

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

JADIANE PAOLA CAVALER

**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**

DISSERTAÇÃO

MEDIANEIRA

2021

JADIANE PAOLA CAVALER

**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**

**Hydrogen Sulfide removal from biogas from Iron III solutions produced by
electrolysis: evaluation of the chemical kinetics of purification and regeneration**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós- Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Medianeira.

Discente: Jadiane Paola Cavaler

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

MEDIANEIRA

2021



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

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira**



JADIANE PAOLA CAVALER

**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**

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: 25 de Fevereiro de 2021

Prof Eduardo Eyng, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Carlos Eduardo Borba, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Prof Ilton Jose Baraldi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/02/2021.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida, pela vida, saúde, paciência e discernimento para a realização deste trabalho.

A minha família, meu pai Joercio, minha mãe Genice, e irmã Giovanna por todo o carinho, apoio e compreensão nos momentos de ausência durante esta etapa, vocês tiveram contribuição direta para a realização de alguns passos deste trabalho.

Ao meu amado Jhonatan, pela companhia em dias tão cansativos de análise, pelos auxílios no laboratório durante os finais de semana, e por todo o apoio psicológico durante esta etapa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Eyng pela dedicação, paciência, conhecimento e amizade durante a graduação, nas aulas da tão temida Operações Unitárias II e agora, nesta nova etapa que foi tão cheia de desafios.

Ao meu Coorientador, Prof. Dr. Laercio Frare, grande mestre o qual tive a oportunidade de dividir tantos momentos durante a graduação (meu eterno tutor do Grupo PetAmb), e durante o mestrado (estágio docente e orientação).

Queridos e estimados professores, obrigada por toda a contribuição que tiveram para a minha formação durante a graduação e agora na pós graduação. Palavras não são o suficiente para mensurar tamanha admiração que sinto por vocês dois.

Meu grande amigo Alexssander Tavares, obrigada pela amizade que começou no mestrado, foi para o meio profissional e que irá perdurar por toda a vida. Gratidão pelas inúmeras boas risadas que tivemos durante este tempo.

Aos meus queridos amigos da eterna turma M11-2012/1 de Engenharia Ambiental da UTFPR – Campus Medianeira, agora também mestres: Eduardo Ziglioli, Jhenifer Bastos, João Alino e Paula Remor por toda a contribuição e amizade nestes anos de graduação e mestrado.

A Propriedade Colombari, pela disponibilização do biogás e espaço para as análises, o meu muito obrigada.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira por todo o suporte dado durante esses 6 anos de formação acadêmica.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu sincero muito obrigada.

“Deus nunca disse que a jornada seria fácil;
Mas Ele disse que a chegada valeria a pena.”
(Max Lucato).”

RESUMO

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.** 2021. 65 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

Biogás é uma mistura gasosa proveniente da digestão anaeróbica dos resíduos orgânicos, composto por metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e outros gases traço, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Apresenta grande potencial para geração de energia, pois possui alto poder calorífico. Porém para sua utilização é necessário que seja submetido a processos de remoção de H_2S , pois este em concentrações elevadas causa danos potenciais a saúde humana, além de altamente corrosivo. Na busca por metodologias para a purificação do biogás, sistemas de absorção química vem demonstrando bastante eficiência na remoção de sulfetos de hidrogênio. O presente trabalho buscou produzir três soluções de Ferro para purificação de biogás, de concentração $0,35 \text{ g.L}^{-1}$ definidas em ensaios preliminares, utilizando um sistema de eletrólise com eletrodos de Ferro e NaCl como eletrólito, alterando somente a corrente elétrica e fixando o tempo em 8,5 minutos. Avaliaram-se as concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{Total} das soluções imediatamente após seu preparo e durante os ensaios de purificação, minuto a minuto durante 14 min. A solução de ferro foi introduzida em uma coluna, utilizada então para remover o H_2S do biogás, e depois regenerou-se a solução com a passagem de ar durante 20 minutos. A partir dos resultados cinéticos para a purificação e regeneração, buscou-se ajustes de cinética para as duas etapas, utilizando os modelos de primeira e segunda ordem, além do teste com o modelo sigmoidal – Logistic. Para o tratamento dos dados, utilizou-se o RMSE a partir do Microsoft Excel e a plataforma solver. O modelo cinético obtido para ambas as etapas foi o sigmoidal, também conhecido como logistic.

Palavras-chave: Eletrólise, Purificação de biogás, Cinética química, Modelagem.

ABSTRACT

Cavaler, Jadiane Paola. **Hydrogen Sulfide removal from biogas from Iron III solutions produced by electrolysis: evaluation of the chemical kinetics of purification and regeneration.** 2021. 65 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

Biogas is a gas mixture from the anaerobic digestion of organic waste, composed of methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂) and other trace gases, such as hydrogen sulfide (H₂S). It has great potential for energy generation, as it has high calorific value. However, for its use, it is necessary that it be subjected to H₂S removal processes, as this in high concentrations causes potential damage to human health, in addition to being highly corrosive. In the search for methodologies for the purification of biogas, chemical absorption systems have shown to be very efficient in removing hydrogen sulfides. The present work sought to produce three iron solutions for biogas purification, with a concentration of 0.35 gL⁻¹ defined in preliminary tests, using an electrolysis system with electrodes of iron and NaCl as electrolyte, changing only the electric current and fixing the time in 8.5 minutes. The concentrations of Fe²⁺, Fe³⁺ and Fe_{Total} of the solutions were evaluated immediately after their preparation and during the purification tests, minute by minute for 14 min. The iron solution was introduced into a column, then used to remove the H₂S from the biogas, and then the solution was regenerated with the passage of air for 20 minutes. From the kinetic results for the purification and regeneration, kinetics adjustments were sought for the two stages, using the first and second order models, in addition to the test with the sigmoidal model - Logistic. For data treatment, RMSE was used from Microsoft Excel and the solver platform. The kinetic model obtained for both stages was the sigmoidal, also known as logistic.

Keywords: Electrolysis, Biogas purification, Chemical kinetics, Modeling.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema representativo do módulo utilizado para o preparo das soluções de Fe por eletrólise.....	28
Figura 2 – Sistema de eletrólise utilizado para produção das soluções de Fe .	29
Figura 3 – Esquema representativo do módulo utilizado para os ensaios de purificação.....	31
Figura 4 – Coleta de amostra da coluna durante os ensaios de purificação. ...	33
Figura 5 – Esquema representativo do módulo utilizado para os ensaios de regeneração	34
Figura 6 – Ajustes de cinética para a ordem 1 referentes aos ensaios A (a), B (b) e C (c) de purificação.	39
Figura 7 – Ajustes de cinética para a ordem 2 referentes aos ensaios A (a), B (b) e C (c) de purificação.	41
Figura 8 – Ajustes de cinética para modelo sigmoidal referentes aos ensaios A (a), B (b) e C (c) de purificação	43
Figura 9 – Comparativo entre os três ajustes testados para os ensaios de purificação A (a), B (b) e C (c) de purificação.....	45
Figura 10 – Ajustes cinéticos de primeira ordem e modelo sigmoidal - Logistic referentes aos ensaios A (a), B (b) e C (c) de regeneração.....	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais gases que compõem o biogás.	13
Tabela 2 - Composição média do biogás oriundo substratos distintos.....	14
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do H ₂ S.	15
Tabela 4 – Parâmetros definidos para a eletrólise.	29
Tabela 5 – Distribuição da realização dos ensaios	32
Tabela 6 – Concentrações de Fe ³⁺ nas soluções antes e após a purificação ..	37
Tabela 7 – Percentual de remoção de H ₂ S para cada solução	38
Tabela 8 – Parâmetros de ajuste para a cinética de primeira ordem.	38
Tabela 9 – Parâmetros de ajuste para a cinética de segunda ordem.	41
Tabela 10 – Parâmetros de ajuste para o modelo Sigmoidal	43
Tabela 11 – Valores de RMSE e R ² da etapa de purificação	46
Tabela 12 – Parâmetros de ajuste para a Cinética de primeira ordem e Sigmoidal na etapa de regeneração.....	47
Tabela 13 – Valores de RMSE e R ² obtidos na etapa de regeneração.....	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1. BIOGÁS.....	13
2.2. SULFETO DE HIDROGÊNIO – H ₂ S.....	14
2.3. TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS	16
2.3.1. Adsorção	16
2.3.2. Biodessulfurização	17
2.3.3. Absorção	17
2.3. ELETROLÍSE	20
2.4. CINÉTICA QUÍMICA	22
2.4.1. Cinética química de primeira ordem	23
2.4.2. Cinética química de segunda ordem	24
2.5. MODELOS SIGMOIDAIS PARA AJUSTES CINÉTICOS	24
2.6. ESTADO DA ARTE DAS TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DO BIOGÁS	25
3. OBJETIVOS	27
3.1. OBJETIVO GERAL	27
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. PRODUÇÃO DAS SOLUÇÕES DE IONS FERRO	28
4.2. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Fe ²⁺ , Fe ³⁺ E Fe ^{Total}	30
4.2.1. Procedimento para determinação da concentração de íons de Fe ²⁺ em solução	30
4.2.2. Procedimento para determinação da concentração de Fe ^{Total} em solução.....	30
4.2.3. Determinação de Fe ³⁺	30

4.4. REGENERAÇÃO DA SOLUÇÃO	33
4.5. AJUSTE CINÉTICO DOS DADOS	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS SOUÇÕES OBTIDAS DA ELETRÓLISE EM TERMOS DE Fe^{2+} , Fe^{3+} E Fe^{Total}	37
5.2. AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS AOS ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO	37
5.2.1. Modelo cinético de Primeira Ordem	38
5.2.2. Modelo Cinético de segunda Ordem	40
5.2.3. Modelo Sigmoidal	42
5.1.4. Comparativo entre os ajustes para os ensaios de purificação	44
5.2. AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS AOS ENSAIOS DE REGENERAÇÃO	46
6. CONCLUSÕES	50
7. REFERENCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação mundial com as limitadas reservas de combustíveis fósseis impulsionou pesquisas para a obtenção de fontes alternativas de energia, implantando ações práticas que objetivam o desenvolvimento sustentável. Analisando a matriz energética brasileira é possível destacar sua diversificação quanto ao crescente emprego de fontes renováveis de energia, ampliando o leque de possibilidades de aumento da demanda energética. Dentre as alternativas encontradas, destacam-se as fontes que além de geração de energia, ainda contribuem com a minimização de aspectos e impactos ambientais.

Uma das alternativas possíveis para o alcance de uma matriz energética renovável é a produção de biogás, que além de proporcionar um descarte correto dos resíduos provenientes de atividades agropecuárias e efluentes urbanos, ainda contribui com a expansão do agronegócio e diversas outras vantagens, obtendo como produto da biodigestão anaeróbia destes resíduos, a geração de energia térmica e produção de biometano.

O biogás é uma mistura gasosa proveniente da decomposição anaeróbia dos resíduos orgânicos. Sua composição é, basicamente, constituída por metano (CH_4) em sua maior totalidade, apresentando também concentrações consideráveis de dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) e outros gases traço.

A purificação do biogás é um dos fatores mais importantes para torná-lo uma fonte viável de energia renovável, devido aos custos causados pela corrosão dos equipamentos pela presença do H_2S e ao baixo rendimento da combustão pela alta concentração do CO_2 . Portanto, um sistema de purificação deve possuir, como característica principal, um baixo custo de implantação e operação e uma alta eficiência de remoção dos contaminantes apresentados.

Há uma grande diversidade quanto as tecnologias empregadas para a remoção ou redução de compostos contaminantes encontrados do biogás, dentre as mais difundidas é possível destacar a absorção, adsorção e biodessulfurização.

No presente trabalho, buscou-se a remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás por absorção com reação química, a partir da produção de soluções contendo íons Ferro por um sistema de eletrólise, com o intuito de minimizar a interferência causada na reação entre Fe^{3+} e H_2S pelo uso de sais nas soluções. Buscou-se também regenerar as soluções após o tratamento do biogás, investigando para as duas análises, um modelo cinético que descrevesse o comportamento das reações no decorrer do tempo entre Fe^{3+} e o H_2S na purificação, e Fe^{2+} e O_2 , na regeneração.

Diversas abordagens na literatura visam a remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás, contudo, um método economicamente viável, com eficiência de remoção satisfatória e com redução na geração de subprodutos ou resíduos sólidos, é de fato um dos grandes objetos de estudo. A aplicação da cinética de reação química neste trabalho visa auxiliar o embasamento de projetos futuros de sistemas de purificação de biogás que utilizem colunas de absorção com reações químicas, subsidiando estudos de viabilidade econômica destas aplicações.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. BIOGÁS

Biogás é o nome designado ao composto gasoso resultante do processo de biodigestão da matéria orgânica, por diversos grupos de microrganismos que não necessitam de oxigênio para seu crescimento. É constituído predominantemente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) e com baixas concentrações de outros gases, denominados gases traço, destacando entre estes o sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H₂S), nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂) (BLEY Jr., 2015), como representado na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais gases que compõem o biogás.

Gás	Sigla	Concentração no Biogás (%)	Poder Calorífico (kWh.kg ⁻¹)	
			Inferior	Superior
Metano	CH ₄	50 - 80	13,88	15,40
Dióxido de Carbono	CO ₂	20 - 40	-	-
Hidrogênio	H ₂	1 - 3	33,29	39,40
Nitrogênio	N ₂	0,5 - 0,3	-	-
Sulfeto de Hidrogênio e outros	H ₂ S, CO e NH ₃	1 - 5	4,22; 2,8 e 5,16	4,58; 2,8 e 6,23

Fonte: COLDEBELLA, 2006; REGO, 2006.

Sua composição varia conforme o tipo de biomassa a ser utilizada (Tabela 2) e das condições físico-químicas no biodigestor (pH, temperatura, alcalinidade), além da presença de ânions como sulfatos e nitratos (NOYOLA et al., 2006).

