

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ROSÂNGELA APARECIDA RIBEIRO SANTOS**

**DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS POR ABSORÇÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA,  
AUXILIADO POR RESINA DE TROCA DE ÂNIONS**

**MEDIANEIRA - PARANÁ**

**2023**

**ROSÂNGELA APARECIDA RIBEIRO SANTOS**

**DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS POR ABSORÇÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA,  
AUXILIADO POR RESINA DE TROCA DE ÂNIONS**

**BIOGAS DESULFURIZATION BY ABSORPTION IN AQUEOUS SOLUTION,  
AIDED BY ANION EXCHANGE RESIN**

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

Orientador(a): ILTON JOSÉ BARALDI

Coorientador(a): LAÉRCIO MANTOVANI FRARE

**MEDIANEIRA - PARANÁ**

**2023**



[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  
Campus Medianeira**



ROSANGELA APARECIDA RIBEIRO SANTOS

**DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS POR ABSORÇÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA, AUXILIADO POR RESINA DE TROCA DE ÂNIONS.**

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: 28 de Março de 2023

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

Dr. Eduardo Eyng, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

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

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 28/03/2023.

**MEDIANEIRA - PARANÁ  
2023**

**Ao meu esposo, Dirlei exemplo de determinação para a família, e aos meus pais, Santo e Eli, por ter me proporcionado uma educação completa, e ao meu filho amado.**

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar a Deus, por todos os momentos vividos neste período da minha vida.

Ao Ilton José Baraldi, pela orientação e aprendizado, críticas seguras, pelo incentivo ao trabalho desenvolvido.

Ao Dirlei meu esposo, ao meu querido filho Vinícius, que sempre me apoiaram nos momentos difíceis, e foram indispensáveis para a conclusão do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, também à CEANMED (Central Analítica Multiusuários de Medianeira) que disponibilizou equipamentos analíticos, e ao Laboratório de MEV da UNILA pelas análises de EDS-MEV, e ao Sr. Ildo que gentilmente cedeu o biodigestor de sua propriedade para experimentos.

## RESUMO

A qualidade de vida do ser humano está diretamente ligada à disponibilidade de energia, e o biogás é uma fonte de energia renovável que pode ser armazenado e é produzido por meio de dejetos. O principal inconveniente do biogás é a presença de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), que gera corrosão das instalações e emite óxidos de enxofre ( $SO_x$ ) após a combustão. Apesar da existência de sistemas para remover o  $H_2S$  do biogás, existe a carência de sistemas para as pequenas e médias propriedades rurais e com um custo de implantação acessível. Neste trabalho foi estudado a absorção de  $H_2S$  de biogás em água ultrapura e em solução alcalina com  $NaOH$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , e verificou-se a possibilidade de utilizar essas soluções para remover  $H_2S$  do biogás. As soluções aquosas provenientes da absorção de  $H_2S$  do biogás foram tratadas com resina de troca iônica A400 (Purolite®), buscando regenerar a solução e recuperar a capacidade inicial de remover  $H_2S$  do biogás. As concentrações de  $H_2S$  que em pH alcalino estão na forma de sulfeto, foram determinadas satisfatoriamente por método analítico espectrofotométrico, e confirmado a interação de sulfeto com a resina de troca iônico por espectrometria de raio X acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (EDS-MEV). Foi possível verificar que a cinética de remoção do biogás obedece ao modelo proposto por Thomas, e encontrando-se os parâmetros cinéticos, foi possível dimensionar um leito fixo contendo resina de troca iônica A400 (Purolite®) para tratar as soluções saturadas com  $H_2S$  provenientes do biogás. Pode-se observar a viabilidade técnica de utilizar uma solução aquosa para absorver  $H_2S$ , seguido de regeneração com A400 e reutilização de modo contínuo, considerando-se a remoção com eficiência de praticamente 100% do  $H_2S$  presente nas soluções, e a possibilidade de uso da solução absorvente em sistema fechado.

Palavras-chave: energia renovável; troca iônica; biometano; processos de separação.

## ABSTRACT

The quality of human life is directly linked to the availability of energy, and biogas is a renewable energy source that can be stored and is produced through waste. The main drawback of biogas is the presence of hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ), which corrodes installations and emits sulfur oxides ( $\text{SO}_x$ ) after combustion. Despite the existence of systems to remove  $\text{H}_2\text{S}$  from biogas, there is a lack of systems for small and medium-sized rural properties and with an affordable implementation cost. In this work, the absorption of  $\text{H}_2\text{S}$  from biogas in ultrapure water and in alkaline solution with  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH was studied, and the possibility of using these solutions to remove  $\text{H}_2\text{S}$  from biogas was verified. The aqueous solutions resulting from the absorption of  $\text{H}_2\text{S}$  from the biogas were treated with A400 ion exchange resin (Purolite®), seeking to regenerate the solution and recover the initial capacity to remove  $\text{H}_2\text{S}$  from the biogas. The concentrations of  $\text{H}_2\text{S}$ , which are in the form of sulfide at alkaline pH, were satisfactorily determined by a spectrophotometric analytical method, and confirmed the interaction of sulfide with the ion exchange resin by X-ray spectrometry coupled to a scanning electron microscope (EDS-SEM). It was possible to verify that the biogas removal kinetics obeys the model proposed by Thomas, and by finding the kinetic parameters, it was possible to dimension a fixed bed containing A400 ion exchange resin (Purolite®) to treat the solutions saturated with  $\text{H}_2\text{S}$  from the biogas. One can observe the technical viability of using an aqueous solution to absorb  $\text{H}_2\text{S}$ , followed by regeneration with A400 and continuous reuse, considering the efficient removal of practically 100% of the  $\text{H}_2\text{S}$  present in the solutions, and the possibility of using the absorbent solution in a closed system.

Keywords: renewable energy; ion exchange; biomethane; separation processes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação do mecanismo de troca de íons de resina aniônica	25
Figura 2 – Sistema para remover sulfeto da água	30
Figura 3 – Sistema para Absorção de Biogás	31
Foto 1 – Imagem da resina de troca aniônica A400 (Purolite®)	28
Foto 2 - MEV da resina de troca aniônica A400 – A) antes do uso e B) Após adsorção de sulfeto	34
Gráfico 1 - Porcentagens das fontes de energia no Brasil e no mundo	18
Gráfico 2 – Matriz de Energia para geração de Eletricidade no mundo e Brasil em 2018	19
Gráfico 3 – Composição da solução H <sub>2</sub> S em água em função do pH	24
Gráfico 4 - Gráficos de Espectrometria de raio X de resina de troca aniônica A400 condicionada e em equilíbrio com solução de sulfeto	36
Gráfico 5 – Cinética de adsorção (curva de ruptura) de S <sup>2-</sup> em solução 15 mg L <sup>-1</sup> em 15 g de RTA com vazão 12,5 mL min <sup>-1</sup>	37
Gráfico 6 – Cinética de adsorção (curva de ruptura) de S <sup>2-</sup> em solução 160 mg L <sup>-1</sup> em 15 g de RTA com vazão 2,5 mL min <sup>-1</sup>	39
Gráfico 7– Concentrações de CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S no biogás tratado na vazão de 1,0 mL min <sup>-1</sup> após absorção em água ultrapura	41
Gráfico 8– Concentrações de CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S no biogás tratado na vazão de 1,0 mL min <sup>-1</sup> após absorção em solução de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup>	42



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média do biogás produzido de diversos tipos de biomassa.....	21
Tabela 2 - Resultados de adsorção específica de S <sup>2-</sup> em A400.....	33
Tabela 3 – Resultados qualitativos e quantitativos aproximados da análise por EDS das resinas de troca iônica na interação com sulfeto.....	35
Tabela 4 – Concentração de S <sup>2-</sup> nas soluções de água ultra pura e solução de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> após a absorção.....	39
Tabela 5 – pH das soluções de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> e água ultra pura após cada etapa do tratamento.....	40

