores de  $X_2$  que quanto maior o tempo de contato de  $S^{2-}$  com RTI maior a eficiência de remoção e se houver variações na operação do sistema, dentro do intervalo de estudo, a eficiência será de no mínimo 90% evidenciado pela área verde claro o que não reduz significativamente a eficiência.

### 5.7 Análise da interação da RTI

Com o objetivo de identificar o comportamento do adsorvente, após a RTI Dowex<sup>®</sup> entrar em contato com o NaCl,  $Fe^{3+}$  e reação do  $S^{2-}$  em solução aquosa com  $Fe^{3+}$ , foi utilizada uma lupa podemos visualizar através da Figura 11, como a resina se mostrou durante o processo.

Figura 10: A) RTI com NaCl B) RTI com Fe<sup>3+</sup> C) RTI após solução de S<sup>2-</sup>



Fonte: autoria própria (2023)

Na Figura 11A, podemos identificar a RTI após passar pelo leito a solução regenerante de NaCl, obteve uma coloração amarelada característica da RTI Dowex<sup>®</sup>. Na Figura 11B, com um tom avermelhado, podemos visualizar a RTI após o Fe<sup>3+</sup> ser introduzido ao leito e por fim na Figura 11C a RTI após a solução aquosa de S<sup>2-</sup>, onde podemos identificar interação entre a solução de S<sup>2-</sup> e o Fe<sup>3+</sup>/RTI.

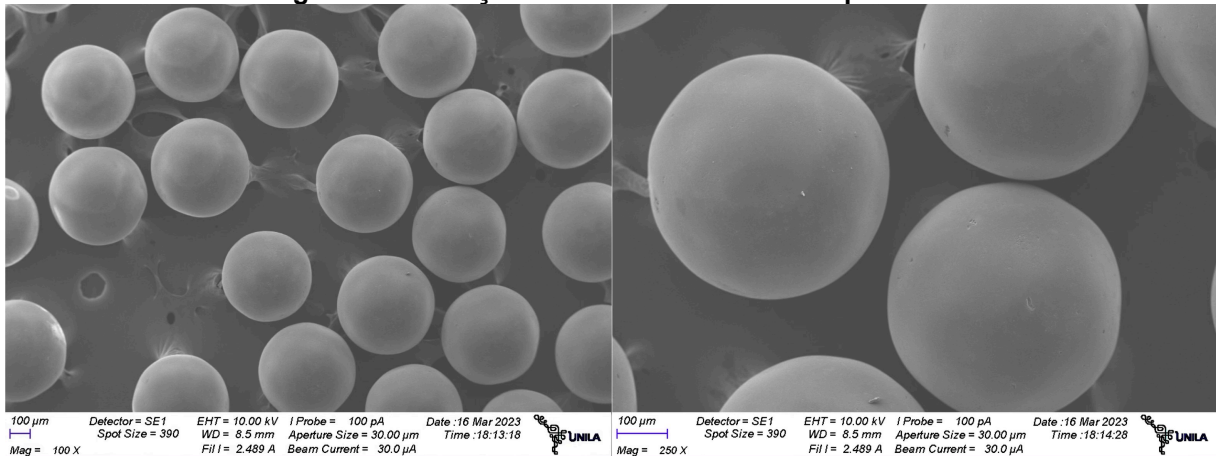
Em outras análises realizadas para identificar a formação de S<sup>0</sup> em uma ETE, foram observados com auxílio de microscópio óptico e MEV, cristais de coloração clara assim como na Figura 11C, ocasionados pela redução de sulfato ou oxidantes de sulfetos (SÍGOLO; PINHEIRO, 2010).

#### 5.7.1 Micro análises por MEV e EDS

Executou-se também o procedimento descrito (item 4.9) obtendo as imagens da interação de RTI com NaCl, Fe<sup>3+</sup> e S<sup>2-</sup>, por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Na Figura 12, podemos identificar a imagem da RTI Dowex<sup>®</sup> após passar pelo leito a solução regenerante de NaCl, as micrografias das amostras foram obtidas pelo MEV, com ampliação de 100x e 250x.