Gomez et al. (2013), propõe três categorias de biomassa para a produção de biogás: (1) resíduos oriundos de atividades agrícolas, tais como excretas líquidas de animais, restos de alimentos e resíduos de colheitas e culturas energéticas; (2) resíduos urbanos, tais como os orgânicos domiciliares e municipais, e de estações de tratamento de esgoto; (3) subprodutos industriais

como glicerina, subprodutos de processamentos de alimentos ou remanescentes de separadores de gordura.

Tabela 2 - Composição média do biogás oriundo substratos distintos

Biomassa residual (efluente)	Biogás		
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (ppm)
Abatedouro de aves	68,2	29,6	1.897
Amidonaria (mandioca)	54,3	44,9	97
Bovinocultura leiteira	59,6	39,1	329
Suínocultura - Produção de leitões	68,4	30,6	1.309
Suínocultura - terminação	62,0	37,0	2.782

Fonte: Lins et al., 2015.

Após remoção da umidade, H₂S e CO₂, o biogás pode ser utilizado para queima na produção de calor, ou ser convertido em energia elétrica em unidades de cogeração. Ainda pode ser submetido a tratamentos de melhoria na qualidade, recebendo o nome de biometano e podendo ser utilizado em todas as aplicações onde há a utilização de gás natural (GOMES, 2013).

2.2. SULFETO DE HIDROGÊNIO – H₂S

O H₂S é um gás incolor, altamente tóxico à saúde humana, que apresenta odor desagradável em baixas concentrações. Já em altas concentrações é inodoro, o que o torna mais perigoso ao homem, pois pode torna-se imperceptível. Pequenas exposições podem causar irritação nos olhos e nariz, tontura, fadiga, náusea, tosse, diarreia, perda de apetite, irritação na pele, dor no peito, gastrite, dor de cabeça e danos neurológicos. Já exposições elevadas podem resultar problemas mais sérios como coma imediato, convulsões, e até óbito imediato (GUERRERO et al., 2016). As propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio estão dispostas na tabela 4.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do H₂S.

Propriedades físico-químicas	Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)
Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	34,081
Cor	Incolor
Estado físico	Gasoso
Ponto de Fusão (°C)	-85,09
Ponto de ebulição (°C)	-60,33
Densidade a 0°C, 1 atm (g.L ⁻¹)	1,5392
Densidade no ar	1,189 (ar = 1,00)
Pressão de vapor a 20°C (mmHg)	13.600
Odor	ofensivo

Fonte: Adaptado de ATSDR (2014).

Independente de qual for a finalidade da utilização do biogás, o principal objetivo dos processos de tratamento é a remoção das impurezas, principalmente o sulfeto de hidrogênio (MIKI, 2018). Esta substância é formada pela fermentação anaeróbica de proteínas contendo enxofre na fase de sulfetogênese (TUINIER; ANNALAND, 2012).

Quando em faixas de 10 a 500 ppm, além do risco à saúde humana, caso não seja removido, o H₂S em contato com a água presente no biogás pode causar graves corrosões nos equipamentos. A combustão ainda promove a formação de dióxido de enxofre, que ao entrar em contato com a atmosfera podem acontecer reações e ocasionar danos como a chuva ácida (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Outros pontos negativos da presença do H₂S são a inibição de atividades microbianas e a competição existente entre os microrganismos produtores deste gás e do metano. Devido a estas propriedades prejudiciais ao processo, independentemente de sua concentração, o H₂S torna-se o principal contaminante presente no biogás, limitando a utilização deste. A remoção desta substância torna-se imprescindível (GUERRERO et al., 2016).

A remoção de H₂S é um fator capaz de interferir na viabilidade tecnológica e econômica do processo de purificação do biogás, uma vez que tal etapa requer uso de tecnologias e também gera custos, que podem ser elevados, dependendo do método a ser utilizado (LOVANE et al., 2014).

2.3. TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS

Os processos para dessulfurização do biogás podem ser físicos (adsorção, absorção), químicos (adição de compostos de ferro no substrato, filtros com óxido de ferro) ou biológicos (biodessulfurização, injeção de oxigênio no biodigestor) (CIBIOGÁS; UNIDO, 2020). Entretanto, variáveis como a vazão de gás, concentração de H₂S presente e a destinação dos resíduos gerados durante o tratamento devem ser consideradas para a escolha da melhor metodologia (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

2.3.1. Adsorção

Dentre as técnicas utilizadas para a purificação de biogás, a adsorção destaca-se por ser uma das mais conhecidas e utilizadas por alcançar altas porcentagens de eficiência (MESCIA, 2011). Caracteriza-se por ser um fenômeno onde o componente de interesse de uma fase gasosa ou líquida é transferido para a fase sólida, normalmente de elevada área superficial denominada adsorvente (ANDRIANI, et al. 2013).

O biogás passa em uma coluna de leito fixo contendo a substância adsorvente que tenha afinidade com o sulfeto de hidrogênio, fazendo com que este fique retido na fase sólida. O regime do processo é considerado semi-contínuo, pois o adsorvente é gradualmente saturado, possuindo vida útil curta e sem sistema de regeneração, gerando altas quantidades de resíduos no sistema de purificação, não sendo aconselhável para tratamentos em larga escala. (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

Os adsorventes mais comuns em processos de remoção de H₂S por adsorção são o carvão ativado, os poliméricos e as zeólitas (naturais e sintéticas), pois possuem microporosidades bem desenvolvidas, facilitando o processo, pois as moléculas de H₂S possuem tamanho equivalente a microporos. (SISANI et al., 2014).

Há ainda a possibilidade de embeber o carvão ativado com alguns outros compostos, tais como permanganato de potássio (KMnO_4), iodeto de potássio (KI), carbonato de potássio (K_2CO_3) ou óxido de zinco (ZnO), pois estes agem como catalizadores, aumentando a capacidade de adsorção e a velocidade da reação de oxidação do sulfeto de hidrogênio a partir da combinação de microporosidade e propriedades oxidativas (PETERSSON; WELLINGER, 2013).

2.3.2. Biodessulfurização

A remoção biológica de sulfetos de hidrogênio do biogás pode ser realizada por meio da biodessulfurização, método que consiste no emprego de um grupo específico de microrganismos aeróbios que utilizam o H_2S como fonte de energia, gerando como subproduto o enxofre elementar, que ficará disponível no digestato para nutrição do solo. Esta técnica pode ser realizada dentro do biodigestor, necessitando fornecimento de oxigênio ao sistema, já que se baseia na oxidação biológica elementar (CIBIOGÁS; UNIDO, 2020).

É necessário destacar que os métodos biológicos possuem uma maior sensibilidade e cinética mais lenta quando comparado a outras alternativas de tratamento (SAHOTA et al., 2018).

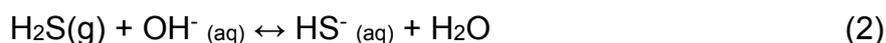
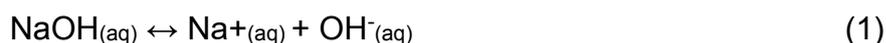
2.3.3. Absorção

As tecnologias de purificação por absorção consistem em operações unitárias onde ocorre a transferência de um soluto contido em um gás para um líquido. Podem ser processos físicos, a partir de diferenças de solubilidade gás/líquido, ou químicos, ocorrendo reação química entre o soluto e compostos do líquido. (GASPAROVIC, 2019).

A reação química possui a característica de aumentar a taxa de absorção, e, conseqüentemente a eficiência de transferência de massa, potencializando a solubilidade em função da reação que ocorre no contato da solução com o gás que se pretende remover (LEITE, et al., 2005).

O H₂S possui afinidade química com cátions metálicos, podendo dividir o processo de absorção química em duas classes: uma envolvendo a oxidação do sulfeto (S²⁻ a S⁰) e outra baseada na captura do sulfeto, formando as precipitações de sais metálicos (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

O hidróxido de sódio (NaOH) caracteriza-se por ser uma das metodologias mais antigas de remoção de H₂S do biogás. Sua aplicação limita-se apenas a grandes volumes de gás que necessitam de tratamento, ou concentrações de H₂S elevadas, pois são necessários requisitos técnicos para manusear a solução caustica (PETERSSON; WELLINGER, 2009). Colturato et al. (2016) apontam as reações químicas envolvidas na dessulfurização de biogás por hidróxido de sódio (equações 1 e 2), que resultam na formação de sulfeto de sódio e hidrossulfeto de sódio.



A desvantagem do uso da solução de NaOH é a contaminação de grandes volumes de água com sulfeto de sódio. O hidróxido de sódio pode reagir também com o CO₂, e, inicialmente ser regenerado, porém, possui um custo muito elevado, muitas vezes tornando inviável (ZORN, 2005).

A solução de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) também é muito utilizada em sistemas de absorção para purificação de biogás. Tal composto é facilmente encontrado e possui custos relativamente baixos na operação de lavadores de gases. Porém apresenta algumas desvantagens, como o controle de sua consistência e a remoção das grandes quantidades do precipitado de carbonato de cálcio formado nos tanques de mistura e lavadores (NAS, 1977).

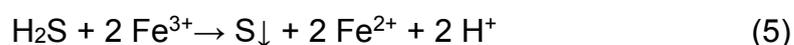
Machado et al. (2015) salienta que a reação do (Ca(OH)₂) com o H₂S resulta em sulfeto de cálcio e água (equação 3). O sulfeto de cálcio (CaS) pode ser oxidado a sulfato de cálcio, tornando viável a utilização deste na agricultura.



Para a lavagem do biogás por absorção, geralmente são utilizadas colunas fabricadas em materiais resistentes a corrosão. Para otimizar o tempo de reação e intensificar o contato com o H₂S, as colunas geralmente possuem formato cilíndrico, de maior comprimento e menor diâmetro, além de serem dispostas na posição vertical. O volume interno pode ser preenchido ou não com uma solução (química ou água), e o fluxo de gás usualmente entra pela parte de baixo da coluna, fluindo em modo contracorrente, e saindo na parte superior da coluna, onde é coletado (KUNZ, et al. 2019).

As técnicas de purificação por absorção química apresentam alta eficiência de remoção (99%), havendo a possibilidade de lidar com uma grande diversidade de poluentes, permitindo também a conversão do poluente em um produto químico ou resíduo sólido, proporcionando o descarte adequado (HORIKAWA et al. 2004).

A solução de íons Fe liberadas no processo de eletrólise também pode ser utilizada para a purificação do biogás (MAYER, 2019). Na eletrólise, a molécula de água é dividida em oxigênio e hidrogênio pela eletricidade, ou seja, ocorre a separação do ânodo e do cátodo. Dependendo do eletrodo a ser utilizado há também a liberação de outros íons, no caso dos de Fe, são liberados Fe²⁺ e Fe³⁺ (COSTA, 2012). Esses íons podem ser utilizados para reduzir o sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar durante a absorção química, de acordo com as Equações (4) e (5).



Para Horikawa et al. (2004), esse tratamento apresenta vantagens aos demais, pois além de remover o poluente no fluxo gasoso, ainda converte o produto em enxofre elementar, produto estável, que pode ser facilmente recolhido e enviado para a destinação final correta, ou, pode ser comercializado.

Mayer (2019) produziu soluções de íons Fe eletroquimicamente a partir de planejamentos experimentais com variáveis independentes: o pH e os tempos de eletrólise, obtendo como variável resposta o tempo de desativação das

soluções quando utilizadas para purificação de biogás. Os resultados indicaram que quanto maiores os valores de pH dentro da faixa de estudo, maiores foram as eficiências de remoção de H₂S.

As etapas de regeneração da solução são apresentadas pelas Equações (6) e (7):



Maia et al. (2017), buscaram a purificação de biogás a partir de um sistema de bancada em escala piloto, utilizando uma solução de Fe/EDTA. o trabalho objetivava encontrar uma relação líquido-gás ótima para o sistema, por meio de testes de diferentes concentrações de soluções de Fe/EDTA. Após as análises e otimização a partir de um DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional), os autores chegaram a um percentual de 99% de eficiência de remoção após 35 minutos de ensaio, utilizando Fe/EDTA em uma concentração de 0,2 mol.L⁻¹ e razão L/G de 1,27.

2.3. ELETRÓLISE

A eletrólise é um processo químico não espontâneo, onde a energia elétrica é a força motriz para a ocorrência de reações químicas. Por meio de passagem de corrente elétrica ocorre a decomposição de uma substância, convertendo então a energia elétrica em energia química (HAMANN *et al.*, 2007 Apud PALHARES, 2016).

Durante o processo de eletrólise, ocorrem as reações de oxidação e redução das espécies envolvidas. Um sistema eletroquímico basicamente possui no mínimo dois eletrodos (condutores eletrônicos) em imersão num eletrólito (condutor eletrolítico), ambos podem ou não participar das reações químicas (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Quando os eletrodos são colocados em um recipiente contendo o eletrólito e ligados a um gerador de corrente contínua, os íons positivos que são

denominados cátions são atraídos para o eletrodo negativo e os ânions (íons negativos), são atraídos para o eletrodo positivo (CISCATTO, 1988).

Chegando ao eletrodo positivo, os ânions tornam-se partículas neutras, pois doam os elétrons que tem em excesso. Já os elétrons, entram no polo positivo do gerador, atravessando este e saindo pelo polo negativo, neutralizando os íons positivos que chegam neste eletrodo. O circuito elétrico fecha com o eletrólito funcionando como um condutor, onde os íons positivos e negativos possuem movimentações opostas. O processo descrito acima é denominado eletrólise (CISCATTO, 1988).

A descoberta da eletrólise foi realizada por Faraday (Equação 8). A partir dos estudos de indução eletromagnética, o cientista chegou a duas leis importantes relacionando a substância produzida nos eletrodos com a quantidade de energia utilizada no processo de eletrólise. A quantidade da substância formada no decorrer da eletrólise, é diretamente proporcional a carga elétrica que passará mediante a solução aquosa. Utilizando a mesma intensidade elétrica nos eletrólitos, o peso da substância depositada pela passagem desta corrente deve ser proporcional a sua valência química (MARQUES, 2017).

$$m = K.E.i.t \quad (8)$$

Onde:

m= massa da substância (em gramas);

K= constante de Faraday;

E= equivalente-grama;

i= intensidade da corrente elétrica (A);

t= tempo em segundos.