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Fontes de energia.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2</b>	<b>Energias renováveis.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>Biogás como energia renovável.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4</b>	<b>Métodos de purificação do Biogás .....</b>	<b>22</b>
3.4.1	Processos de Absorção.....	22
3.4.2	Processo de adsorção.....	24
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>Quantificação de sulfeto (<math>S^{2-}</math>) em solução aquosa.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2</b>	<b>Determinação de adsorção específica de sulfeto.....</b>	<b>27</b>
<b>4.3</b>	<b>Análise da interação RTA com <math>S^{2-}</math> por EDS-MEV .....</b>	<b>29</b>
<b>4.4</b>	<b>Cinética de remoção de <math>H_2S</math> da solução aquosa (Curva de Ruptura)</b>	<b>29</b>
4.4.1	Considerando água UP como solvente .....	29
4.4.2	Considerando NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$ como solvente .....	31
<b>4.5</b>	<b>Absorção de <math>H_2S</math> em água ultra pura ou solução alcalina.....</b>	<b>31</b>
<b>4.6</b>	<b>Tratamento da solução após absorção, utilizando RTA.....</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1</b>	<b>Adsorção específica de sulfeto em RTA .....</b>	<b>33</b>
<b>5.2</b>	<b>Análise da interação RTA com <math>S^{2-}</math> .....</b>	<b>34</b>
<b>5.3</b>	<b>Cinética de remoção de sulfeto preparado em solução sintética, simulando absorção de biogás em água ultra pura.....</b>	<b>37</b>
<b>5.4</b>	<b>Cinética de remoção de sulfeto preparado em solução sintética, simulando absorção de biogás em solução alcalina. ....</b>	<b>38</b>
<b>5.5</b>	<b>Absorção de biogás seguido de tratamento da solução com RTA..</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>46</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A energia está presente no dia a dia das pessoas e é responsável por propiciar o aumento da qualidade de vida da sociedade. Devido ao constante aumento da população mundial e ao desenvolvimento tecnológico, novas formas de produção de energia precisam ser pensadas. Assim, as políticas governamentais têm buscado o desenvolvimento de tecnologias que produzam energia de forma mais sustentável, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e a emissão de gases do efeito estufa (KORBERG; SKOV; MATHIESEN, 2020).

Afim de substituir a energia advinda dos combustíveis fósseis, tem-se verificado um aumento na produção de energia por meio de fontes renováveis, especialmente a solar e a eólica. Também surge a necessidade de um sistema energético mais flexível, e o armazenamento de energia é visto como uma das soluções a médio e longo prazo para aumentar a disponibilidade de energias renováveis e diminuir o uso de fontes fósseis (ARUTYNOV et al., 2021).

O biogás é um produto da digestão anaeróbia da matéria orgânica, constituído principalmente por metano ( $\text{CH}_4$ ), gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e siloxanos. A eficiência do processo de produção do biogás é variável e a fermentação é diretamente influenciada por fatores como a carga orgânica, pressão e temperatura, e devido a isso, o biogás pode conter de 40% a 80% de metano (SALIHU; ALAM, 2015).

Uma característica importante desta forma de energia é que a produção do biogás transforma um passivo ambiental (dejetos orgânicos) em um ativo ambiental e energético (biogás) com valor econômico, e ainda produz adubo orgânico. O biogás é composto por aproximadamente 60% de metano, e devido a essa característica, tem potencial para ser e utilizado como combustível veicular, ou utilizado diretamente produção de energia térmica (queima direta) e energia elétrica (moto geradores), com a vantagem da possibilidade de armazenamento (ZIGLIOLI et al., 2021).

Para que seja passível de utilização, o biogás requer o processo de purificação, onde um dos compostos indesejados é o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que gera corrosão nas instalações, produz poluentes (óxidos de enxofre) após a combustão, além de ser tóxico para o ser humano. Outro composto que precisa ser removido é o

CO<sub>2</sub>, caracterizado por reduzir a energia liberada na combustão, gerando perda de rendimento nos equipamentos (OLIVEIRA et al., 2015).

A remoção de gases indesejáveis do biogás leva à produção de biometano e ao aumento do seu poder calorífico, e para que o produto seja assim considerado, sua composição deve ser de 90% de CH<sub>4</sub>, máximo de 3% de CO<sub>2</sub> e máximo de 10mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S (OLIVEIRA et al., 2015).

Existem várias tecnologias de purificação do biogás, dentre elas, pode-se citar a adsorção utilizando o óxido ou hidróxido de ferro, absorção física ou química, filtro biológico, separação por membranas ou adsorção em carvão ativado, sistema fotossintético com microalgas, leito de adsorção ou adsorção por modulação de pressão (SCHIAVON MAIA et al., 2017). Estes métodos são responsáveis por remover uma porcentagem total ou parcial dos elementos indesejados do biogás, buscando atender as normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), Resolução ANP nº8 de 2015 que regulamenta tecnicamente o biometano, e Resolução ANP nº 685 de 2017, que especifica os padrões para sua comercialização.

A adsorção se caracteriza como um fenômeno onde ocorre transferência de massa, sendo que as moléculas presentes na fase fluida (adsorvato) se concentram de forma espontânea na superfície do sólido (adsorvente). O processo de adsorção é amplamente utilizado em distintas áreas, sendo que uma área de especial destaque é na separação e purificação de misturas líquidas, gasosas ou líquido-gasosas onde o composto de interesse está diluído (na ordem de grandeza de mgL<sup>-1</sup>). A eficiência do tratamento por adsorção é influenciada por diversos fatores, dentre eles, a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, a área superficial do adsorvente, o tempo de contato, o custo do processo e a facilidade de operação, a temperatura e o pH.

Assim, dentre os métodos para remoção dos contaminantes, a adsorção possui uma vantagem inerente, a possibilidade de regeneração do adsorvente após a sua saturação, permitindo assim sua reutilização, o que pode tornar o processo economicamente viável.

O método mais simples para purificação do biogás, é a absorção dos componentes H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> em água, produzindo uma corrente enriquecida com gás metano e baixa concentração de H<sub>2</sub>S. Com relação a remoção do CO<sub>2</sub>, a lavagem do biogás sob alta pressão (1000 a 2000 kPa) é bastante efetiva, com uma remoção média de 95% dos contaminantes (ANGELIDAKI et al., 2018).

A grande desvantagem deste método de purificação é o alto consumo de água, que é descartada após a absorção, contendo  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  dissolvidos, formando  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  cujas proporções dependerão do pH da solução aquosa. Devido a isso, é importante que após esse processo de purificação, a água passe por tratamentos objetivando a remoção dos íons que estão em solução aquosa, e possibilitando a recirculação da água no processo de absorção do biogás.

A utilização de resinas trocas aniônicas é um método de tratamento de água bastante utilizado para remover ânions da água, neste caso ( $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ ), especialmente devido a sua eficiência satisfatória e a viabilidade econômica. O uso das resinas no tratamento resulta em uma água de elevada qualidade, e ainda, as resinas se caracterizam pela facilidade de operação e possibilidade de regeneração,

As resinas de troca aniônica alcalinas têm por finalidade remover ânions de uma solução aquosa, podendo ser substituídos pelo íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). A aplicação de uma resina de troca aniônica na solução aquosa contendo sulfeto e carbonato, substituirá os ânions  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  por  $\text{OH}^-$ , existindo preferência pelos íons  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{HS}^-$  que estão em menor quantidade na solução aquosa utilizada para absorver estes compostos do biogás, produzindo água que poderá ser reutilizada na absorção de  $\text{H}_2\text{S}$  (FERNANDO-FONCILLAS et al., 2021).

Com foco principal na dessulfurização do biogás. Estudou-se a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  em solução aquosa, que poderá estar ionizado na forma de  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  e em baixas concentrações quando comparado com os compostos provenientes da absorção do  $\text{CO}_2$ .