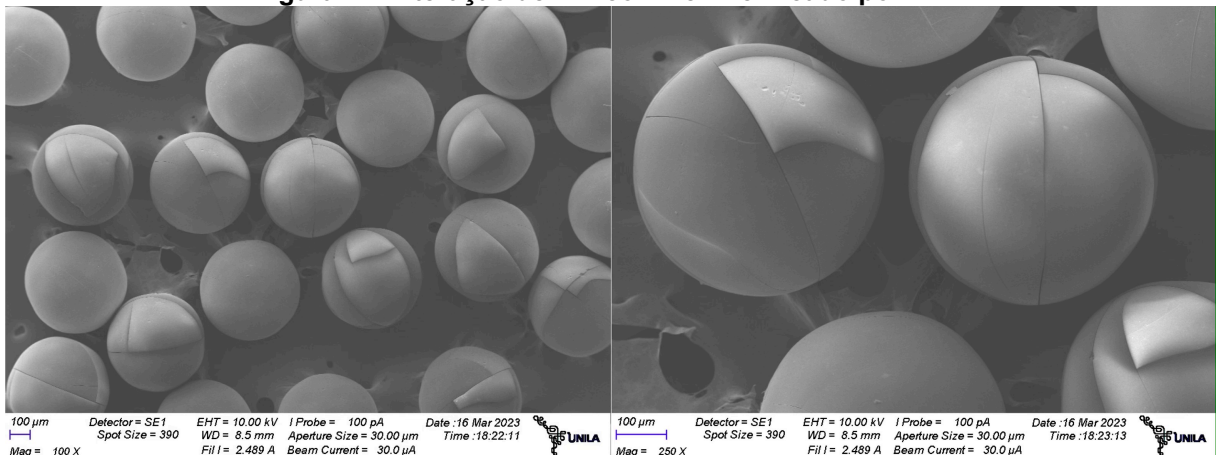
**Figura 11: Interação RTI com NaCl verificado por MEV**



Fonte: autoria própria (2023)

Na Figura 12, podemos visualizar a RTI após o  $\text{Fe}^{3+}$  ser introduzido ao leite onde conseguimos visualizar uma diferença da RTI na etapa anterior onde ao desprender o NaCl e entrar em contato com o  $\text{Fe}^{3+}$ , aparecem forma indefinidas com outra coloração, sendo esta avermelhada conforme a Figura 11 B).

**Figura 12: Interação de RTI com  $\text{Fe}^{3+}$  verificado por MEV**

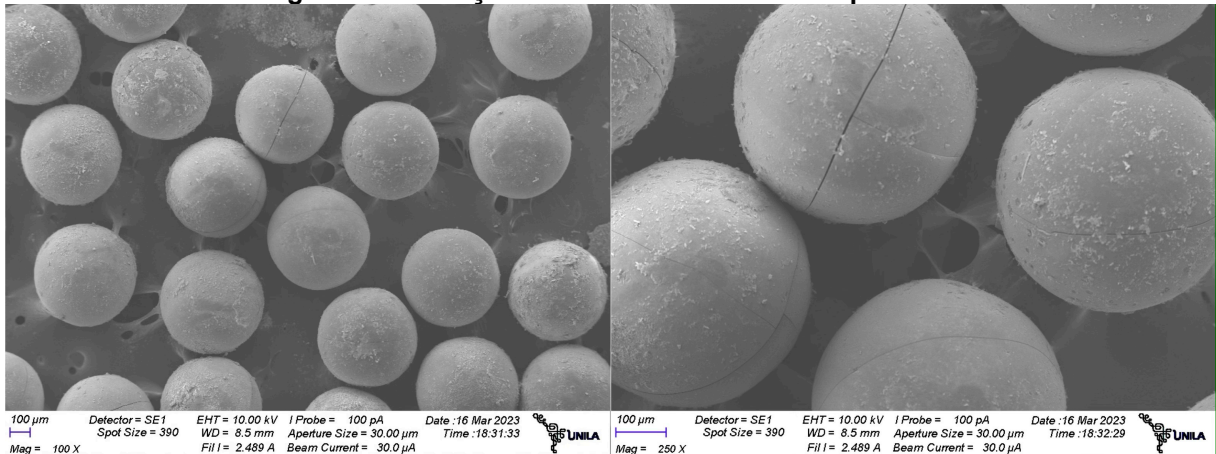


Fonte: autoria própria (2023)

Através do MEV também obtiveram se as imagens da interação de  $\text{S}^{2-}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$ /RTI, onde é possível observar algo depositado na superfície da RTI.