A eletrólise é muito utilizada na produção de hidrogênio para diversas finalidades. Alguns destes trabalhos são de Knob (2013) que produziu hidrogênio por eletrólise com eletrodos de alumínio (5 cm²) e solução de NaCl, com alimentação energética com painel solar fotovoltaico. Palhares (2016) também desenvolveu tal estudo com a mesma finalidade e fonte energética de

alimentação, porém com eletrodos de aço inox 304 testados com diversas concentrações de solução de NaOH.

O emprego do processo de eletrólise na produção de soluções de Fe para a purificação de biogás, se deve ao fato de que uma simples dissolução de sais de ferro em água, proporcionarem soluções com alta salinidade, o que diminui a solubilidade de gases, em especial do H₂S que se pretende remover, e que deve ser transferido da fase gasosa (biogás) para a fase líquida (solução absorvedora). Logo, a partir da eletrólise em meio aquoso, é possível o preparo de uma solução empregando uma quantidade reduzida de sal (apenas uma concentração mínima de NaCl para fornecer condutividade ao sistema), e variando a corrente elétrica na fonte de energia, obter concentrações distintas e consideráveis de Fe²⁺ e Fe³⁺.

2.4. CINÉTICA QUÍMICA

A cinética química, é a ciência responsável pelo estudo da velocidade das reações químicas, e dos fatores que as influenciam. Há várias formas de classificação das reações químicas, geralmente, as mais utilizadas são o número e o tipo de fases envolvidas, que separam os sistemas em homogêneos e heterogêneos. (CONSTANTINO, 2014).

Reações homogêneas possuem apenas uma fase, enquanto as heterogêneas necessitam pelo menos de duas fases para ocorrerem, como exemplo, as reações de absorção gás-líquido, classificadas como heterogêneas. Além disso, muitas variáveis podem afetar a velocidade de uma reação (temperatura, pressão, composição) (LEVENSPIEL, 2000).

De acordo com Pereira (2012), a velocidade (Equação 9) de uma reação pode ser definida como a redução de concentração (mol/L) de um dos reagentes ao decorrer do tempo.

Portanto, tem-se o formato usual de equação para a velocidade:

$$v(t) = k [A]^m \cdot [B]^n \quad (9)$$

Onde a velocidade (v) é expressa em função das concentrações dos reagentes $[A]$ e $[B]$, m e n são, respectivamente as ordens da reação e k é a constante de velocidade em função do tempo.

O autor ainda apresenta que a ordem da reação pode ser definida como a relação matemática existente entre a velocidade de reação e a concentração (em matéria) dos reagentes envolvidos, reforçando que esta é uma grandeza que geralmente é obtida a partir de dados experimentais, sem conhecimento real dos mecanismos que envolvem a reação.

Existem modelos tradicionais que explicam boa parte das cinéticas de reações químicas, destacando-se entre estas as de primeira e segunda ordem. Contudo, há a ocorrência de reações que não são explicadas por esses modelos, havendo a necessidade de se utilizar métodos menos difundidos para ajuste das curvas.

2.4.1. Cinética química de primeira ordem

Reações de primeira ordem, representadas pelas Equações 10 e 11, ocorrem quando a velocidade de reação é dependente da concentração do reagente, tornando-se diretamente proporcional a esta (YOSHIOKA; STELLA, 2002).

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad (10)$$

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (11)$$

Onde " C_0 " é a concentração inicial, " C " é a concentração em um dado período de tempo " t ", e " k " é a constante cinética da reação [t^{-1}].

2.4.2. Cinética química de segunda ordem

De acordo com (Prista, et al., 1990), quando a velocidade de reação for proporcional ao quadrado do seu produto, a reação será de ordem 2, de acordo com as Equações 12 e 13:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2 \quad (12)$$

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t \quad (13)$$

2.5. MODELOS SIGMOIDAIS PARA AJUSTES CINÉTICOS

O modelo sigmoideal caracteriza-se por ser aquele que ocorre entre duas assíntotas horizontais, em um único ponto de inflexão. Por meio destes modelos, característicos pelo formato em “S” é possível observar o comportamento dinâmico de uma variável x , caracterizada como uma função de tempo $x=x(t)$, que aumenta de forma contínua, e que pode ser descrito por uma equação diferencial (Equação 14) (CARRILLO; GONZÁLEZ, 2002).

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x) \quad (14)$$

Gasparovic (2017) aponta que a aplicação de ajuste de curvas sigmoideais vem sendo muito comum na cinética de processos de diversas áreas, mas com destaque no tratamento de resíduos. Çelekli et al. (2012) investigaram a cinética de biossorção do corante Vermelho Reativo 120 do grupo azo, onde os dados experimentais foram melhor descritos pelo modelo sigmoideal logístico.

2.6. ESTADO DA ARTE DAS TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DO BIOGÁS

Para que o uso do biogás se torne viável, como já citado anteriormente, há a necessidade da remoção dos componentes que reduzam seu poder calorífico (CO_2), possuam características tóxicas e influenciem na qualidade do gás gerado (H_2S), e qualquer outra impureza que não possibilite a sua utilização como gás natural e também produção de energia elétrica. Nos últimos 5 anos, diversos avanços podem ser observados nas publicações realizadas quanto a metodologias e técnicas para a purificação, também denominada como *upgrading* do biogás.

De acordo com a Agência Internacional de Energia, a IEA (2020), apenas 5% de todo o biogás gerado no mundo em 2018 foi utilizado para a produção de biometano, passando por processos de purificação e destinado as redes de gás natural, ou utilizados como combustível veicular.

Assunção, et. al (2020), apresentam a avaliação de tendências para a produção e utilização do biometano a partir de *Tech-Mining & Road Mapping*. Ainda, segundo os autores, várias tecnologias baseadas em métodos físico-químicos vêm sendo empregadas na purificação do biogás, destacando-se entre as mais utilizadas em escala industrial a lavagem de gases com água (absorção física), Absorção por oscilação de pressão (PSA), Absorção química com a utilização de aminas e a separação por membranas.

Apesar da ênfase que alguns autores dispõem quanto as técnicas mais utilizadas, a remoção biológica vem sendo muito aderida nas publicações dos últimos anos, na maioria das vezes em sistemas híbridos, atuando conjuntamente com uma técnica físico-química de purificação.

Zhang et al. (2020) avaliaram a viabilidade da remoção simultânea de siloxanos e H_2S do biogás por meio da utilização de um filtro aeróbio de biotrickling (BTF). Buscou-se também observar o comportamento cinético do processo de remoção do H_2S , que resultou em uma cinética de primeira ordem. Para a remoção do decametilciclopentasiloxano (D5) o processo resultou em uma eficiência de 52%, já para o H_2S , foi de 95%.

Um composto com bastante destaque em sistemas de bancada é a solução de Fe/EDTA. Marín et al (2020), buscaram a otimização de um processo de depuração química a partir de um solvente a base de carbonato de Fe/EDTA para a remoção por absorção química em simultâneo de CO₂ e H₂S. As interações entre as variáveis de controle foram avaliadas, fornecendo condições ideais para cada um. A molaridade da solução Fe/EDTA foi um fator relevante avaliado, pois interferiu na concentração de H₂S. Os autores apontam ainda que chegaram a concentrações de CO₂ menores que 2% e metano (CH₄) superiores a 97%, o que possibilitou a validação do processo de *upgrading* do biogás a base de Fe/EDTA/Carbonato.

Apesar das pesquisas realizadas sobre as tecnologias de purificação de biogás, ainda existem muitos desafios, principalmente nos custos envolvidos nos processos e quanto a eficiência energética do biogás. (ASSUNÇÃO, ET. AL 2020).

A aplicação da cinética de reação química neste trabalho visa contribuir com estudos futuros que visem a aplicação de colunas de absorção com reações químicas para o tratamento do biogás.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a cinética química de reação nas etapas de purificação de biogás por absorção química e regeneração das soluções de íons Ferro preparadas eletroquimicamente.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparo de soluções contendo íons Fe^{3+} , em diferentes concentrações, por meio da eletrólise;
- Monitorar ao longo do tempo, a remoção do H_2S do biogás por absorção com reação química, a partir do Fe^{3+} presente na solução produzida eletroquimicamente;
- Monitorar ao longo do tempo, o processo de regeneração da solução utilizada para a purificação do biogás;
- Ajustar os modelos cinéticos para as etapas de purificação e regeneração.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios experimentais podem ser divididos em 3 etapas principais:

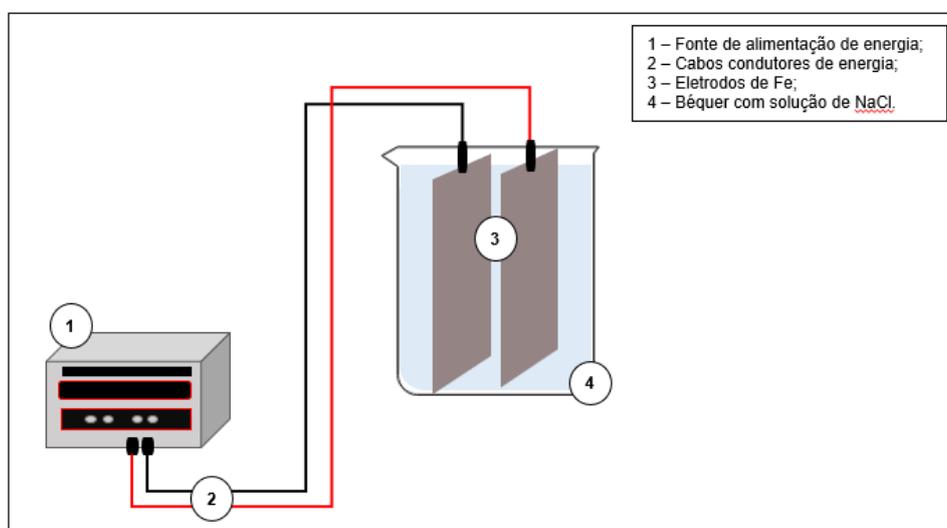
- i) Preparo de soluções contendo íons de Fe por meio de eletrólise;
- ii) Realização de ensaios de purificação de biogás com as soluções preparadas por eletrólise;
- iii) Realização de ensaios de regeneração das soluções utilizadas para purificação de biogás.

O preparo de soluções, as análises químicas e a regeneração das soluções foram realizadas nos laboratórios da UTFPR - Campus Medianeira e os ensaios de purificação de biogás em uma propriedade rural, localizada na região oeste do Paraná.

4.1. PRODUÇÃO DAS SOLUÇÕES DE IONS FERRO

A produção das soluções ocorreu a partir de um sistema constituído por uma fonte de alimentação, um béquer com volume de 5L, água destilada, Cloreto de Sódio (NaCl) e um par de eletrodos de Fe (Figura 1 e 2).

Figura 1 – Esquema representativo do módulo utilizado para o preparo das soluções de Fe por eletrólise



Fonte: Autoria Própria (2020).

Figura 2 – Sistema de eletrólise utilizado para produção das soluções de Fe



Fonte: Autoria própria (2020).

Inicialmente, foram preparadas 3 soluções com concentração de $0,35 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCl (A, B e C). Em seguida, uma a uma, realizou-se o preparo da solução de Fe por eletrólise, com tempo de 8,5 min, e variação apenas da corrente elétrica (Tabela 4).

Tabela 4 – Parâmetros definidos para a eletrólise.

Ensaio	Concentração de NaCl (g.L^{-1})	Tempo (min)	Corrente (A)	Densidade de Corrente (mA.cm^{-2})
A	0,35	8,5	0,64	2,00
B	0,35	8,5	0,96	3,00
C	0,35	8,5	1,29	4,00

Fonte: Autoria Própria (2020).

A faixa de aplicação das diferentes densidades de corrente e tempo de eletrólise foram obtidas a partir de ensaios e testes preliminares. As variações entre densidades de corrente foram aplicadas com o intuito de proporcionar concentrações distintas de íons Fe^{3+} para cada solução, destinadas a purificação do biogás.

4.2. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} , Fe^{3+} E Fe^{Total}

Para a determinação dos íons de Fe presente nas soluções preparadas por eletrólise e também para análises posteriores aos ensaios de purificação e regeneração, foram preparadas soluções de 1,10-Fenantrolina com concentração igual a 1 g.L^{-1} (conforme os trabalhos desenvolvidos por Harvey et al. (1955) e Changzhao et al. (2017)), e de Ácido Ascórbico, na concentração de 100 g L^{-1} .

Nas duas etapas (purificação e regeneração) as determinações foram realizadas em duplicatas para cada ponto amostrado.

4.2.1. Procedimento para determinação da concentração de íons de Fe^{2+} em solução

Em cada tubo Falcon de 50 mL foram adicionados: 2,5 mL da solução tampão de pH 4 e 10 mL da solução de 1,10 - Fenantrolina, além de 2,5 mL da solução de íons Fe preparada por eletrólise. Após a adição da amostra da solução, o volume do tubo Falcon era completado com água destilada e reservado.

4.2.2. Procedimento para determinação da concentração de Fe^{Total} em solução

Para determinação do Fe^{Total} , repetiu-se o procedimento utilizado para Fe^{2+} , adicionado também aos tubos Falcon 1,5 mL da solução de ácido ascórbico. Esta solução reduz o que há de Fe^{3+} na amostra para Fe^{2+} , tornando este equivalente ao valor de Fe^{Total} .

4.2.3. Determinação de Fe^{3+}

Obteve-se a concentração de Fe^{3+} a partir da diferença entre Fe^{2+} e Fe^{Total} . Após o preparo, os tubos Falcon permaneceram em repouso por no mínimo duas horas, podendo esse tempo ser estendido em até 22 horas após o preparo do primeiro tubo.

Posteriormente, realizou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda de 510 nm de cada amostra, utilizando um espectrofotômetro, modelo DR 2800 - marca Hach, calibrado com a amostra em branco.