Neste contexto, o presente trabalho objetivou realizar o tratamento do efluente aquoso da absorção do biogás, com foco na remoção dos compostos provenientes do  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido em solução aquosa ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ ) utilizando resina de troca iônica fortemente alcalina, e o reuso contínuo da água para dessulfurização do biogás.

## 2 OBJETIVO GERAL

Remover  $H_2S$  do gás por absorção em solução aquosa e tratamento da água residuária por adsorção e uso da água em sistema fechado.

### 2.1 Objetivos específicos

- Utilizar metodologia para quantificar  $H_2S$  em solução aquosa.
- Determinar de cinética de adsorção de  $H_2S$  em resina de troca iônica, utilizando solução sintética produzida em laboratório contendo carbonato e sulfeto.
- Remover  $H_2S$  de biogás por absorção em solução aquosa monitorando a concentração do biogás tratado (trabalho de campo).
- Tratar o efluente proveniente da absorção de biogás com a resina de troca aniônica, utilizando-se a cinética de adsorção de  $H_2S$  para dimensionar o sistema e reutilização da água tratada em novo ciclo de absorção

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

A questão energética é um dos temas de maior importância e interesse na atualidade, sendo que a qualidade de vida da sociedade está diretamente ligada com o consumo de energia. Neste sentido, o constante crescimento da demanda energética mundial devido a melhoria dos padrões de vida dos países em desenvolvimento aumenta a pressão sobre os governos e seu planejamento energético. Especialmente com relação a necessidade de segurança no suprimento de energia para o desenvolvimento social e econômico dos países, e os custos ambientais associados ao aumento do consumo de energia (GOLDEMBERG; LUCON, 2012).

O consumo de energia *per capita* está diretamente relacionado com a qualidade de vida, fato comprovado pelo índice de qualidade de vida (QV), que considera o acesso a água potável, expectativa de vida ao nascer, mortalidade infantil e anos de escolarização médio em diversos países. Pela análise do QV, os pesquisadores observaram uma relação diretamente proporcional entre QV e consumo de energia *per capita* (PASTEN; SANTAMARINA, 2012).

Entretanto o consumo de energia de fontes não renováveis, que produzem emissões de poluentes e gases geradores do efeito estufa, podem fazer com que o aumento da QV, seja não sustentável, mostrando a necessidade de aumentar a disponibilidade de energia provenientes de fontes renováveis (VICHI; MANSOR, 2009).

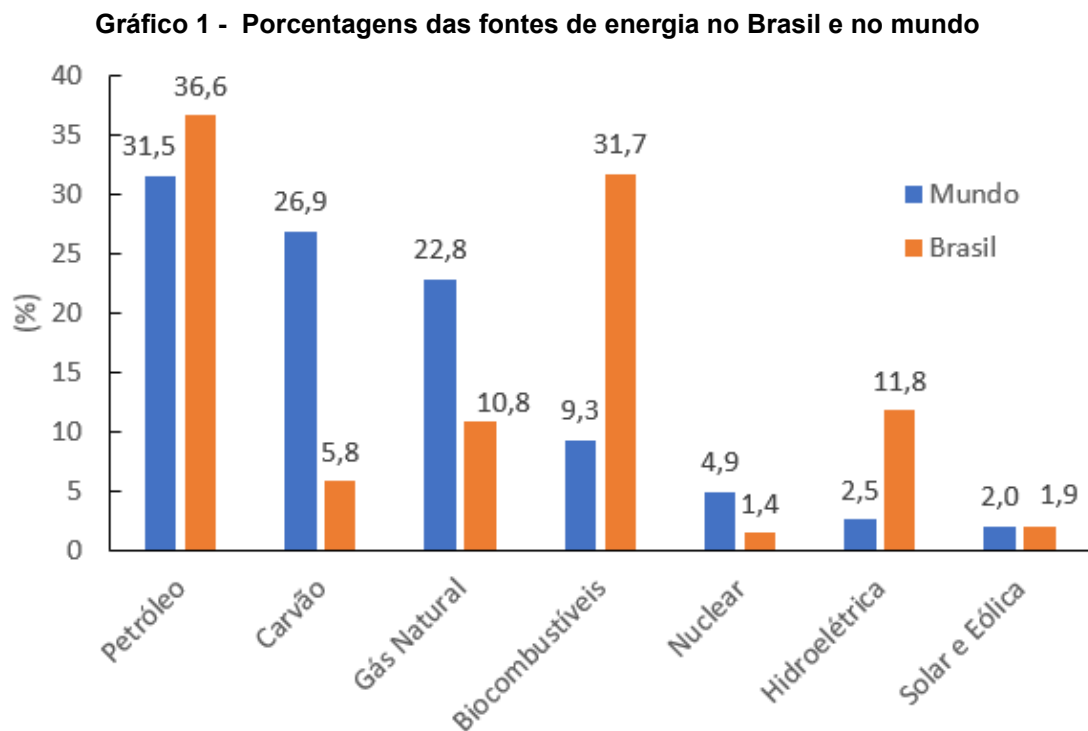
Pensando-se na segurança para o suprimento de energia, é necessário que os países foquem na entrada de recursos complementares na matriz energética por meio de fontes renováveis, a fim de minimizar os impactos sofridos pelas crises constantes do mercado de combustíveis fósseis e instabilidades da geração de energia hidroelétrica nas épocas de estiagem (FILGUEIRAS; SILVA, 2003).

Assim, as fontes alternativas são caracterizadas como aquelas com potencial de substituir o uso das fontes tradicionais de energia, e são representadas pela energia renovável. As fontes de energia renovável possuem boa capacidade de regeneração, e, portanto, seus recursos são inesgotáveis (BORGES; BARAÚNA; CHOTOE, 2015).

### 3.1 Fontes de energia

A matriz energética global tem seu consumo baseado essencialmente nos combustíveis fósseis, porém, a utilização destes recursos está cada vez mais relacionada a problemas de ordem econômica, social e ambiental. Assim, com o constante aumento do uso da energia elétrica e a diminuição da oferta dos combustíveis fósseis, é necessário suprir o déficit energético, especialmente por meio da utilização de fontes de energia alternativas (BRITO, 2007).

A matriz energética mundial tem como principal fonte o petróleo (31,5%), seguido do carvão (26,9%), que são fontes não renováveis e contribuem para a emissão de gases do efeito estufa (GEE). O Brasil também possui como principal fonte de energia o petróleo (36,6%), contudo, um fator que merece atenção é que a segunda maior fonte de energia são os biocombustíveis (31,7%), uma fonte de energia renovável (Gráfico 1).



Fonte: Adaptado de IEA - (2021)