**Figura 13: Interação de RTI com S<sup>2-</sup> verificado por MEV**



Fonte: autoria própria (2023)

Para entender melhor o que foi visualizado anteriormente e proposto no Item 4.9 obtiveram-se os gráficos de espectroscopia de raio X (EDS), indicando os elementos químicos que estão na amostra (Gráficos 5, 3B e 3C), e uma análise aproximada da porcentagem em massa de cada elemento químico detectado pelo ensaio (Tabela 13)

**Tabela 13: Resultado das análises por EDS da interação da RTI com NaCl, Fe<sup>3+</sup> e S<sup>2-</sup>**

Elementos	RTI com NaCl (%)	RTI com Fe <sup>3+</sup> (%)	RTI após solução de S <sup>2-</sup> (%)
C	71,5	71,7	67,6
O	19,1	20,3	17,5
S	4,1	3,2	6,1
Fe	0	2,5	4,2
Na	2,9	0	1,2
Pd	2,5	2,3	3,4

Fonte: autoria própria (2023)

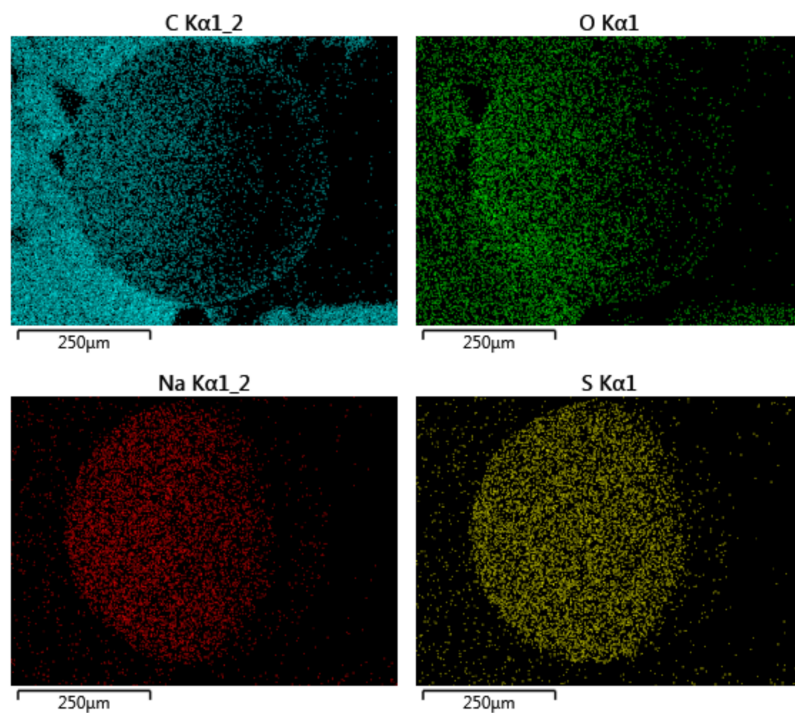
Nos resultados da Tabela 13, nota-se uma grande quantidade de carbono, oxigênio e enxofre que é justificada pela RTI Dowex® Marathon™ C hydrogen form possuir o grupo funcional ácido sulfônico, com matriz estireno-divinil benzeno que são hidrocarbonetos.

Ao percolar NaCl pela RTI podemos verificar que a RTI apresentou 2,9% de sódio e não continha ferro. Ao percolar o Fe<sup>3+</sup> na RTI observamos que a quantidade de ferro foi de 0% para 2,5% e não foi mais encontrada a presença de sódio na RTI, o que indica que o Na<sup>+</sup> foi substituído por Fe<sup>3+</sup>.

O S anteriormente apresentava 3,2% na RTI com  $\text{Fe}^{3+}$  e ao percolar a solução de  $\text{S}^{2-}$  foi possível verificar que a quantidade quase dobrou para 6,1% indicando que possivelmente o  $\text{S}^{2-}$  transformou em  $\text{S}^0$  e parte ficou depositada na superfície da resina.

Além disso, na Figura 14 apresentam o mapeamento químico obtido por EDS da superfície das amostras de RTI com Na onde é possível verificar a distribuição do C, O, Na e S.