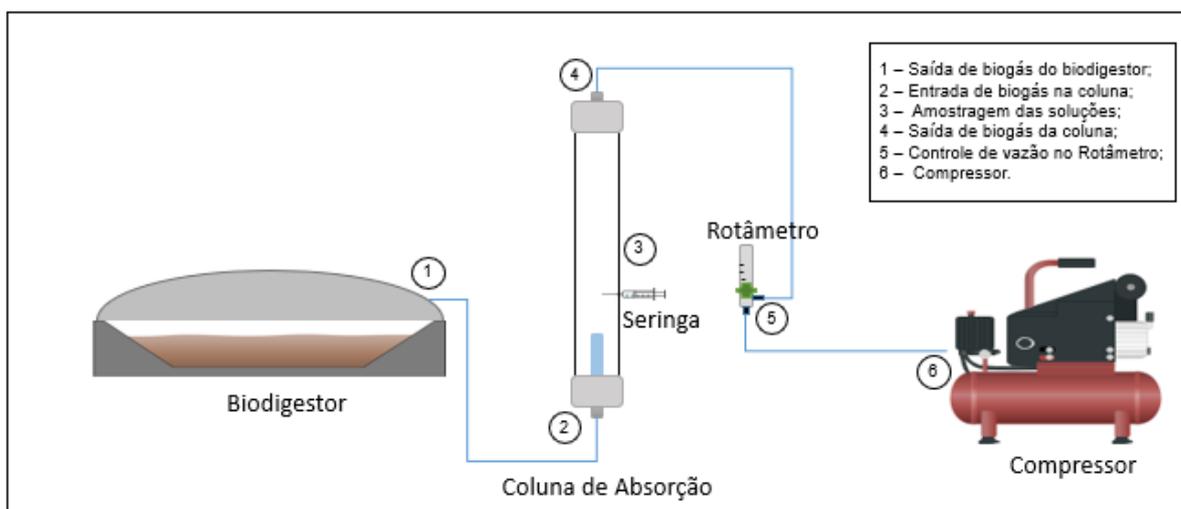
As análises de concentração de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} foram realizadas com as amostras da solução para purificação, logo após seu preparo por eletrólise, e para embasar o ajuste das cinéticas, durante os processos de purificação do biogás e regeneração da solução com ar.

4.3. REMOÇÃO DE H_2S DO BIOGÁS

Os ensaios de purificação foram realizados com biogás proveniente de um biodigestor de modelo canadense alimentado com dejetos suínos em terminação, com uma produção média diária de aproximada de $911 \text{ m}^3/\text{dia}$ e uma concentração de H_2S de aproximadamente 6000 ppm.

Utilizou-se uma saída específica localizada diretamente no balão do biodigestor, onde uma mangueira de poliuretano (pu) era conectada, ligando o biodigestor a entrada coluna de absorção. Na saída da coluna havia uma outra mangueira ligando-a na entrada do rotâmetro, e uma terceira mangueira ligada da saída do rotâmetro a um compressor de ar, necessário para que o biogás vencesse a perda de carga da coluna.

Figura 3 – Esquema representativo do módulo utilizado para os ensaios de purificação.



Fonte: Autoria própria (2020).

O procedimento de purificação foi realizado em duplicada, resultando em dois testes para cada solução (A, B e C). A vazão adotada para todos os ensaios de purificação foi de 7,2 NL.min⁻¹, e a temperatura ambiente média nos dois dias foi de 25°C. A coluna de absorção utilizada possuía uma altura de aproximadamente 1 m e diâmetro de 40 mm, porém, para todos os ensaios adotou-se o uso de apenas 800 mL de solução com o intuito de evitar arraste. Dentro da coluna havia uma pedra porosa de aproximadamente 15 cm, cuja função era atuar como dispersor do biogás, proporcionando a formação de bolhas, favorecendo o contato líquido-gás.

A realização dos ensaios foi dividida em dois dias (Tabela 5), em que, para cada solução (A, B e C) o tempo foi de 14 minutos. Nos primeiros 10 minutos, realizou-se a amostragem da solução em intervalos de 0,5 min., e nos 4 finais, intercaladas a cada 1 minuto, totalizando 25 pontos de coleta para cada ensaio na etapa de purificação.

Tabela 5 – Distribuição da realização dos ensaios

Dia I	Dia II
A1	A2
B1	B2
C1	C2

Fonte: Autoria Própria (2020).

Para cada amostragem, utilizou-se uma seringa para coletar a solução da coluna sem que o módulo fosse desligado (Figura 3). Cada alíquota retirada era de 5 mL, necessitando a diluição com mais 5 mL de água destilada. A agulha foi fixada na coluna a 10 centímetros acima da pedra porosa, e a cada coleta apenas as seringas eram substituídas, permanecendo a agulha fixa durante todos os ensaios.

Figura 4 – Coleta de amostra da coluna durante os ensaios de purificação.



Fonte: Autoria própria (2020).

Para as determinações das concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e $\text{Ferro}^{\text{Total}}$ nesta etapa, foram previamente preparados quatro tubos Falcon para cada ponto coletado, onde dois eram reservados para as determinações de $\text{Ferro}^{\text{Total}}$ e dois para determinar Fe^{2+} (dois com ácido ascórbico, e dois sem). Seguidamente após a diluição da Amostra, eram adicionados 2,5 mL desta em cada tubo, completando o volume deste com água destilada e reservado para posterior análise de absorvância no laboratório.

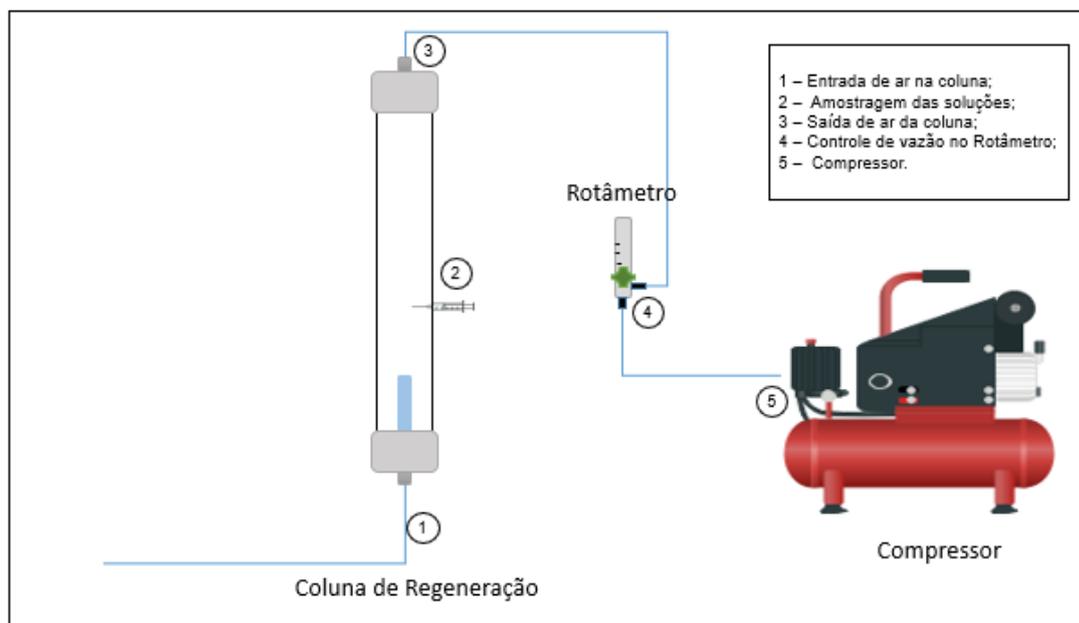
Os volumes de cada solução retirados da coluna e que não foram utilizados para as determinações, foram armazenados e reservados para uso na etapa de regeneração.

4.4. REGENERAÇÃO DA SOLUÇÃO

Para a regeneração, as soluções oriundas dos ensaios de purificação foram misturadas, formando uma nova e única solução. O módulo utilizado para o sistema de regeneração assemelha-se ao utilizado e descrito no item 4.3, diferindo que este foi organizado nos laboratórios da universidade. Contudo, a

mangueira conectada no biodigestor anteriormente, nesta etapa ficava solta, permitindo a entrada de ar no interior da coluna (Figura 4).

Figura 5 – Esquema representativo do módulo utilizado para os ensaios de regeneração



Fonte: Autoria própria (2020).

As condições operacionais para os ensaios de regeneração da solução utilizada na etapa de purificação foram: vazão de ar em $2,7 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$; volume de 800 mL de solução por ensaio na coluna; tempo total de ensaio de 19,5 minutos. Durante os primeiros 10,5 minutos, as coletas de solução foram com intervalos de 0,5 minutos cada, e nos 9 finais, intercaladas a cada 1 minuto, totalizando 30 pontos amostrados. Para os ensaios de regeneração, as duplicatas dos ensaios A, B e C foram unidas, formando apenas 3 soluções, uma de cada ensaio.

4.5. AJUSTE CINÉTICO DOS DADOS

Foram avaliados três modelos de ajuste para a cinética de reação de purificação e de regeneração: 1ª ordem (Equação 15), 2ª ordem (Equação 16), e Sigmoidal, aplicando o modelo Logistic (Equação 17).

$$C(t) = C_0 \cdot e^{(-kt)} \quad (15)$$

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t \quad (16)$$

$$C(t) = \frac{a}{1+be^{-ct}} \quad (17)$$

Em que, para todas as equações, “C” é a concentração de Fe³⁺, em mg.L⁻¹, “t” é o tempo de análise em minutos, “k” é a constante de velocidade de reação dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, e “a”, “b” e “c”, parâmetros particulares do modelo Sigmoidal. Optou-se ainda, em cada modelo, por deixar as concentrações iniciais livres para ajuste.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos a partir da análise de regressão não linear de mínimos quadrados, encontrada na ferramenta *Solver* do Microsoft Excel 2019.

O Coeficiente de determinação (R²) (Equação 18) foi calculado para a determinação da correlação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(Y_{exp} - Y_{pred})^2}{\sum(Y_{exp} - Y_{medio})^2} \quad (18)$$

Onde:

Y_{exp} = Valor dos dados Experimentais;

Y_{pred} = Valor predito pelo modelo;

Y_{medio} = Média dos dados experimentais.

Para a determinação do melhor modelo que corresponde ao comportamento de purificação e regeneração da solução de íons Ferro, consideraram-se os valores de RMSE obtidos para cada ensaio, calculado conforme a Equação 19.

De acordo com Santos et al. (2014), o RMSE (*Root Mean Square Error*) é uma medida de magnitude média dos erros estimados, possuindo sempre

valores positivos e, definindo que quanto mais próximo de zero os resultados obtidos, melhor a qualidade dos dados.

$$RMSE = \frac{\sum(Y_{exp}-Y_{pred})^2}{n-p-1} \quad (19)$$

Onde:

RMSE = Erro quadrático médio;

Y_{exp} = Valor dos dados Experimentais;

Y_{pred} = Valor predito pelo modelo;

n= número de pontos analisados;

p= número de parâmetros ajustados.

De acordo com Moraes, et al. (2020), o método RMSE visa minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os valores preditos e medidos, ajustando os valores dos parâmetros do modelo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES OBTIDAS DA ELETRÓLISE EM TERMOS DE Fe^{2+} , Fe^{3+} E Fe^{Total} .

As caracterizações realizadas tanto na purificação quanto na regeneração durante os ensaios foram tabeladas e utilizadas para a realização da cinética química.

Observando as concentrações obtidas para Fe^{3+} em cada uma das soluções no tempo inicial 0,00 (Tabela 6), nota-se que os ensaios “A”, “B” e “C”, possuíam, respectivamente $22,25 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe^{3+} , $29,02 \text{ mg.L}^{-1}$, e $36,72 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto que, no tempo final (14 minutos) as concentrações de Fe^{3+} presentes na solução foram de $1,75 \text{ mg.L}^{-1}$, $3,60 \text{ mg.L}^{-1}$ e $5,30 \text{ mg.L}^{-1}$. As concentrações de acordo com os tempos de cada solução, estão no Apêndice A.

Tabela 6 – Concentrações de Fe^{3+} nas soluções antes e após a purificação

ENSAIOS	C_0 de Fe^{3+} (mg.L^{-1})	C_F Fe^{3+} (mg.L^{-1})
A	22,25	1,75
B	29,02	3,60
C	36,79	5,30

Fonte: Autoria própria (2020).

É importante ressaltar ainda, que conforme o aumento da corrente elétrica, a concentração de Fe presente nas soluções também aumentou.

5.2. AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS AOS ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO

Inicialmente, organizou-se os resultados obtidos nos ensaios de purificação e regeneração em planilhas, onde foram efetuadas as médias entre as duplicatas dos ensaios. A partir destes dados, os ajustes foram testados. É importante ressaltar, que

as concentrações iniciais foram deixadas livres para ajuste, como já citado anteriormente na metodologia.

Dada a discrepância entre a concentração de H₂S no biogás sem tratamento (aproximadamente 6000 ppm) e o pequeno volume de solução utilizado no módulo experimental, é possível considerar que a concentração de sulfeto de hidrogênio tenha se mantido constante. Fazendo os cálculos estequiométricos é possível chegar aos percentuais de remoção de sulfeto de hidrogênio durante os ensaios (Tabela 7).

Tabela 7 – Percentual de remoção de H₂S para cada solução

Ensaio A	Ensaio B	Ensaio C
0,55 %	0,68%	0,85%

Fonte: Autoria própria (2020).

Notam-se porcentagens bem pequenas de remoção, o que justifica a escolha de manter a concentração de H₂S constante durante a avaliação da cinética.

5.2.1. Modelo cinético de Primeira Ordem

Aplicando o ajuste de primeira ordem descrito na Equação 17, obteve-se um valor de k para cada ensaio. Na tabela 8, estão apresentados os valores de Concentração inicial, os valores de k, R² e RMSE.

Tabela 8 – Parâmetros de ajuste para a cinética de primeira ordem.