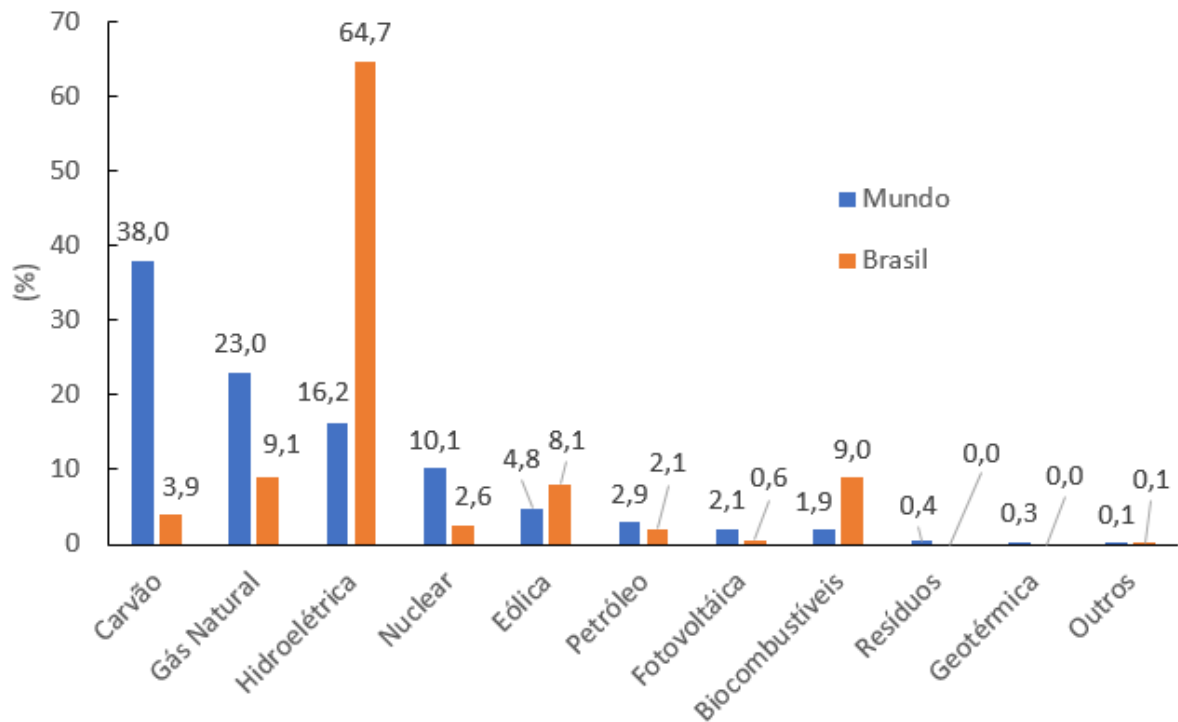
As fontes responsáveis pela produção de energia elétrica precisam receber ainda mais atenção, especialmente devido ao interesse crescente com relação a redução da poluição e dos níveis de ruídos, que tem levado os países a traçarem



metas para eliminar os motores à combustão, substituindo-os por motores elétricos(TALJEGARD et al., 2019). Contudo, com a eletrificação dos transportes, se a produção da eletricidade ocorrer por fontes não renováveis, o meio ambiente será pouco beneficiado.

Outra fonte de energia que ocupa lugar de destaque na matriz energética brasileira é a hidroelétrica, que é considerada uma energia renovável(VICHI; MANSOR, 2009). Outro ponto de destaque, no Brasil e no mundo, é o crescimento da energia produzida pela forma eólica e fotovoltaica, ambas de fontes sustentáveis de produção(Gráfico 2).

**Gráfico 2 – Matriz de Energia para geração de Eletricidade no mundo e Brasil em 2018**



Fonte: Adaptado de IEA - (2021)

O crescimento exponencial e constante das energias renováveis como fontes de energia, especialmente para o setor elétrico está ligado diretamente a diversos fatores, dentre eles, a melhora da competitividade dos custos relacionados às tecnologias renováveis, a iniciativas específicas das políticas públicas de vários países, a facilidade de acesso a financiamento, as crescentes preocupações

ambientais e de segurança energética, além do crescente aumento da demanda de energia pelos países em desenvolvimento (CLEMENTS-CROOME, 2019).

### **3.2 Energias renováveis**

As energias renováveis tradicionais ocupam lugar de destaque na matriz energética da África Central e Sul, representando 70% do total, e também do Sudeste Asiático, com 30% do total. Contudo, a América Latina é considerada pioneira na utilização das fontes renováveis modernas, especialmente a biomassa e os recursos hidrelétricos, com 23% da sua matriz sendo proveniente destas fontes (IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

Além das vantagens ambientais associadas ao uso das energias renováveis, sobretudo a biomassa, pode-se citar como um importante benefício a geração de empregos diretos e indiretos, que levam a uma melhoria na qualidade de vida dos envolvidos, na inclusão social e no desenvolvimento regional (GOLDEMBERG; LUCON, 2012).

Outra importante vantagem associada a biomassa, é que toda a energia contida neste produto é classificada como bioenergia, e, portanto, se caracteriza como uma energia com baixa entropia, que se encontra acumulada no decorrer das cadeias ecológicas, sendo originária dos processos de fotossíntese e quimiossíntese (SCARLAT et al., 2013)

A biomassa pode ser utilizada para geração de energia elétrica por vários processos distintos, com condições específicas de viabilidade técnica e econômica, e dentre eles, os principais são a combustão direta, a gaseificação, a pirólise, a digestão anaeróbia, a fermentação e a transesterificação (NASCIMENTO; ALVES, 2017).

### **3.3 Biogás como energia renovável**

O biogás aparece na matriz energética nacional como uma alternativa de energia renovável, que pode ser obtido por meio da digestão anaeróbia de resíduos gerados na agricultura, dejetos de animais, em aterros sanitários e do tratamento de esgoto (Al SEADI *et al.*, 2008).

O aproveitamento do biogás ao ser transformado em água e gás carbônico no processo de queima, impede que o metano proveniente da decomposição da matéria orgânica seja liberado para a atmosfera. A composição do biogás varia de acordo com

o substrato utilizado, assim, na Tabela 1 temos a composição média do biogás conforme a matéria prima utilizada.

**Tabela 1 - Composição média do biogás produzido de diversos tipos de biomassa**

Biomassa residual (efluente)	composições do biogás		
	CH <sub>4</sub> %	CO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> S - ppm
Mandioca	54,3	44,9	97,0
Bovinocultura leiteira	59,6	39,1	329,4
Misto (aves de postura + bovinocultura)	69,2	29,8	64,1
Abatedouro de aves	68,2	29,6	1897,1
Suinocultura-terminação	62,0	37,0	2782,3
Suinocultura – produção de leitões	68,4	30,6	1309,1

**Fonte: Adaptado de Lins; Mito e Fernandes (2015)**

O processo da digestão anaeróbia se caracteriza pela degradação da matéria orgânica por meio da ação de distintos grupos de microrganismos, em ambiente ausente de oxigênio livre. Esse processo é complexo e natural, e normalmente se divide em quatro etapas distintas: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e formação de subprodutos (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc.)(WEILAND, 2010).

O biogás apresenta em sua forma bruta uma grande quantidade de vapor de água (H<sub>2</sub>O), metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), além de outras substâncias. Contudo, grande parte destas substâncias são consideradas como impurezas e precisam ser removidas a depender da futura aplicação do biogás(RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

A Resolução ANP nº 685 de 2017 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), define padrões para o biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e destinado ao uso veicular (GNV) e às instalações comerciais e residenciais, onde as especificações principais são: mínimo de 90% de CH<sub>4</sub>, máximo de 3% de CO<sub>2</sub> e máximo de 10 mg.m<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>S (ANP, 2022).

A presença de CO<sub>2</sub>, que é uma substância incolor e não inflamável, reduz o poder calorífico inferior (PCI) do biogás, e sua remoção aumenta o rendimento dos motores a combustão. Uma vez que o CO<sub>2</sub> produz um efeito de diluição no biogás, alterando e reduzindo seu conteúdo energético, a remoção deste composto é importante para algumas aplicações do biogás, especialmente a sua utilização como biocombustível nos veículos e injeção na rede de gás natural (ULLAH KHAN *et al.*, 2017; MAGALHÃES *et al.*, 2004).

A presença de  $H_2S$ , que é um gás incolor a altas concentrações é prejudicial à saúde, produzindo asfixia interna e com potencial de levar à morte. E ainda, o vapor de água presente no biogás se combina com o  $H_2S$  tornando-se altamente corrosivo, sendo responsável pela degradação interna e externa de peças metálicas como tanques e tubulações. Na queima, o  $H_2S$  é transformado em óxidos de enxofre ( $SO_x$ ) que são compostos prejudiciais ao meio ambiente por influencia o pH das águas (CHAEMCHUEN et al., 2013).

Neste contexto, se faz importante a remoção destes compostos indesejáveis, sendo necessário utilizar um processo tecnológico de purificação. O método mais utilizado é a absorção líquida adicionando solventes físicos e químicos (ANGELIDAKI et al., 2018).