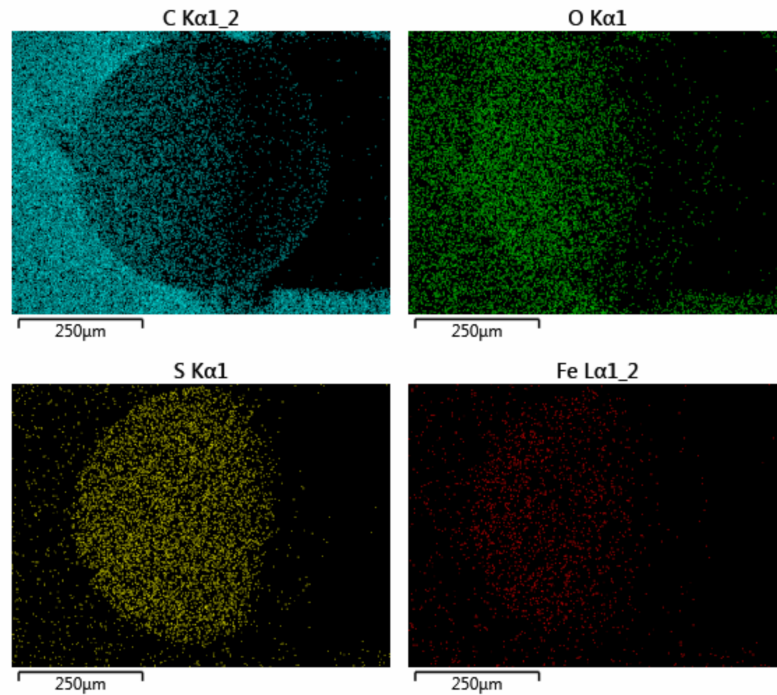
**Figura 14: Mapeamento químico obtido por EDS de RTI com Na**



**Fonte: autoria própria (2023)**

A Figura 15 onde também foi realizado o mapeamento elementar por EDS para a interação da RTI com  $\text{Fe}^{3+}$ , é observado a presença de ferro.

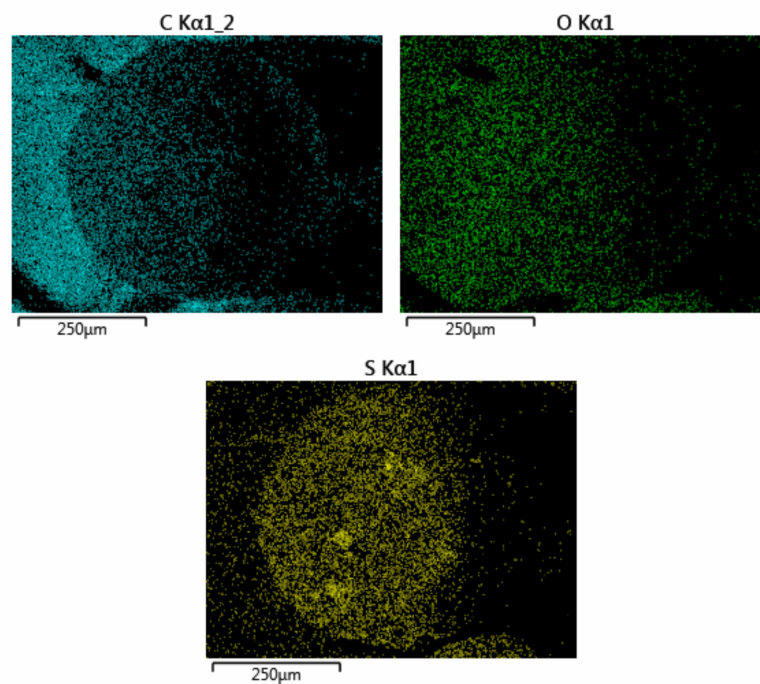
**Figura 15: Mapeamento químico obtido por EDS de RTI com  $\text{Fe}^{3+}$**



Fonte: autoria própria (2023)

A Figura 16 o mapeamento elementar por EDS para a interação da RTI com  $\text{S}^{2-}$ , é observado a presença de enxofre.