Ensaio	C₀ (mg.L⁻¹)	k (min⁻¹)	R²	RMSE
A	23,87	0,168	0,89	2,44
B	35,00	0,155	0,89	3,45
C	40,97	0,145	0,95	2,70

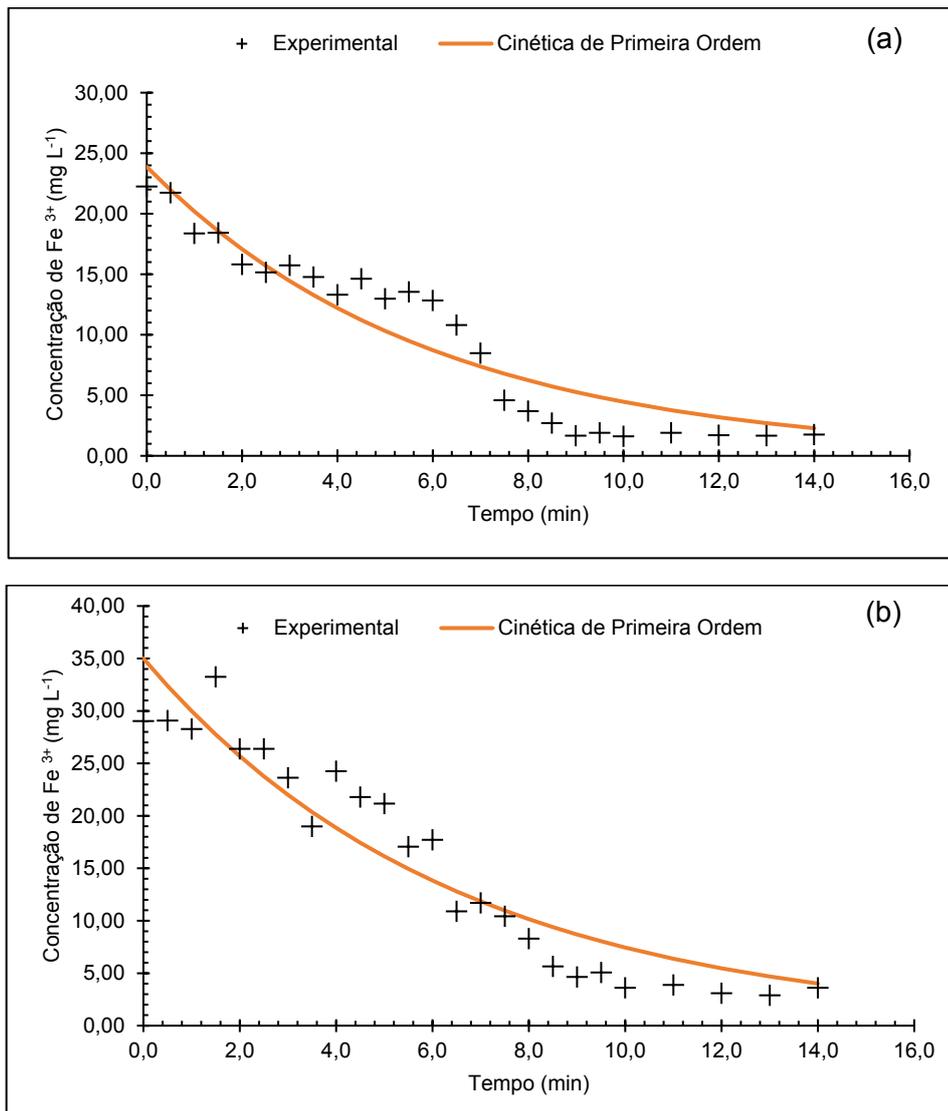
Fonte: Autoria Própria (2020).

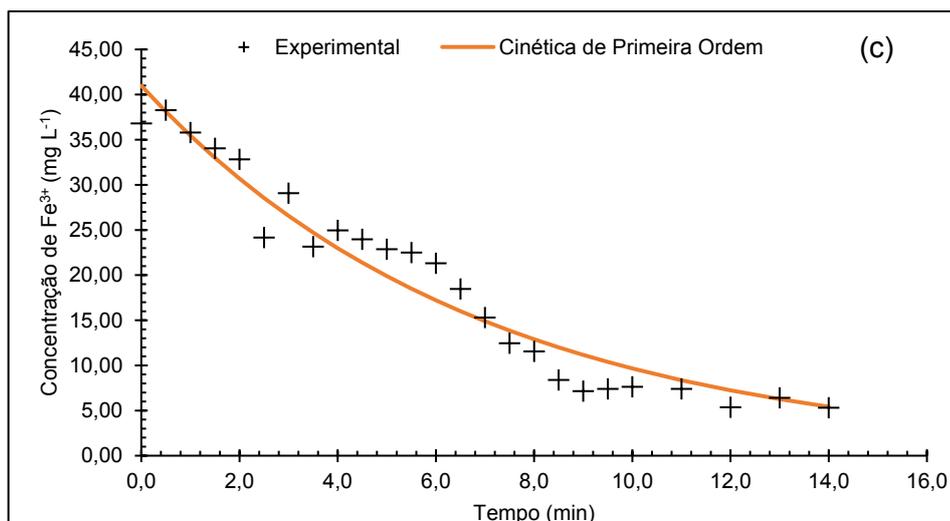
Nota-se que os ensaios A e B apresentaram valores muito semelhantes, principalmente em R², igual a 0,89 em ambos. Já para o ensaio C, o resultado foi significativo, obtendo um R² de 0,95. É importante ressaltar também que para k, as

variações foram bem pequenas, com comportamento bem semelhante entre os ensaios.

Contudo, ao avaliar os valores de RMSE, o melhor resultado obtido foi o ensaio A, com 2,44. A partir do gráfico (Figura 6), é possível observar o ajuste de ordem 1 para os ensaios A (a), B (b) e C (c).

Figura 6 – Ajustes de cinética para a ordem 1 referentes aos ensaios A (a), B (b) e C (c) de purificação.





Fonte: Autorial própria (2020).

O modelo apresentou capacidade preditiva semelhante nos três ensaios, com uma estabilidade de concentração de Fe³⁺ nos pontos durante o intervalo de 4,0 a 6,0 minutos em todos, além de que, seguidamente a esta elevação ocorre um decréscimo nas concentrações (durante os minutos 8,0 a 11), também em todos os ensaios, não proporcionando um ajuste satisfatório, tornando o modelo ineficaz para ajuste dos pontos.

Santos. et al. (2019) avaliaram o comportamento cinético de degradação fotocatalítica de H₂S em fase gasosa, buscando um ajuste de modelos de primeira e segunda ordem a partir do teste de três fotocatalisadores, encontrando para dois deles ajustes de ordem 1, onde a tinta Fotosan®, ajustada em primeira ordem, com um R² de 0,99, obteve o melhor valor de k = 0,86 min⁻¹.

5.2.2. Modelo Cinético de segunda Ordem

Para o ajuste de segunda ordem, aplicou-se conforme o descrito na Equação 16. Na Tabela 9, estão apresentados os valores de Concentração inicial, os valores de k, R² e RMSE.

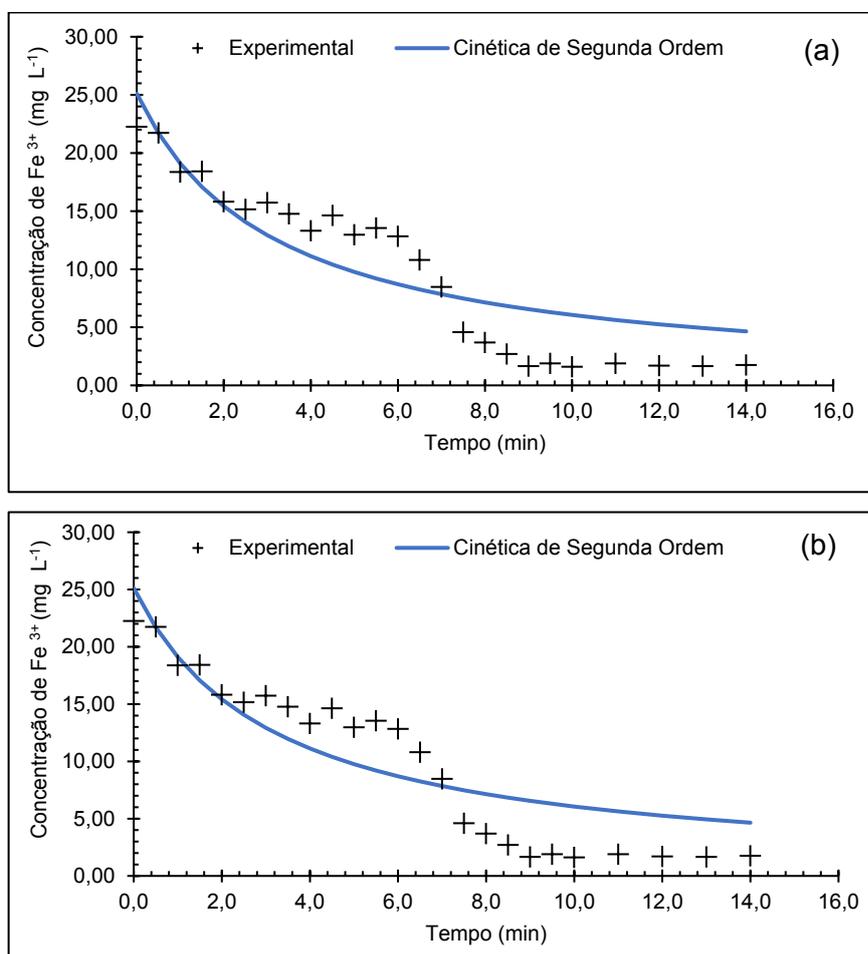
Tabela 9 – Parâmetros de ajuste para a cinética de segunda ordem.

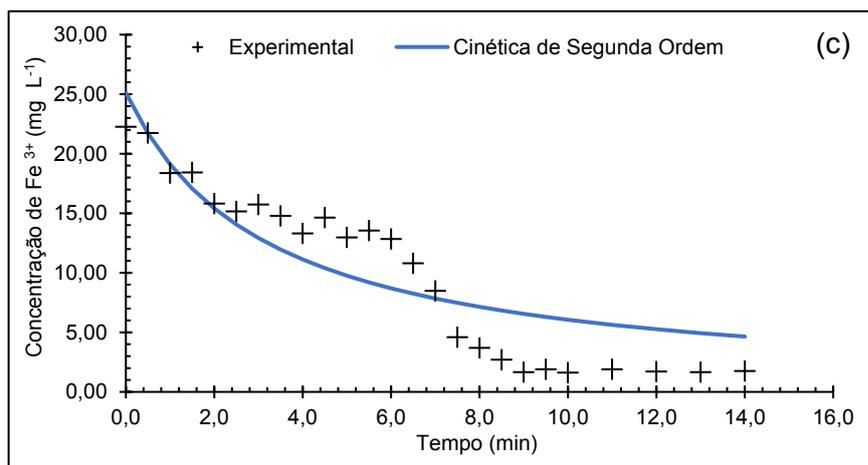
	Co (mg.L ⁻¹)	k (L.(mg.min) ⁻¹)	R ²	RMSE
A	23,87	0,01	0,79	3,37
B	35,00	0,01	0,78	4,93
C	40,97	0,01	0,87	4,14

Fonte: Autoria Própria (2020).

O ajuste de segunda ordem apresentou RMSE consideravelmente altos quando comparados a cinética de ordem 1, como pode ser observado na tabela anterior, alcançando 4,93 para o ensaio B. Para o R² também não foram satisfatórios, onde o ensaio C obteve o valor mais alto, de 0,87. Para “k”, as velocidades foram constantes, de 0,01 min⁻¹ para os três. Os gráficos do ajuste de ordem 2 para os ensaios A, B e C, podem ser visualizados na Figura 7.

Figura 7 – Ajustes de cinética para a ordem 2 referentes aos ensaios A (a), B (b) e C (c) de purificação.





Fonte: Autoria própria (2020).

Os dados representados na tabela são confirmados nos gráficos, onde é possível observar de forma clara que a cinética de ordem 2 não satisfaz o ajuste aos pontos experimentais, onde, até mesmo o ensaio A, que obteve o menor valor de RMSE, não teve um ajuste satisfatório.

Morais, et al. (2020) realizaram a caracterização físico-química de águas residuárias agroindustriais, aplicando também modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, buscando um que descrevesse o melhor processo de progressão da DBO (demanda bioquímica de oxigênio), determinando ainda coeficientes cinéticos para remoção da matéria orgânica. O ajuste obtido foi de primeira ordem, aplicando o RMSE para ajuste dos dados resultando em um R^2 igual a 0,98. Os autores ainda afirmam que a regressão não linear foi o método mais preciso para estimar valores de k durante o trabalho.

A partir dos resultados obtidos para primeira e segunda ordem, foi notório que as cinéticas de primeira e segunda ordem não se apresentaram eficazes para ajuste dos ensaios de purificação, sendo necessário então a busca por novos modelos. O próprio comportamento dos pontos nos gráficos mostra uma curva em formato “S” caracterizando um modelo sigmoidal.

5.2.3. Modelo Sigmoidal

Para o ajuste Sigmoidal, aplicou-se os parâmetros do modelo logístico, conforme a Equação 19. Na Tabela 10, estão apresentados os valores ajustados dos parâmetros do modelo (“a”, “b” e “c”), e valores obtidos para R^2 e RMSE.