### **3.4 Métodos de purificação do Biogás**

As metodologias de tratamento para purificação do biogás são importantes para que se obtenha um combustível de qualidade, e que posteriormente será convertido em energia (térmica, elétrica ou mecânica). Os métodos de purificação do biogás possuem como princípios: (1) regulação do valor calorífico e remoção dos compostos que podem afetar a qualidade do biogás e a vida útil de todos os componentes do sistema; (2) purificação do biogás e controle da concentração do biometano para posterior utilização em linhas de distribuição e de transporte (KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, 2019)

As tecnologias de tratamento do biogás dependem especialmente de três fatores inerentes ao próprio biogás, sendo eles: a vazão produzida, a composição, e sobretudo, o nível de purificação necessário. Vale destacar que os maiores níveis de purificação do biogás serão alcançados por meio dos métodos mais complexos e com maior custo de implantação e operação (KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, 2019).

#### **3.4.1 Processos de Absorção**

O processo de absorção de gases é amplamente utilizado, inclusive em plantas industriais, e na purificação do biogás ocorre a transferência de um componente presente na mistura gasosa para um líquido absorvente, e tal fenômeno ocorre devido

à solubilidade e à diferença de concentração entre as fases (LEITE; BERTOLI; BARROS, 2005).

O método comumente utilizado para a purificação do biogás é a absorção do H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> em solução aquosa em pressões entre 6 e 8 Bar, seguido da dessorção destes compostos à pressão atmosférica com o auxílio do fluxo de ar. Apesar da simplicidade, se consome uma quantidade de energia significativa na compressão do biogás até a pressão de absorção, e o compressor pode sofrer corrosão em contato com H<sub>2</sub>S (ULLAH KHAN et al., 2017)

A criação de um sistema de lavagem do biogás com água para a retirada de compostos como o CO<sub>2</sub> depende diretamente da solubilidade dos gases. E por sua vez, a solubilidade de um gás é influenciada pelos fatores como pressão, temperatura e pH. Sendo que, a solubilidade de um gás em água aumenta conforme aumenta a pressão do sistema, entretanto, diminui com o aumento da temperatura (APPELS et al., 2008).

Na Equação 1 verifica-se que com o aumento da pressão do componente (A) na fase gasosa (A<sub>(g)</sub>), aumenta a quantidade do componente (A) dissolvido na fase aquosa (A<sub>(aq)</sub>).



Outro fator que influencia a solubilidade dos gases em solução aquosa é a temperatura (VILARDI et al., 2020). Assim, a solubilidade dos gases pode ser compreendida por meio da Lei de Henry, que estabelece que a quantidade de um gás dissolvido é proporcional a pressão exercida pelo gás na interface da solução. A Lei de Henry permite calcular a concentração do componente (A<sub>(aq)</sub>) solubilizado na fase líquida em função da pressão parcial de (A<sub>(g)</sub>) na fase gasosa (NASIRPOUR; MOHAMMADPOURFARD; ZEINALI HERIS, 2020). Assim, a Lei de Henry pode ser escrita de acordo com a Equação 2.

$$P_i = \mathcal{H} \cdot x_i \quad (2)$$

Onde:

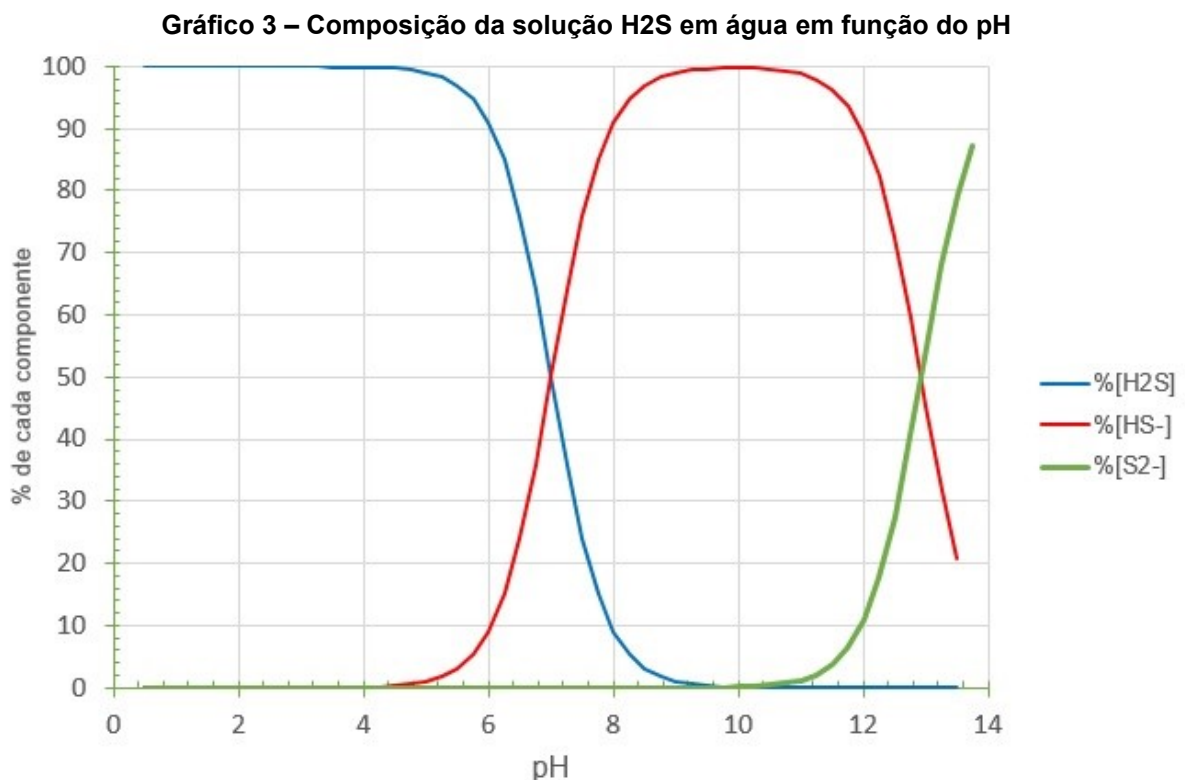
P<sub>i</sub> – pressão parcial do componente i na fase gasosa;

$\mathcal{H}$  – constante de Henry;

$x_i$  – fração molar do componente  $i$  na fase aquosa.

A solubilidade dos gases em solução aquosa é inversamente proporcional à constante de Henry, sendo que esta aumenta com a temperatura. Portanto, quanto maior a temperatura, menor é a solubilidade dos gases em solução aquosa (NASIRPOUR; MOHAMMADPOURFARD; ZEINALI HERIS, 2020).

A absorção de  $H_2S$  em solução aquosa, gera a dissociação de  $H_2S$  em  $HS^-$  e  $S^{2-}$  de acordo com o pH da solução (Gráfico 3).



Fonte: autoria própria (2023)

Quando o  $H_2S$  presente no biogás é absorvido em solução de água pura (pH 7,0), temos 50% na forma de  $H_2S$  e 50% na forma de  $HS^-$ , e em uma solução alcalina (pH maior que 10) a forma  $H_2S$  inexistente, estando presente na solução  $HS^-$  e  $S^{2-}$  (Gráfico 3).

#### 3.4.2 Processo de adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície, onde um composto que está no seio de um fluido (líquido ou gás) é atraído para a superfície de um sólido, seja por ligações

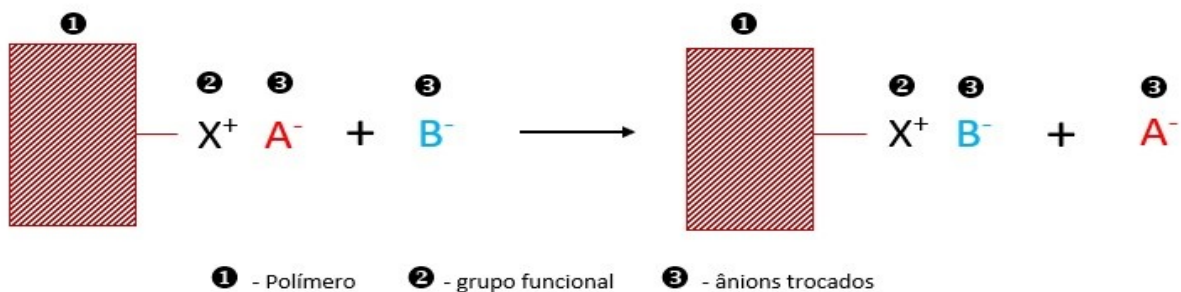
físicas como químicas. Sendo o composto adsorvido denominado adsorvato, e a fase sólida denominado de adsorvente. Esse processo permite remover componentes que estão em baixas concentrações de um fluido, tendo aplicações em diversas áreas, entre elas a área de meio ambiente (DĄBROWSKI, 2001).