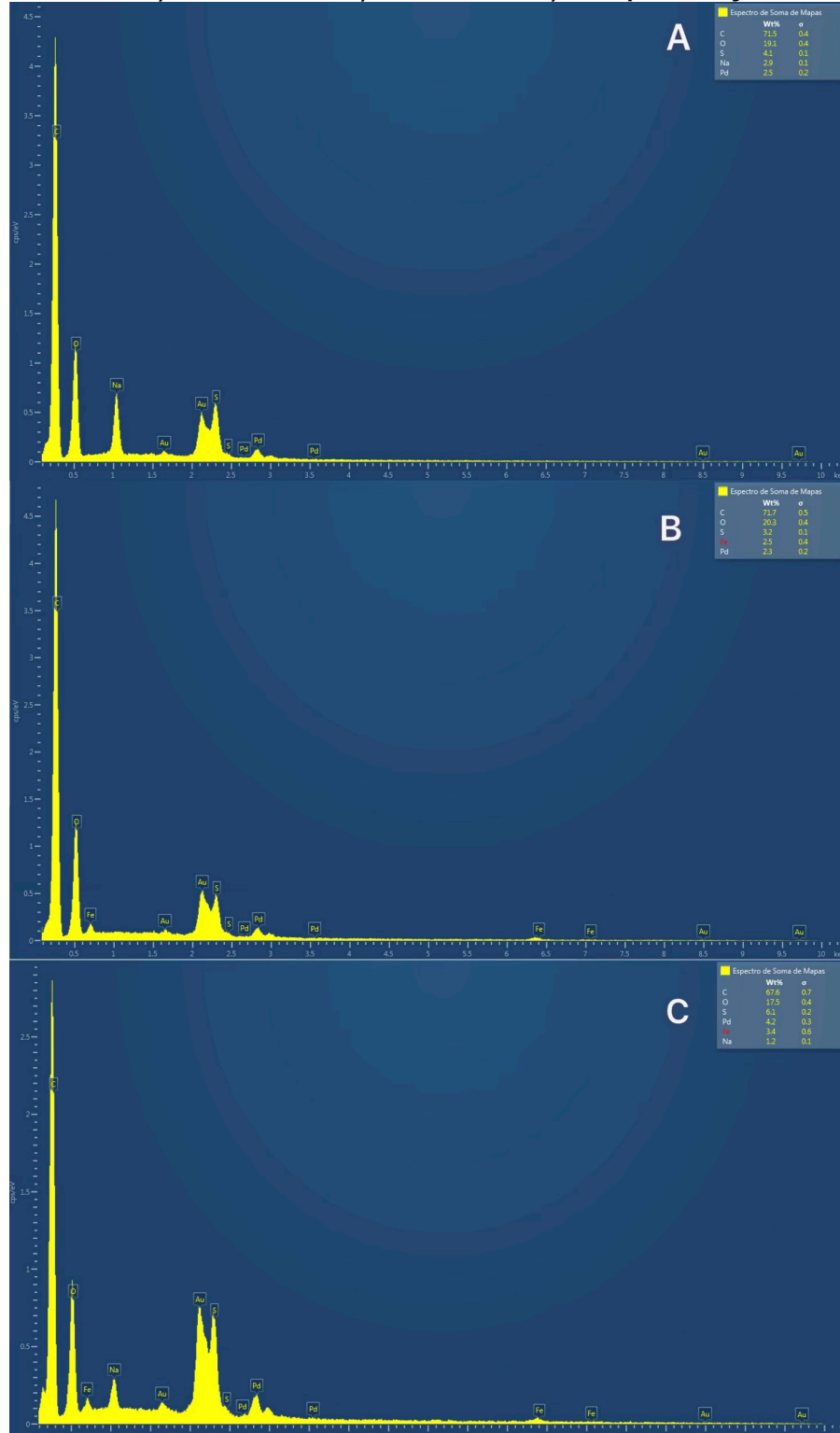
**Figura 16: Mapeamento químico obtido por EDS de RTI com  $\text{S}^{2-}$**



Fonte: autoria própria (2023)

O Gráfico 5 completa as informações da Tabela 13, ilustrando as análises de EDS.

Gráfico 5 - A) RTI com NaCl B) RTI com  $\text{Fe}^{3+}$  C) RTI após solução de  $\text{S}^{2-}$



Fonte: autoria própria (2023)

Apresentando a detecção dos átomos de cada elemento onde há a relação entre a energia aplicada em KeV (eixo X) em função do sinal normalizado detectado (eixo y). Através desses resultados podemos determinar que há uma redução de  $S^{2-}$  na solução aquosa e o mesmo está ficando preso na superfície da RTI.