Tabela 10 – Parâmetros de ajuste para o modelo Sigmoidal

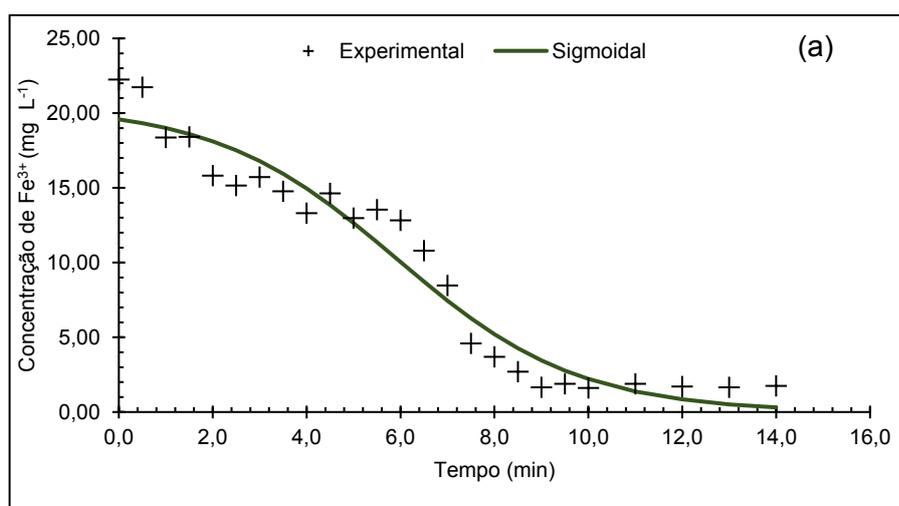
ENSAIO	a (mg.L ⁻¹)	b	c (min ⁻¹)	R ²	RMSE
A	20,49	0,05	-0,52	0,95	1,75
B	35,00	0,07	-0,45	0,96	2,13
C	40,97	0,41	-0,26	0,96	2,30

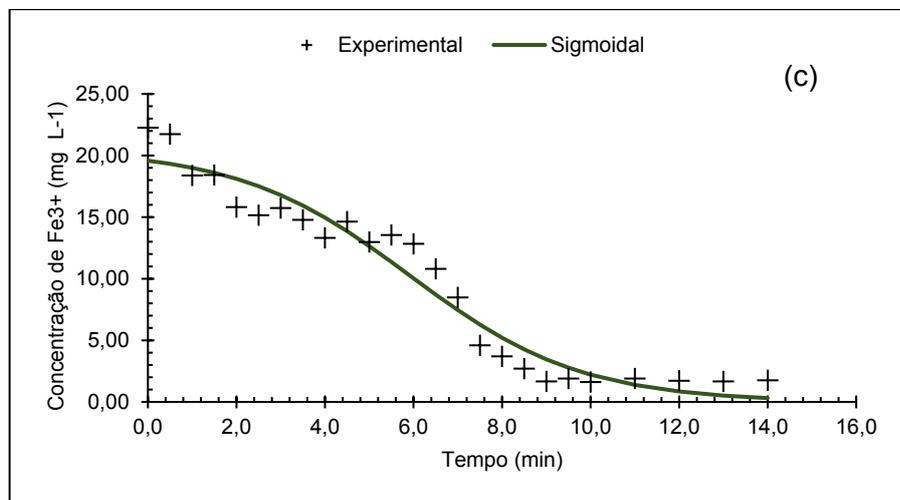
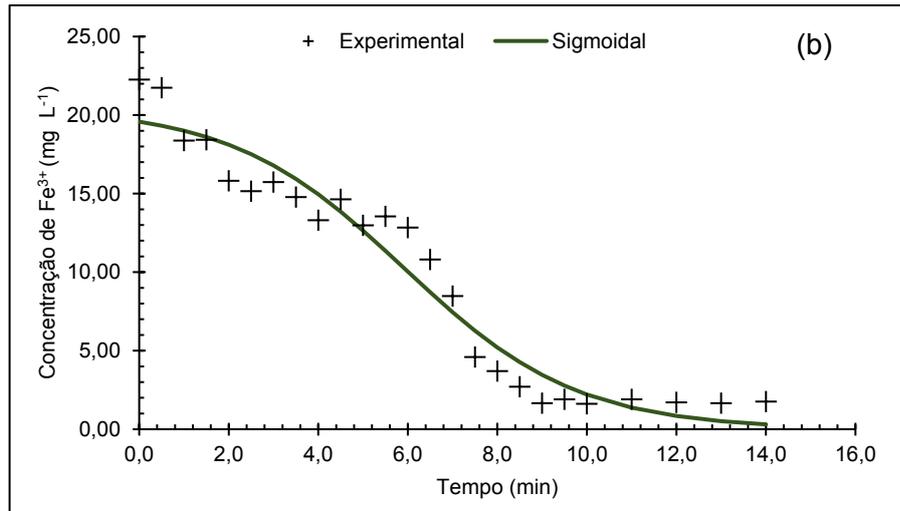
Fonte: Autoria Própria (2020).

Com relação aos parâmetros do modelo “a”, “b” e “c” tem-se que, “a” está relacionado a concentração inicial de Fe³⁺ (mg.L⁻¹) da solução, “b” constitui um fator de proporcionalidade para com a taxa de variação da concentração de Fe³⁺ na solução, e “c” a constante de velocidade de reação, que ao assumir valores negativos indica a redução da concentração de Fe³⁺ ao longo do tempo, uma vez que há a reação com o H₂S presente no biogás, sendo o Fe³⁺ reduzido a Fe²⁺.

Analisando os valores da tabela 8, observa-se que o modelo logístico satisfaz o ajuste para o consumo de Fe³⁺ ao longo do tempo para a remoção de H₂S do biogás, com valores de RMSE inferiores a 2,30. Os resultados de R² também se destacam por se apresentarem superiores a 0,95. Na figura 7, é possível observar o comportamento dos dados experimentais ao modelo sigmoidal - logístico.

Figura 8 – Ajustes de cinética para modelo sigmoidal referentes aos ensaios A (a), B (b) e C (c) de purificação





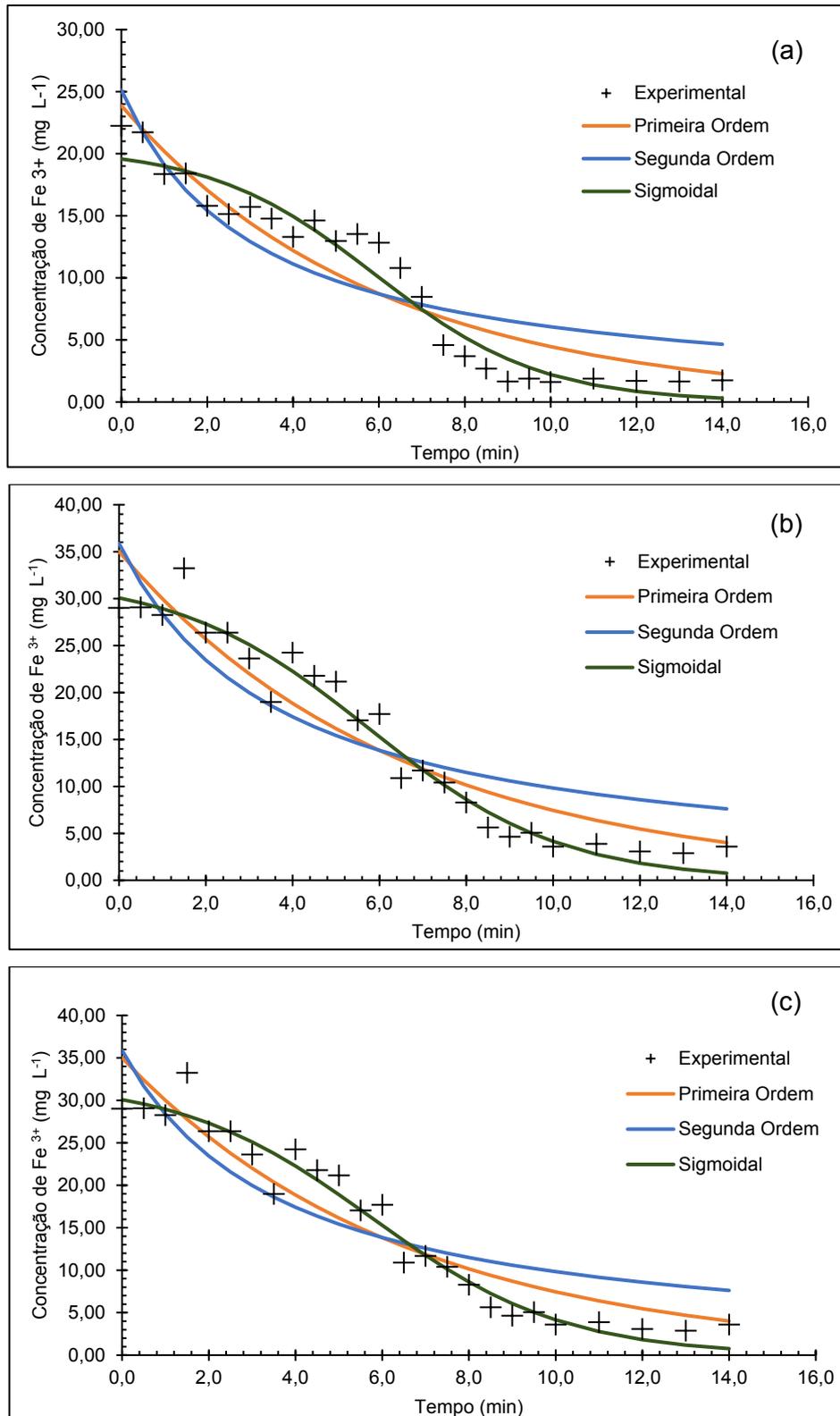
Fonte: Autoria própria (2020).

Percebe-se que o modelo sigmoidal ajustado foi capaz de prever a variação da concentração de Fe^{3+} ao longo do tempo para o sistema, com mais sucesso do que o modelos de primeira e segunda ordem.

5.1.4. Comparativo entre os ajustes para os ensaios de purificação

Comparando os três ajustes testados com as concentrações dos ensaios sobrepostas (Figura 8), confirma-se que o modelo sigmoidal – logistic foi o que melhor representou os ensaios A, B e C.

Figura 9 – Comparativo entre os três ajustes testados para os ensaios de purificação A (a), B (b) e C (c) de purificação.



Fonte: Autoria própria (2020).

Dentre todos os modelos e ensaios (Tabela 11), o A foi o melhor descrito a partir do modelo sigmoidal, com valor de RMSE igual a 1,75. Já os resultados menos satisfatórios, foram os de ajuste de segunda ordem, para todos os ensaios, com destaque para o ensaio B, com RMSE de 4,93.

Tabela 11 – Valores de RMSE e R² da etapa de purificação

Ajustes	Cinética de Primeira Ordem		Cinética de Segunda Ordem		Modelo Sigmoidal - Logistic	
	RMSE	R ²	RMSE	R ²	RMSE	R ²
A	2,44	0,83	3,37	0,79	1,48	0,96
B	3,44	0,89	4,93	0,78	3,05	0,91
C	2,69	0,84	4,14	0,87	1,46	0,99

Fonte: Autoria própria (2020).

Gasparovic et al. (2019), testou ajustes de modelos sigmoidais para remoção do corante Azul Reativo 5G por meio de eletrofloculação. As variáveis testadas foram a concentração inicial de corante e a densidade de corrente aplicada aos eletrodos de ferro utilizados. O modelo logístico apresentou-se com o melhor ajuste, com um R² superior a 90%.

5.2. AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS AOS ENSAIOS DE REGENERAÇÃO

Para os ensaios de regeneração, buscou-se analisar os mesmos modelos utilizados para a purificação. Todavia, apenas a cinética de primeira ordem e sigmoidal apresentaram resultados consideráveis para a discussão e apresentação dos resultados. Os valores dos parâmetros encontrados para os dois modelos estão dispostos na tabela 12.

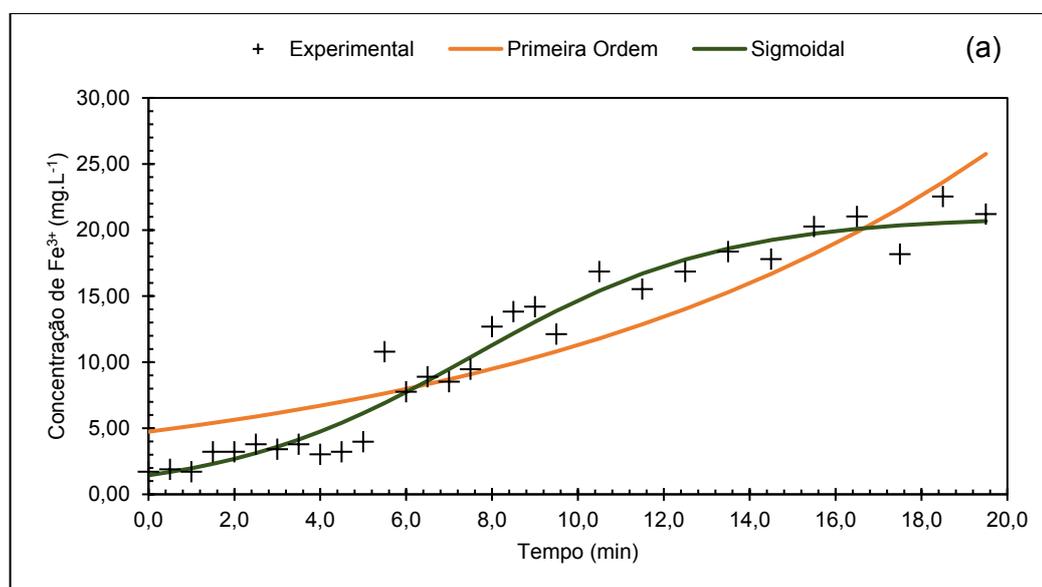
Tabela 12 – Parâmetros de ajuste para a Cinética de primeira ordem e Sigmoidal na etapa de regeneração.