Similar à adsorção, existe o processo de troca iônica, onde o adsorvente é uma matriz com um grupo funcional e que troca íons com um meio líquido onde ela está imersa. Embora ocorra uma troca de íons entre o fluido e a fase sólida, as leis da adsorção também se aplicam a esse processo. E a principal vantagem dos processo de troca iônica é facilidade de regenerar o material (resina de troca iônica) após a saturação, e reutilizá-lo continuamente (ALEXANDRATOS, 2009).

As resinas de troca iônica são classificadas em dois tipos:

- As catiônicas, cujo grupo funcional possui carga negativa e que realiza troca de cátions entre o grupo funcional e o meio.
- As aniônicas, cujo grupo funcional possui carga positiva e realiza a troca de ânions entre o grupo funcional e o meio (Figura 1)

**Figura 1 – Representação do mecanismo de troca de íons de resina aniônica**



Fonte: Autoria própria (2023)





## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de pesquisa de Tecnologias Ambientais da UTFPR, combinado com experimentos de campo. Para iniciar os trabalhos buscou-se utilizar método analítico para quantificar  $S^{2-}$  em solução aquosa, em seguida utilizar o método para determinar a adsorção específica de  $S^{2-}$  em resina de troca aniônica (RTA).

Uma vez verificada a adsorção de  $S^{2-}$  na RTA, determinou-se a cinética de remoção deste elemento em leito fixo.

Após a adsorção de  $H_2S$  em solução aquosa (água ultrapura) e solução de  $NaOH$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , efetuou-se o tratamento da água em sistema de leito fixo contendo RTA, e utilizou-se as soluções em sistema fechado, por sucessivos ciclos de absorção de  $H_2S$  seguido de tratamento em RTA.

### 4.1 Quantificação de sulfeto ( $S^{2-}$ ) em solução aquosa

Utilizou-se método espectrofotométrico, onde adicionou-se 2,5 mL de solução de 1,2-naftoquinona-4-sulfonato de sódio (NQS) (Sigma Aldrich)  $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ , em 0,5 mL de  $HCl$  (Synth)  $1,0 \text{ molL}^{-1}$  e 2,0 mL de soluções padrão de  $S^{2-}$  produzido pela diluição de  $Na_2S \cdot 9H_2O$  PA (Sigma Aldrich) para construir a curva de calibração, ou de amostra para quantificar a quantidade de  $H_2S$  existente. A medida de absorbância foi realizada no comprimento de onda de 301 nm em espectrofotômetro de feixe simples (Perking Elmer)(SHARIATI-RAD; IRANDOUST; JALILVAND, 2016).

### 4.2 Determinação de adsorção específica de sulfeto

Utilizou-se a resina de troca aniônica (RTA) fortemente alcalina A400 (Purolite®), que é uma resina de poliestireno com reticulado de divinilbenzeno, sendo o grupo funcional que faz a troca que ânions o quaternário de amônia (Foto 1), e os tamanhos de partículas estão na faixa de 300 a 1200  $\mu\text{m}$ .

**Foto 1 – Imagem da resina de troca aniônica A400 (Purolite®)**



**Fonte: autoria própria (2023)**

Uma massa de 10,0 g da RTA foi adicionada em 50 mL de solução de NaOH 6,0% (m/v) e deixado em repouso por 4 horas, em seguida filtrou-se a RTA em papel de filtro semianalítico, e lavou-se com água ultrapura em abundância, até a água de enxague ficar com pH menor que 8,5 (acompanhado utilizando gotas de fenolftaleína).

Em frascos com tampa, de volume 100 mL, adicionou-se massas entre 0,1 g e 0,5 g de RTA e solução contendo  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de sulfeto (preparada à partir de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  PA – Sigma Aldrich) até o preenchimento total do frasco. Colocou-se também um frasco sem a RTA e contendo a solução com  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de sulfeto (branco). Os frascos foram tampados, e colocados em *Shaker* na temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e 150 RPM de agitação, permanecendo por 24 horas, desta forma garantiu-se que o equilíbrio foi atingido.

Quantificou-se a concentração de sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) conforme metodologia do item 4.1, tanto para o frasco sem a RTA que foi considerado a concentração inicial ( $C_0$ ), como para os frascos com diversas massas de RTA, e a concentração de  $\text{S}^{2-}$  foi denominada de concentração no equilíbrio ( $C_E$ ), permitindo calcular a adsorção específica da RTA no equilíbrio ( $q_E$ ), utilizando-se a equação 3.

$$q_E = \frac{V(C_0 - C_E)}{m} \quad (3)$$

Onde:  $q_E$  – adsorção específica de  $\text{S}^{2-}$  ( $\text{mgg}^{-1}$ ),  $V$  – volume de solução de sulfeto (L),  $C_0$  – concentração inicial de  $\text{S}^{2-}$  ( $\text{mgL}^{-1}$ ) (branco),  $C_E$  – concentração de  $\text{S}^{2-}$  no equilíbrio ( $\text{mgL}^{-1}$ ),  $m$  – massa de adsorvente A400 hidratado (g).

### 4.3 Análise da interação RTA com S<sup>2-</sup> por EDS-MEV

Para melhor compreensão do fenômeno de troca de íons na RTA, efetuou-se o condicionamento do material, utilizando-se resina A400, que passou pelo processo de condicionamento com NaOH (item 4.1), e adicionou em 5,0 g de RTA condicionada em 50 mL de solução de S<sup>2-</sup> 1,0 g.L<sup>-1</sup> e após atingir o equilíbrio, retirou-se uma amostra da resina e lavou-se com água ultrapura.

Efetuoou-se análise morfológica e a composição química elementar da RTA condicionada e após o equilíbrio com S<sup>2-</sup> (antes e após lavagem com água ultrapura), que foi obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss, Modelo EVO-MA10, juntamente com a análise por espectroscopia de raio X (EDS) com detector de raios X da fabricante Oxford.

### 4.4 Cinética de remoção de H<sub>2</sub>S da solução aquosa (Curva de Ruptura)

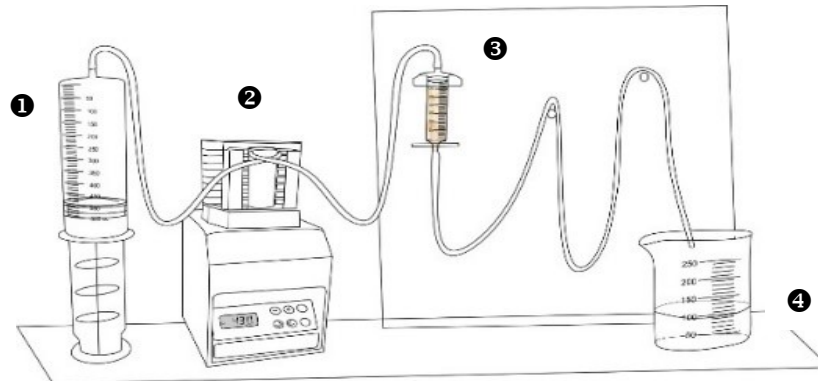
#### 4.4.1 Considerando água UP como solvente

Utilizou-se 15,0 g de resina de troca aniônica (RTA) fortemente alcalina A400 (Purolite®), que foi acomodada em um leito fixo (d = 25 mm e h = 100 mm) com volume de 30 mL. Inicialmente enxaguou-se a RTA com 100 mL de água ultrapura (0,05 μS cm<sup>-1</sup>), em seguida condicionou-se a RTA com 60 mL de solução de NaOH (Synth) 6,0% (m/v), e finalmente, enxaguou-se a RTA com de água ultrapura até o pH da água de saída do leito fixo ser menor que 8,5 (acompanhado adicionando-se gotas de solução de fenolftaleína), e todos os fluxos volumétricos de trabalho foram de 2,0 mL min<sup>-1</sup>.