## 7 CONCLUSÕES

Tendo em vista que a presença do  $H_2S$ , causa impactos no meio ambiente pela emissão de  $SO_x$  após a combustão e redução da vida útil de equipamentos devido a corrosão, torna-se fundamental o estudo da dessulfurização do biogás.

O tratamento de soluções contendo  $H_2S$  proveniente do biogás, utilizando o sistema  $Fe^{3+}$  adsorvido em resina de troca catiônica Dowex Marathon C. Ao longo dos experimentos foi verificada a possibilidade tratar soluções aquosas contendo  $H_2S$  absorvido.

Após o uso do sistema  $Fe^{3+}/RTI$ , e formação de  $Fe^{2+}/RTI$ , o uso de injeção de ar atmosférico causou o retorno de  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$ , possibilitando o uso contínuo do sistema para dessulfurizar biogás.

A RTI Dowex Marathon C tem a capacidade de remover íons de  $S^{2-}$  através da  $RTI/Fe^{3+}$  e possivelmente converter sulfeto ( $S^{2-}$ ) em enxofre elementar ( $S^0$ ) como verificado em análises de espectroscopia de raio X acoplada a microscópio eletrônico de varredura (EDS-MEV).

Para estudos posteriores importante a obtenção de um modelo de cinética da regeneração de  $RTI/Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$  em contato com o oxigênio, para embasar o dimensionamento de um sistema de purificação de biogás.

## REFERÊNCIAS

- AWE, Olumide Wesley *et al.* A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies. ***Waste and Biomass Valorization***, v. 8, n. 2, p. 267–283, 2017.
- BURYAN, Petr. Making biogas desulphurisation more effective by using surfactants. ***Acta Montanistica Slovaca***, v. 21, n. 1, p. 37–42, 2016.
- CAMPANER, Veridiana Polvani; LUIZ-SILVA, Wanilson. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. ***Química Nova***, v. 32, n. 1, p. 146–152, 2009.
- CAVALER, Jadiane Paola. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás a partir de soluções de ferro III produzidas por eletrólise: avaliação da cinética química de purificação e regeneração**. Orientador: Eduardo Eyng 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2021.
- COBZARU, Claudia; INGLEZAKIS, Vassilis. *Ion exchange*. [S.l.]: Elsevier Ltd, 2015. Acesso em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00010-0>
- COMPANY, The Dow Chemical. ***Product Data Sheet***. [S.l.: s.n.], 2009.
- FRARE, Laercio Mantovani; GIMENES, Marcelino Luiz; PEREIRA, Nehemias Curvelo. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. ***Engenharia Sanitaria e Ambiental***, v. 14, n. 2, p. 167–172, 2009.
- FREITAS, Denise Souza De; BARKI, Luana; VAZ, Gustavo Leitão. Estudo da corrosividade do enxofre elementar em E&P. **INTERCORR** 2014.
- HABASHI, F. (1993) A textbook of hidrometallurgy. **Metallurgie Extrative Québec, Enr.** Quebec. Canadá, p.375 – 405.
- HEROUT, M. *et al.* Biogas composition depending on the type of plant biomass used. ***Research in Agricultural Engineering***, v. 57, n. 4, p. 137–143, 2011.
- IBARZ, Albert; BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V. ***Unit operations in food engineering***. [S.l.: s.n.], 2002.
- KASINATH, Archana *et al.* Biomass in biogas production: Pretreatment and codigestion. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, v. 150, p. 111509, 2021. Acesso em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111509>
- KHOSHNEVISAN, Benyamin *et al.* A review on prospects and challenges of biological H<sub>2</sub>S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization. ***Biofuel Research Journal***, v. 4, n. 4, p. 741–750, 2017.
- KOHL, Arthur; NIELSEN, Richard. ***Gas Purification***. [S.l.: s.n.], 1976. v. 72.
- KRAYZELOVA, Lucie *et al.* Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. ***Reviews in Environmental Science and Biotechnology***, v. 14, n. 4, p. 703–725, 2015.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of Mica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 467–475, 1918.

LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II.-Liquids. **Journal of the Franklin Institute**, v. 184, n. 5, p. 721, 1917.

MALODE, Shweta J. *et al.* Recent advances and viability in biofuel production. **Energy Conversion and Management: X**, v. 10, n. December 2020, p. 100070, 2021. Acesso em: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100070>

MARGARIDA, Alzira; ALVES, De Jesus. **Determinação experimental de difusividades intraparticulares de aminoácidos em resinas de permuta iônica.** p. 119, Orientador: Maria Nazaré Pinheiro 2015. Dissertação de Mestrado em Processos Químicos e Biológicos - Instituto Superior de Engenharia de Coimbra 2015.

MCCABE, WARREN L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT. **Unit Operations of Chemical Engineering.** [S.l: s.n.], 2005. v. 136.

MORAGA, Jose Luis; MULDER, Machiel; PEREY, Peter. Future markets for renewable gases and hydrogen. What would be the optimal regulatory provisions?, 2019. **CERRE - Centre on Regulation in Europe.** Acesso em: <https://www.cerre.eu/publications/future-markets-renewable-gases-and-hydrogen>

NAJA, Ghinwa M. *et al.* Assessment of biogas potential hazards. **Renewable Energy**, v. 36, n. 12, p. 3445–3451, 2011. Acesso em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.025>.

PIAIA, ANDRÉIA APARECIDA. **Remoção de ferro e manganês de águas subterrâneas por resinas de troca iônica comerciais.** Orientador: Ilton J. Baraldi 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2021.

PIGOSSO, Adriana *et al.* **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato 2ª Edição.** [S.l: s.n.], 2022. v. 2. Acesso em: [www.embrapa.br/fale-conosco/sac](http://www.embrapa.br/fale-conosco/sac)

RAMADOSS, Ramsenthil; SUBRAMANIAM, Dhanasekaran. Adsorption of chromium using blue green algae-modeling and application of various isotherms. **International Journal of Chemical Technology**, v. 10, n. 1, p. 1–22, 2017.

RINTALA, Jukka A.; PUHAKKA, Jaakko A. Anaerobic treatment in pulp- and paper-mill waste management: **A review.** **Bioresource Technology**, v. 47, n. 1, p. 1–18, 1994.

RODIONOVA, M. V. *et al.* Biofuel production: Challenges and opportunities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8450–8461, 2017. Acesso em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.125>

SHARIATI-RAD; IRANDOUST; JALILVAND, Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in environmental samples using sodium 1,2-naphthoquinone-4-sulfonate and response surface methodology. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2016



SÍGOLO, Joel Barbujani; PINHEIRO, Cyntia Helena Ravena. Lodo de esgoto da ETE Barueri - SP: Proveniência do enxofre elementar e correlações com metais pesados associados. **Geologia USP. Série Científica**, v. 10, n. 1, p. 39–51, 2010.

SUBRAMANIAM, Yogeewari; MASRON, Tajul Ariffin. The impact of economic globalization on biofuel in developing countries. **Energy Conversion and Management: X**, v. 10, p. 100064, 2021. Acesso em: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100064>

MENDHAM, J. [et al.]. et al. **Vogel, análise química quantitativa**. 6. ed. RIO DE JANEIRO: LTC, 2002.

WALL, David M.; DUMONT, Mathieu; MURPHY, Jerry D. **Green gas**. [S.l: s.n.], 2018. v. 2018. Acesso em: <https://www.gasunie.nl/en/energy-transition/green-gas%0Ahttps://www.ieabioenergy.com/blog/publications/green-gas-facilitating-a-future-green-gas-grid-through-the-production-of-renewable-gas/>

WATANABE, Marcos D.B. *et al.* Process simulation of renewable electricity from sugarcane straw: Techno-economic assessment of retrofit scenarios in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 254, p. 120081, 2020. Acesso em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120081>

WUBS, Harm J.; BEENACKERS, Antonie A. C. M. Kinetics of the oxidation of ferrous chelates of EDTA and HEDTA in aqueous solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 11, p. 2580–2594, 1 nov. 1993. Acesso em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4908106>

ZULKEFLI, Nurul Noramelya *et al.* Overview of H<sub>2</sub>S Removal technologies from biogas production. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 11, n. 20, p. 12–14, 2016.