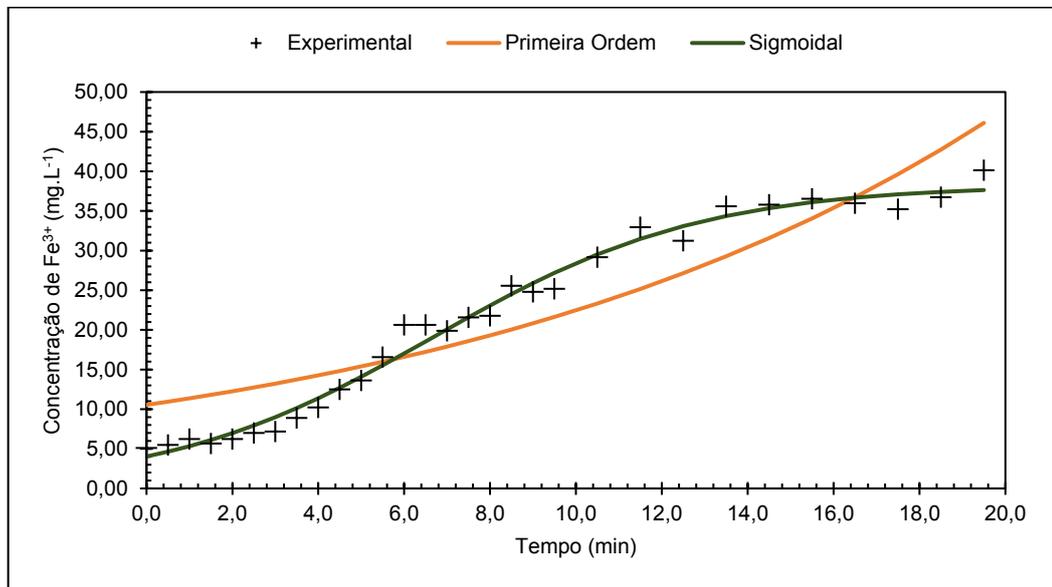
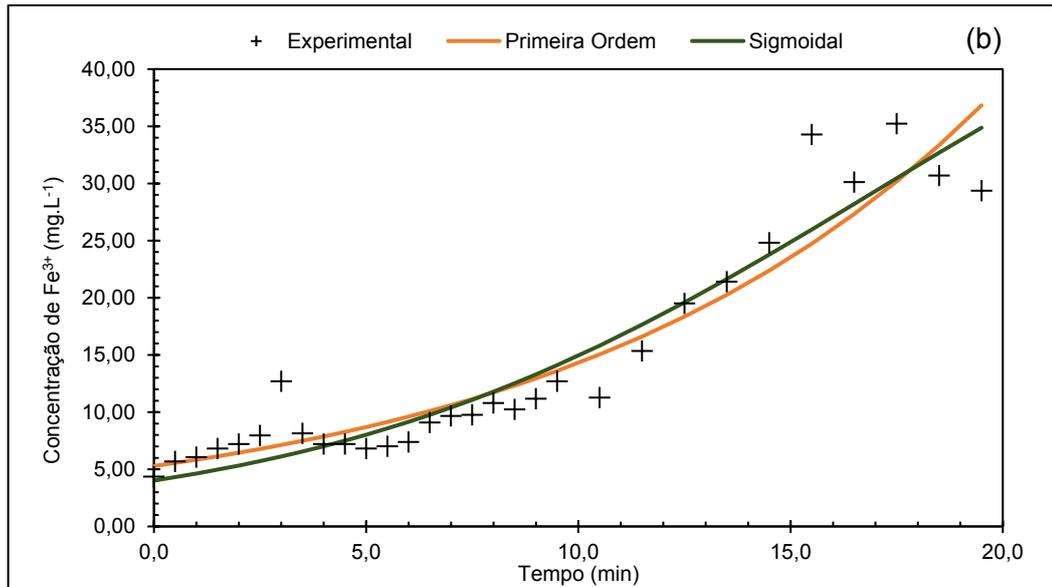
Cinética de Primeira Ordem					
ENSAIO	C_0 (mg.L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R^2	RMSE	
A	4,74	0,087	0,83	2,444	
B	5,29	0,100	0,89	3,446	
C	10,54	0,076	0,84	2,697	
Modelo Logistic					
ENSAIO	a (mg.L ⁻¹)	b	c (min ⁻¹)	R^2	RMSE
A	21,02	13,605	0,34	0,96	1,48
B	58,41	13,546	0,15	0,91	3,05
C	38,26	8,496	0,32	0,99	1,46

Fonte: Autoria própria (2020).

Na regeneração, a constante de velocidade de reação, representada pelo parâmetro “c” do modelo logístico, assume valores positivos, o que indica o aumento da concentração de Fe³⁺ ao longo do tempo, uma vez que o Fe²⁺ é oxidado ao entrar em contato com o oxigênio presente no ar utilizado para prover a regeneração da solução. Nos gráficos (Figura 10), é possível observar o comportamento da curva de regeneração, e os ajustes.

Figura 10 – Ajustes cinéticos de primeira ordem e modelo sigmoidal - Logistic referentes aos ensaios A (a), B (b) e C (c) de regeneração.





Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da análise gráfica dos resultados, nota-se o ajuste dos três ensaios de regeneração ao modelo sigmoidal logístico, enfatizando os valores obtidos para o ensaio C (Tabela 13), com RMSE de 1,46 e R^2 de 0,99, que pode ser confirmado com o ajuste dos pontos a curva.

Tabela 13 – Valores de RMSE e R² obtidos na etapa de regeneração.

Ajustes	Cinética de Primeira Ordem		Modelo Sigmoidal - Logistic	
Parâmetros	RMSE	R²	RMSE	R²
A	2,44	0,83	1,48	0,96
B	3,44	0,89	3,05	0,91
C	2,69	0,84	1,46	0,99

Fonte: Autoria Própria (2020).

Comparando os resultados de RMSE de todos os ensaios para os dois modelos, nota-se a discrepância dos valores obtidos. Para o Sigmoidal - Logistic, os resultados foram excelentes, chegando a um RMSE de 1,46 para o ensaio C. Já, para o R² dos dois modelos, nota-se também que, para o Sigmoidal, obteve-se valores de até 0,99, enquanto para a cinética de ordem 1, o melhor resultado foi de 0,89.

Florentino et al. (2010), utilizou o método de mínimos quadrados para determinar a taxa máxima de variação de produção de metano partindo da estimativa do ponto de inflexão de modelos de regressão não-linear. A soma dos quadrados de resíduos foi utilizada como critério de escolha do melhor ajuste, chegando ao modelo Sigmoidal de Boltzmann como o melhor, com uma soma de 399,3. Segundo os autores, a vantagem deste método está na sua objetividade, já que para os cálculos tradicionais da taxa máxima de metano, é necessário realizar a escolha de quais e quantos pontos serão utilizados no ajuste, amplamente discutidos na literatura.

Morais et. al. (2020) quantificaram o volume de biomassa e estoque de carbono de uma mata plantada com a espécie *Eucalyptus grandis*, experimentando modelos distintos de regressão linear e não linear que melhor descrevessem os resultados. A partir da comparação de modelos lineares, observou-se que os resultados não foram satisfatórios. Diante disso, foram realizadas as devidas linearizações nas variáveis para buscar solucionar o problema (Transformada da raiz quadrada, logarítmica e Box-Cox), o que não resolveu, tornando a apresentar resultados insatisfatórios.

Em seguida, foram testados dois modelos não lineares: o Logístico e Gompertz, onde o primeiro modelo apresentou melhor ajuste, adequado para representar a estimativa de volume de biomassa e estoque de carbono para a área plantada.

6. CONCLUSÕES

De modo geral as três soluções de íons ferro preparadas por eletrólise demonstraram um bom desempenho durante as determinações e os ensaios. Ainda no preparo das soluções, foi possível observar que quanto maior a corrente utilizada na eletrólise, maior eram as concentrações de Fe^{3+} liberadas. Um ponto positivo observado, uma vez que as soluções foram preparadas com tempo e concentração de NaCl constantes, favorecendo ainda mais o estudo, já que em concentrações mais elevadas, o sal pode reduzir a solubilidade do H_2S .

Analisando as soluções utilizadas, nota-se que a “C” obteve uma concentração maior de Fe^{3+} , e conseqüentemente um percentual maior de remoção, confirmando o esperado, já que a corrente aplicada para a produção desta foi maior que nas demais soluções.

O monitoramento e acompanhamento das concentrações de Fe^{3+} das soluções de íons Fe, antes e durante todos os ensaios foram muito bem aplicadas, pois permitiram avaliar tais quantidades nas soluções preparadas antes e no decorrer de todos os ensaios, possibilitando a obtenção de dados suficientes para o ajuste dos modelos para as cinéticas.

Em relação ao uso do RMSE para a escolha do melhor modelo, foi possível observar que a utilização desta ferramenta foi muito válida, uma vez que facilita a interpretação dos resultados.

Avaliando os dados experimentais obtidos para purificação e para a regeneração foi possível determinar o modelo sigmoidal - logístico como o que melhor prediz o comportamento de Fe^{3+} . Também foi possível analisar que os tempos para monitoramento das duas soluções foram distintos, uma vez que para a purificação, os 14 minutos de análise realizados foram suficientes, pois nos minutos finais nota-se a estabilização da solução. Ressalta-se também que, para a etapa de regeneração foram necessários 20 minutos de análise para que cada ensaio apresentasse estabilidade. Logo, para a mesma solução, os tempos diferem entre as etapas.

Ressalta-se a importância da obtenção de um modelo para a cinética de remoção de sulfeto de hidrogênio pela reação redox com os íons Fe^{3+} , assim como a cinética de regeneração desta solução quando em contato com o ar. Estes resultados

são especialmente importantes para embasar o dimensionamento das colunas de absorção que compõem este sistema de purificação de biogás.

Para trabalhos futuros, é sugerida a análise das concentrações de Metano (CH_4), Dióxido de Carbono (CO_2) e Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) durante os ensaios de purificação.

7. REFERENCIAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 2009.

ANDRIANI, D.; WRESTA, A.; ATMAJA, T. D.; SAEPUDIN, A.. A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas Through CO₂ Removal Using Various Techniques. **Applied Biochemistry And Biotechnology**, [S.L.], v. 172, n. 4, p. 1909-1928, 30 nov. 2013. Springer Science and Business Media LLC.

ASSUNÇÃO, L. S.; BORSCHIVER, S.; MENDES, P. A. S. Assessment of trends for biomethane production and utilisation using Tech-Mining & Roadmapping. **Rio Oil And Gas Expo And Conference**, [S.L.], v. 20, n. 2020, p. 264-265, 1 dez. 2020. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gas. <http://dx.doi.org/10.48072/2525-7579.rog.2020.264>. Disponível em: <https://icongresso.ibp.itarget.com.br/arquivos/trabalhos_completos/ibp/3/final.IBP1013_20_20072020_151253.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2021.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Hydrogen sulfide: human health aspects**. Geneva: World Health Organization, 2003.

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

BROWN, Angus M. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. **Computer Methods And Programs In Biomedicine**, Ireland, p. 191-200, 8 maio 2000.

CARRILLO M.; GONZÁLEZ, J.M. **A new approach to modelling sigmoidal curves**. Departamento de Economía Aplicada, Universidad de La Laguna. Tenerife, Canary Islands, Spain, 2002.

CIBIOGÁS, UNIDO. **Fundamentos do Biogás** – Foz do Iguaçu, 2020 – 57p.

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

CHENG, Y. et al. Use of sulfur-oxidizing bacteria enriched from sewage sludge to biologically remove H₂S from biogas at an industrial-scale biogás plant. **Bioresource Technology Reports**, n.p., 2018.

COLDEBELLA, Anderson. **Viabilidade do uso do biogás da bovinocultura e suinocultura para geração de energia elétrica e irrigação em propriedades rurais**. 2006. 74 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2006.

COLTURATO, L.F.D; FARIA, J.P.O.; MOTTA, V.S.; SANTOS, L.L.; CHERNICHARO, C.A.L. Avaliação de lavador de gases do tipo Venturi, operando com solução de hidróxido de sódio, para dessulfuração de biogás com altas concentrações de H₂S. **Eng. Sanit. Ambient.**, 2016.

CONSTANTINO, M. G; da Silva G. V. J; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2014.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A.; **BIOGAS from Waste and Renewable Resources**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 340-341, 2008.

FLORENTINO, Helenice de Oliveira; BISCARO, Adriana de Fátima Vilela; PASSOS, José Raimundo de Souza. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica - AME. **Rev. Bras. Biom.**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 141-150, 2010.

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

GASPAROVIC, C. L. M.; EYNG, E. ; FRARE, L. M. ; ORSSATTO, F. ; SABBI, L. B. C. ; BARALDI, I. J. . Kinetics modeling and experimental validation of reactive blue 5G dye removal from synthetic solution by electrocoagulation. **Desalination and water treatment**. **Desalination and Water Treatment** v. 165, p. 301-313, 2019.

GASPAROVIC, Claudia Luiza Manfredi. **Dinâmica de fluidos computacional aplicada à simulação de reator eletroquímico destinado ao tratamento de efluente têxtil**. 2017. 126 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

GOMEZ, C. da C. **Biogas is in energy option: an overview - The biogas Handbook - Science, production and applications**. Filadélfia: Woodhead Publishing, 2013.

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

HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. 2. ed. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 2007. 531 p.

HARVEY, A. E.; SMART, J. A.; AMIS, E. S. (1955) Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Total Iron with 1,10-Phenanthroline. **Analytical Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 26–29, jan. 1955.

HORIKAWA, M.S.; ROSSI F.; GIMENES, M.L.; COSTA; C.M.M.; DA SILVA M.G.C. Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2004.

International Energy Agency. (2020). Outlook for biogas and biomethane: **Prospects for organic growth**. Paris: International Energy Agency.

JIANG, C. et al. (2017) A method for determination of [Fe³⁺]/[Fe²⁺] ratio in superparamagnetic iron oxide. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 439, p. 126–134, out. 2017.

KUNZ, A. et al. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato** - Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019. 209 p.

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

LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. 3a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

LINS, L.P.; MITO, J.Y.L.; FERNANDES, D. M. **Composição média do biogás de diferentes tipos de biomassa**. IV Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, 2015.

LOVANE, P.; Nana F.; Ding Y.; Bikson, B.; Molino, A, **Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO₂ and H₂S**. Fuel 135, 2014, 352-358.

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**, 2015.

MAIA, D. C. S.; NIKLEVICZ, R. R.; ARIOLI, R.; FRARE, L. M.; ARROYO, P. A.; G., M. L.; PEREIRA, N. C.. Removal of H₂S and CO₂ from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 109, p. 188-194, ago. 2017. Elsevier BV.

MARÍN, D.; VEGA, M.; LEBRERO, R.; MUÑOZ, R.. Optimization of a chemical scrubbing process based on a Fe-EDTA-carbonate based solvent for the simultaneous removal of CO₂ and H₂S from biogas. **Journal of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 37, p. 1-8, out. 2020. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714420303548>>. Acesso em: 14 mar. 2021.

MARQUES, G.C. **Eletromagnetismo: Eletrólitos e a Eletrólise**. Disponível em: <https://midia.atp.usp.br/ensino_novo/eletromagnetismo/ebooks/eletrolitos_eletrólise.pdf>. Acesso em: 18/07/20.