Preparou-se 6,0 L de solução contendo 540 mg L<sup>-1</sup> de carbonato (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Synth) e 16 mg L<sup>-1</sup> de sulfeto (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O – Sigma Aldrich) que é a concentração estimada de carbonato e sulfeto em equilíbrio com o biogás com 35% de CO<sub>2</sub> e 0,6% (6000 ppm) de H<sub>2</sub>S que foi calculada pela Lei de Henry para o biogás na pressão atmosférica (101,33 kPa). As constantes de Henry utilizadas foi de 7,69x10<sup>-2</sup> mol.kg<sup>-1</sup>.Bar<sup>-1</sup> para o gás sulfídrico e 2,55x10<sup>-2</sup> mol.kg<sup>-1</sup>.Bar<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub>.

A solução contendo carbonato e sulfeto foi bombeada através do leito fixo de RTA na vazão volumétrica de 4,2 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando sistema conforme a Figura 2. Uma amostra da entrada, e da solução de saída, foi coletada a cada 20 minutos para análise de S<sup>2-</sup> conforme descrito em 4.1.

**Figura 2 – Sistema para remover sulfeto da água**



- ① - solução com carbonato e sulfeto, ② - bomba peristáltica,  
③ - leito fixo com a RTI, ④ - solução tratada

**Fonte: autoria própria (2023)**

Nota-se na Figura 2 que a solução contendo carbonato e sulfeto foi mantida em uma seringa (volume de 500 mL), que à medida que ela foi consumida, o volume da seringa reduziu, de forma a não formar *head space*. Se a solução de entrada ficar em contato com a atmosfera, perde-se  $H_2S$  e  $CO_2$  para o ambiente com o passar do tempo. E as amostras coletadas (a cada 20 minutos) da solução tratada foram armazenadas em recipiente de 2,5 mL completamente cheio (sem *head space*) e com tampa de modo a não ter perda de  $H_2S$  para a atmosfera.

Após análise de  $S^{2-}$  (conforme 4.1), utilizou-se os dados da concentração de  $S^{2-}$  em função do tempo, e modelou-se a cinética de remoção de sulfeto da solução, utilizando-se o modelo proposto por Thomas (Equação 4) (YOON; NELSON, 1984).

$$C_t = \frac{C_0}{1 + \exp(K_{TH} \cdot q_{TH} \cdot (w/F) - K_{TH} \cdot C_0 \cdot t)} \quad (4)$$

Onde:  $C_t$  e  $C_0$  – concentrações de  $S^{2-}$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) em função do tempo e na entrada respectivamente,  $K_{TH}$  – constante de Thomas ( $L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$ ),  $q_{TH}$  – adsorção específica ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $w$  – massa de Purolite® A400 (g) e  $F$  – vazão volumétrica de alimentação de solução ( $L \cdot h^{-1}$ ).

Utilizou-se o MS Excel® e a função solver para minimizar a raiz quadrada do erro quadrático médio, entre os dados experimentais e a equação de Thomas, e calculou-se o coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

A cinética de remoção de  $S^{2-}$  da solução foi utilizada para dimensionar um sistema de tratamento da água em escala ampliada.

#### 4.4.2 Considerando NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup> como solvente

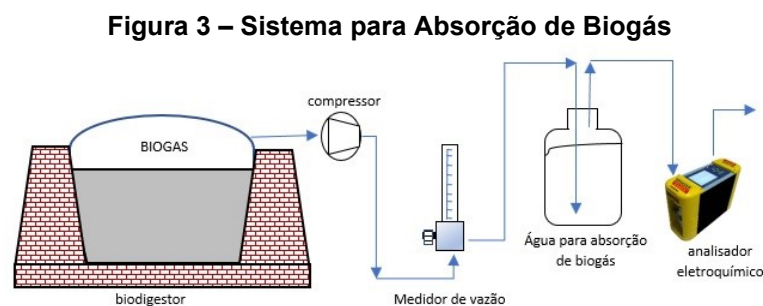
Repetiu-se o experimento conforme descrito em 4.4.1, porém elaborou-se uma solução sintética contendo S<sup>2-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> proveniente da absorção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> do biogás, até a saturação de solução alcalina de NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>. Como a etapa de absorção é uma etapa mais lenta que a etapa de reação química, considerou que o H<sub>2</sub>S e o CO<sub>2</sub> absorvidos, reagiam imediatamente com o NaOH da solução de acordo com a estequiometria da reação. Após a neutralização, continuou absorvente segundo a Lei de Henry até atingir o equilíbrio termodinâmico (utilizou-se as constantes de Henry utilizadas em 4.4.1).

Por fim, determinou-se que as concentrações de S<sup>2-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> são de 160 mgL<sup>-1</sup> e 4.500 mgL<sup>-1</sup> para reproduzir em laboratório a solução proveniente de absorção de biogás em solução contendo NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>.

Determinou-se novamente a cinética da adsorção de S<sup>2-</sup> conforme descrito em 4.4.1, e os resultados foram utilizados para dimensionar o tratamento de uma solução NaOH após absorção de biogás em escala ampliada.

#### 4.5 Absorção de H<sub>2</sub>S em água ultra pura ou solução alcalina

Preparou-se solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> utilizando água ultra pura e NaOH (Synth), e também se utilizou somente água UP para absorção de biogás. A absorção foi executada em um sistema representado na Figura 3.



**Fonte: autoria própria (2023)**

Biogás proveniente de um biodigestor (25<sup>o</sup>14'57,3"S 54<sup>o</sup>01'29,1"W) para tratamento de dejetos de suínos, foi bombeado utilizando um compressor de diafragma, e a vazão ajustada para 1,0 L.min<sup>-1</sup> em medidor de vazão (rotâmetro), e

em seguida borbulhada em recipiente contendo 7,0 L de solução (água UP, ou NaOH 1,0 molL<sup>-1</sup>), e a concentração de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi monitorada utilizando analisador eletroquímico de biogás (Engezer, modelo GAS 32000 L).

Após a saturação da solução, esta foi submetida a tratamento com RTA para remoção do sulfeto e reutilizada para verificar a eficácia do tratamento, sendo as condições operacionais determinadas a partir da análise de S<sup>2-</sup> na solução absorvente e utilizando parâmetros cinéticos da equação de Thomas (Calculados em 4.4.1 e 4.4.2). Monitorou-se também o pH das soluções antes e após a absorção, e quantificou-se a concentração de sulfeto na solução após a absorção conforme descrito em 4.1.

#### **4.6 Tratamento da solução após absorção, utilizando RTA**

Após a absorção executada no item 4.5 (utilizando água ultra pura e solução NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>), efetuou-se tratamento da solução resultante com RTA. Dimensionou-se o sistema com RTA em leito fixo (vazão de trabalho, massa de resina no leito), conhecendo os parâmetros cinéticos obtidos em 4.4.1 (água ultrapura) e 4.4.2 (solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>), e considerando-se a concentração de sulfeto na solução obtida na execução do item 4.5. Com a equação de Thomas (Equação 4), simulou-se condições de trabalho onde a concentração de S<sup>2-</sup> na solução tratada será menor que 0,5 mg L<sup>-1</sup>.

Após obter a solução de água tratada pela RTA, tanto para a solução proveniente da água ultrapura, como para a solução alcalina, verificou-se a concentração de S<sup>2-</sup> (método do item 4.1) e mediu-se o pH após o tratamento.