MAYER, B. **Avaliação da remoção de H₂S de biogás por absorção química em soluções contendo íons de ferro preparadas eletroquimicamente**. 2019. 49 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

MESCIA, D. et al. MSW landfill biogas desulfurization. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p.7884-7890, 2011.

MICOLI, L.; BAGNASCO, G.; TURCO, M. H₂S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 4, p.1783-1787, 2014.

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

MORAIS, E.; RIBEIRO, K.; VELOSO, R. B.; VELOSO, M. M.. Application of linear and nonlinear regression models for biomass and carbon stock volume estimates. **Brazilian Journal Of Development**, Curitiba, v. 6, p. 45621-45632, 17 jul. 2020. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/13041/11103>. Acesso em: 18 jan. 2021.

MORAIS, N. W. S.; COELHO, M. M.I H.; SILVA, F. S. S.; PEREIRA, E. L.; SANTOS, A. B. dos. Caracterização físico-química e determinação de coeficientes cinéticos aeróbios de remoção da matéria orgânica de águas residuárias agroindustriais. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.L.], v. 25, n. 3, p. 489-500, jun. 2020. FapUNIFESP (SciELO).

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

NOYOLA, A., ORGAN-SAGASTUME, J. M. & LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. **Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery**. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 5 (1), 93–114. 2006.

PALHARES, D. D'A. de F. **Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar**. 2016. 121 páginas. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de pós graduação em engenharia química. Dissertação. Uberlândia, Minas Gerais.

PEREIRA, M. A. **Cinética Química - Introdução**. 2012. Disponível em: <http://www.marco.eng.br/cinetica/notasdeaula/capitulo-1.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2020.

PETERSSON, A.; WELLINGER, A. **Biogas upgrading technologies – developments and innovations**. Impressum, 2009.

PRISTA, N., ALVES, A.C., MORGADO, R.M.B. (1990). **Tecnologia farmacêutica e farmácia Galénica. III volume**. 3ª edição. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.

PROMNUAN, K.; O-THONG, S. Efficiency evaluation of biofilter for hydrogen sulfide removal from palm oil mill biogas. **Energy Procedia**, v. 138, p.564-568, 2017.

PITK, P.; KAPARAJU, P.; PALATSI, J; AFFES, R.; VILU, R. **Co-digestion of sewage sludge and sterilized solid slaughterhouse waste: Methane production efficiency and process limitations**. *Bioresource Technology*, v. 134, p. 227-232, 2013.

REGO, E. E.; HERNANDEZ, F. D. M. **Eletricidade por digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar: contornos técnicos, econômicos e ambientais de uma opção**. In: AGRENER GD: CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006. Anais. Campinas: UNICAMP, 2006.

SAHOTA, S. et al. **Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas**. *Bioresource Technology*, v. 250, p.635-641, 2018.

SALOMON, K., R. **Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade**, Itajubá, 219 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 2007.

SANTOS, E. L.; ARCEGO, C. V.; TREVISAN, A. P.; LIED, E. MOREJON, C. F. M. **Modelagem da cinética de degradação fotocatalítica de sulfeto de hidrogênio utilizando diferentes fotocatalisadores a base de TiO₂**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2019.

SANTOS, W. de O.; SILVA, K. B. da; COELHO, D. da C. Leite; SILVA, K. M. P.; ESPÍNOLA SOBRINHO, J.; SILVA, P. C. M. da; BATISTA, R. O. Variabilidade espacial e temporal das precipitações para a Microrregião de Pau dos Ferros-RN. *Revista Brasileira de Geografia Física*, Pernambuco, v. 7, n. 3, p. 434-441, 05 set. 2014.

SISANI, E. et al. Adsorptive removal of H₂S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 36, p.21753-21766, 2014.

TICIANELLI, Edson A.; CAMARA, Giuseppe A. and SANTOS, Luís G. R. A.. **Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio**. *Quím. Nova* [online]. 2005, vol.28, n.4, pp.664-669. ISSN 1678-7064.

TUINIER, M. J.; ANNALAND, M. van S. Biogas Purification Using Cryogenic Packed-Bed Technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 15, p.5552-5558, 2012.

WEITHÄUSER M; SCHOLWIN F.; FISCHER E. R; GROPE J.; WEIDELE T; H. GATTERMANN H. **Capítulo 6 do livro Guia Prático do Biogás: geração e utilização**. 5a. ed. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2010.

YOSHIOKA, S., STELLA, V.J. (2002). Stability of drugs and dosage forms. **New York, Kluwer Academic Publishers**.

ZHANG, Y.; OSHITA, K.; KUSAKABE, T.; TAKAOKA, M.; KAWASAKI, Y.; MINAMI, D.; TANAKA, T.. Simultaneous removal of siloxanes and H₂S from biogas using an aerobic biotrickling filter. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 391, p. 01-11, 05 jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122187>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420301758>>. Acesso em: 14 mar. 2021.

ZORN, S. **Upgrading of Biogas**. 67p., 2005. Acesso em: 14 mar. 2021.

APÊNDICE A

Neste apêndice, encontram-se os resultados obtidos para as determinações de Fe^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{total} nas etapas de purificação e regeneração.

A.1. Resultados para o Ensaio A

Tabela A.1. – Resultados médios preliminares após o preparo das soluções

Concentrações	Média entre A1 e A2
Fe^{Total} (mg.L ⁻¹)	23,02
Fe^{2+} (mg.L ⁻¹)	2,44
Fe^{3+} (mg.L ⁻¹)	20,57

Tabela A.2. – Média entre as determinações dos Ensaio A1 e A2.

Tempo (min)	Fe^{Total}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
0,0	25,00	2,75	22,25
0,5	24,91	3,17	21,73
1,0	24,62	6,25	18,37
1,5	28,03	9,61	18,42
2,0	24,24	8,43	15,81
2,5	24,62	9,47	15,15
3,0	25,90	10,17	15,73
3,5	24,34	9,56	14,77
4,0	23,15	9,85	13,30
4,5	25,24	10,61	14,63
5,0	24,43	11,46	12,97
5,5	26,37	12,83	13,54
6,0	27,84	15,01	12,83
6,5	27,27	16,48	10,80
7,0	26,85	18,37	8,48
7,5	24,05	19,46	4,59
8,0	23,58	19,89	3,69
8,5	25,71	23,01	2,70
9,0	23,20	21,54	1,66
9,5	25,62	23,72	1,89
10,0	21,07	19,46	1,61
11,0	25,66	23,77	1,89
12,0	22,11	20,41	1,70
13,0	21,31	19,65	1,66
14,0	24,29	22,54	1,75

Tabela A.3. – Resultados médios preliminares após o preparo das soluções B1 e B2.

Concentrações	Média entre B1 e B2
Fe^{Total} (mg.L⁻¹)	34,21
Fe²⁺ (mg.L⁻¹)	4,40
Fe³⁺ (mg.L⁻¹)	29,81

Tabela A.4. – Média entre as determinações dos Ensaios B1 e B2.

Tempo (min)	Fe^{Total}	Fe²⁺	Fe³⁺
0,0	31,58	2,56	29,02
0,5	32,86	3,79	29,07
1,0	33,14	4,88	28,27
1,5	39,91	6,68	33,24
2,0	34,90	8,52	26,37
2,5	36,70	10,32	26,37
3,0	35,84	12,22	23,63
3,5	30,40	11,41	18,99
4,0	38,35	14,11	24,24
4,5	35,56	13,78	21,78
5,0	35,84	14,68	21,16
5,5	33,71	16,67	17,05
6,0	37,36	19,65	17,71
6,5	30,02	19,13	10,89
7,0	36,51	24,81	11,70
7,5	39,96	29,55	10,42
8,0	38,12	29,83	8,29
8,5	32,53	26,89	5,63
9,0	31,91	27,27	4,64
9,5	34,90	29,83	5,07
10,0	35,23	31,63	3,60
11,0	34,75	30,87	3,88
12,0	31,96	28,88	3,08
13,0	34,42	31,53	2,89
14,0	35,80	32,20	3,60

Tabela A.5. – Resultados médios preliminares após o preparo das soluções C1 e C2.

Concentrações	Média entre C1 e C2
Fe^{Total} (mg.L⁻¹)	47,53
Fe²⁺ (mg.L⁻¹)	4,29
Fe³⁺ (mg.L⁻¹)	45,70

Tabela A6. – Média entre as determinações dos Ensaio C1 e C2.

Tempo (min)	Fe^{Total}	Fe²⁺	Fe³⁺
0,0	43,99	7,20	36,79
0,5	45,64	7,39	38,26
1,0	46,40	10,61	35,80
1,5	46,07	12,03	34,04
2,0	50,62	17,80	32,81
2,5	39,77	15,63	24,15
3,0	49,95	20,88	29,07
3,5	41,81	18,66	23,15
4,0	44,98	20,03	24,95
4,5	42,57	18,61	23,96
5,0	40,72	17,85	22,87
5,5	39,54	17,05	22,49
6,0	39,58	18,28	21,31
6,5	42,09	23,63	18,47
7,0	39,11	23,82	15,29
7,5	40,67	28,22	12,45
8,0	40,06	28,50	11,55
8,5	40,67	32,29	8,38
9,0	46,97	39,82	7,15
9,5	44,51	37,12	7,39
10,0	48,63	41,00	7,62
11,0	47,59	40,20	7,39
12,0	42,38	37,03	5,35
13,0	51,52	45,12	6,39
14,0	42,80	37,50	5,30

Tabela A.7. – Resultados preliminares do Ensaio A na etapa de Regeneração.

Concentrações	A
Fe^{Total} (mg.L⁻¹)	22,82
Fe²⁺ (mg.L⁻¹)	20,93
Fe³⁺ (mg.L⁻¹)	1,89

Tabela A. 8. – Média entre as determinações do ensaio de Regeneração A.

Tempo (min)	Fe^{Total}	Fe²⁺	Fe³⁺
0,0	22,73	21,02	1,70
0,5	24,62	22,73	1,89
1,0	24,62	22,92	1,70
1,5	27,27	24,05	3,22
2,0	24,43	21,21	3,22
2,5	25,95	22,16	3,79
3,0	23,48	20,08	3,41
3,5	25,19	21,40	3,79
4,0	21,02	17,99	3,03
4,5	21,97	18,75	3,22
5,0	23,11	19,13	3,98
5,5	30,68	19,89	10,80
6,0	26,52	18,75	7,77
6,5	27,65	18,75	8,90
7,0	23,48	14,96	8,52
7,5	24,24	14,77	9,47
8,0	27,65	14,96	12,69
8,5	25,76	11,93	13,83
9,0	27,65	13,45	14,20
9,5	21,40	9,28	12,12
10,5	25,95	9,09	16,86
11,5	23,30	7,77	15,53
12,5	24,43	7,58	16,86
13,5	26,33	7,95	18,37
14,5	23,11	5,30	17,80
15,5	23,48	3,22	20,27
16,5	22,92	1,89	21,02
17,5	20,08	1,89	18,18
18,5	25,19	2,65	22,54
19,5	23,86	2,65	21,21

Tabela A.8. – Resultados preliminares do Ensaio B na etapa de Regeneração.

Concentrações	B
Fe^{Total} (mg.L⁻¹)	37,03
Fe²⁺ (mg.L⁻¹)	33,33
Fe³⁺ (mg.L⁻¹)	3,69

Tabela A. 9. – Média entre as determinações do ensaio de Regeneração B.

Tempo (min)	Fe^{Total}	Fe²⁺	Fe³⁺
0,0	39,77	35,42	4,36
0,5	36,55	30,87	5,68
1,0	31,82	25,76	6,06
1,5	34,85	28,03	6,82
2,0	36,36	29,17	7,20
2,5	36,36	28,41	7,95
3,0	38,07	25,38	12,69
3,5	37,88	29,73	8,14
4,0	31,25	24,05	7,20
4,5	33,71	26,52	7,20
5,0	32,20	25,38	6,82
5,5	30,87	23,86	7,01
6,0	31,82	24,43	7,39
6,5	36,36	27,27	9,09
7,0	32,58	22,92	9,66
7,5	30,97	21,21	9,75
8,0	34,85	24,05	10,80
8,5	32,77	22,54	10,23
9,0	34,09	22,92	11,17
9,5	39,20	26,52	12,69
10,5	33,24	21,97	11,27
11,5	38,26	22,92	15,34
12,5	35,80	16,29	19,51
13,5	35,80	14,39	21,40
14,5	30,49	5,68	24,81
15,5	38,83	4,55	34,28
16,5	33,52	3,41	30,11
17,5	38,64	3,41	35,23
18,5	34,09	3,41	30,68
19,5	32,20	2,84	29,36

Tabela A.10. – Resultados preliminares do Ensaio C na etapa de Regeneração.

Concentrações	C
Fe^{Total} (mg.L⁻¹)	40,34
Fe²⁺ (mg.L⁻¹)	34,85
Fe³⁺ (mg.L⁻¹)	5,49

Tabela A. 1. – Média entre as determinações do ensaio de Regeneração C.

Tempo (min)	Fe^{Total}	Fe²⁺	Fe³⁺
0,0	39,20	34,09	5,11
0,5	39,58	34,09	5,49
1,0	42,42	36,17	6,25
1,5	38,07	32,39	5,68
2,0	40,34	34,09	6,25
2,5	40,91	33,90	7,01
3,0	38,83	31,63	7,20
3,5	42,99	34,09	8,90
4,0	42,99	32,77	10,23
4,5	42,42	29,92	12,50
5,0	38,26	24,62	13,64
5,5	39,11	22,54	16,57
6,0	41,86	21,21	20,64
6,5	39,96	19,32	20,64
7,0	37,31	17,42	19,89
7,5	39,39	17,80	21,59
8,0	38,83	17,05	21,78
8,5	42,99	17,42	25,57
9,0	38,07	13,26	24,81
9,5	38,07	12,88	25,19
10,5	41,48	12,31	29,17
11,5	45,08	12,12	32,95
12,5	40,91	9,66	31,25
13,5	43,56	7,95	35,61
14,5	41,29	5,49	35,80
15,5	41,29	4,73	36,55
16,5	40,53	4,55	35,98
17,5	39,39	4,17	35,23
18,5	41,10	4,36	36,74
19,5	43,75	3,60	40,15