Repetiu-se o experimento de absorção (item 4.5) seguido de adsorção da solução em RTA (item 4.6) por três vezes consecutivas, com o objetivo de verificar a estabilidade do processo.

Após cada ciclo de tratamento, as RTA utilizadas foram regeneradas com solução de NaOH 6% (m/v) em uma razão de 2,0 g de solução para cada 1,0 g de RTA no leito (seguindo fixa técnica da resina A400).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Executando-se os procedimentos experimentais conforme previsto no item 4 (Materiais e Métodos), obteve-se os resultados descritos e discutidos a seguir.

### 5.1 Adsorção específica de sulfeto em RTA

Após a execução dos experimentos descritos em 4.2, obteve-se os dados de adsorção específica da RTA A400 (Purolite®) para diversas massas de RTA, que foram calculadas de acordo com a Equação 3 e estão na Tabela 2.

**Tabela 2 - Resultados de adsorção específica de S<sup>2-</sup> em A400**

massa A400 (g)	S <sup>2-</sup> inicial (mg L <sup>-1</sup> )	S <sup>2-</sup> equilíbrio (mg L <sup>-1</sup> )	Volume (m L <sup>-1</sup> )	q <sub>E</sub> <sup>*</sup> (mg g <sup>-1</sup> )
0,1152	95,5±0,3	87,5±0,4 <sup>a</sup>	137,9±0,1	9,58±0,85 <sup>c</sup>
0,2031	95,5±0,3	82,1±0,4 <sup>b</sup>	135,6±0,1	8,96±0,51 <sup>c</sup>
0,3104	95,5±0,3	67,0±0,4 <sup>c</sup>	137,7±0,1	12,66±0,31 <sup>b</sup>
0,4003	95,5±0,3	52,6±0,3 <sup>d</sup>	141,2±0,1	15,13±0,23 <sup>a</sup>
0,5008	95,5±0,3	45,3±0,4 <sup>e</sup>	136,1±0,1	13,67±0,19 <sup>b</sup>

\*Calculado pela Equação 3, n=3, M ± EP, teste de Tuckey (p<0,05) nas colunas

**Fonte: autoria própria (2023)**

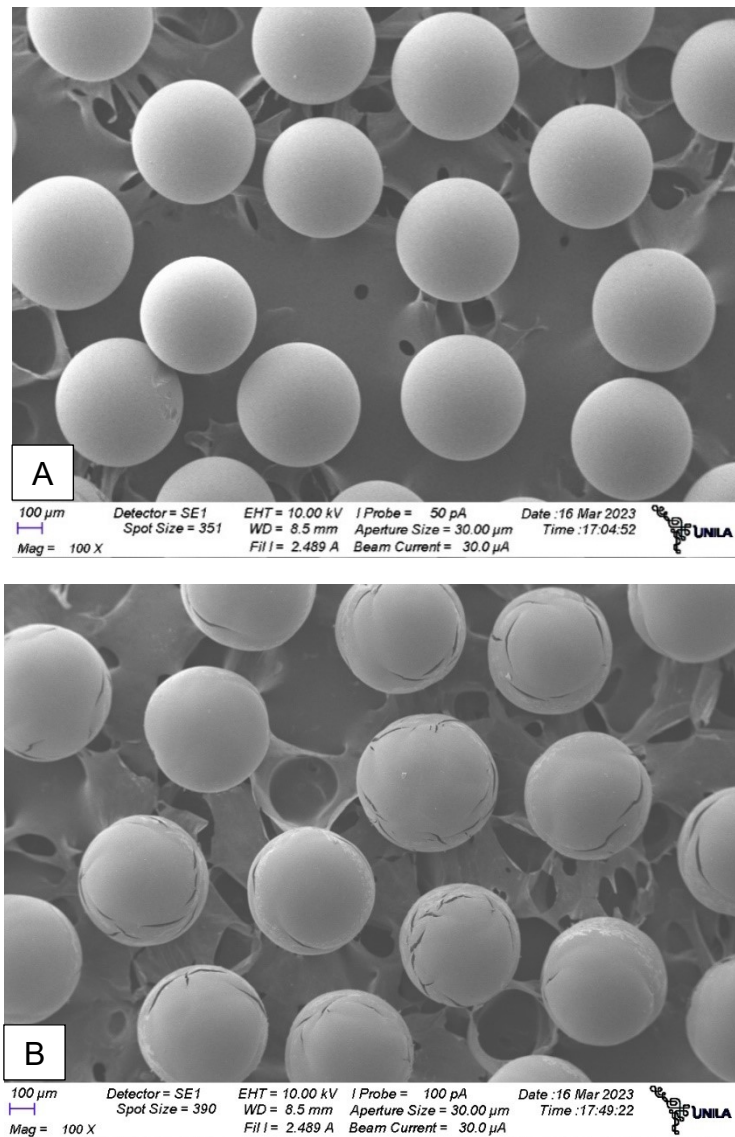
À medida que se aumentou a massa da RTA a concentração de S<sup>2-</sup> (mg L<sup>-1</sup>) em equilíbrio foi diminuindo (p<0,05), mostrando que o aumento da massa da RTA A400 favorece a retirada de sulfeto. Porém a adsorção específica (q<sub>E</sub>) também apresentou tendência de aumento com o aumento da massa de A400 e consequente redução da concentração de S<sup>2-</sup> em equilíbrio, indicando que o processo de adsorção de S<sup>2-</sup> da solução aquosa não segue os tradicionais modelos de Freundlich ou Langmuir (LARGITTE; PASQUIER, 2016). Porém o resultado esperado foi alcançado, que é a remoção de S<sup>2-</sup> de solução aquosa pela resina A400.

Em estudos anteriores, pesquisadores também foram bem-sucedido em retirar sulfeto de efluente aquoso (95% de remoção), que era proveniente da indústria petroquímica. Também foi utilizada resina de troca aniônica alcalina no referido estudo (ABD RAHIM; LI TEO, 2018).

## 5.2 Análise da interação RTA com S<sup>2-</sup>

Executou-se o procedimento descrito no item 4.3, obtendo-se as Fotos 2A e 2B por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Foto 2 - MEV da resina de troca aniônica A400 – A) antes do uso e B) Após adsorção de sulfeto



Fonte: Autoria própria (2023)

Comparando as imagens, observa-se na Foto 2A que a resina possui pouca porosidade e tem um diâmetro médio de 300  $\mu\text{m}$ , que coincide com os valores da ficha técnica do fabricante (Purolite®).

Após a adsorção do enxofre, onde espera-se que a resina tenha trocado grupos hidroxilas (OH<sup>-</sup>) por um grupo HS<sup>-</sup> (porcentagem predominante em solução de



sulfeto de sódio que possui pH de aproximadamente 9,0), e verifica-se um aparecimento de rachaduras que podem ter surgido devido ao grupo funcional HS<sup>-</sup> ser aproximadamente 40% maior que o grupo OH<sup>-</sup>, que está ligado no grupo funcional de resina que faz a troca de ânions.

Do procedimento executado em 4.3 também se obteve os gráficos obtidos por espectroscopia de raio X (EDS), sendo possível obter uma resposta qualitativa, indicando os elementos químicos que estão na amostra (Gráficos 2A, 2B e 2C), e uma análise quantitativa aproximada da porcentagem em massa de cada elemento químico detectado pelo ensaio (Tabela 3).

**Tabela 3 – Resultados qualitativos e quantitativos aproximados da análise por EDS das resinas de troca iônica na interação com sulfeto**

Elementos (% m/m)	RTA condicionada após enxague	RTA em equilíbrio com S <sup>2-</sup> (antes enxague)	RTA em equilíbrio com S <sup>2-</sup> (após enxague)
C	80,4	66,4	80,5
O	14,6	19,7	12,9
Pd	2,9	2,3	3,3
Cl	2,1	3,4	2,2
S	0,0	1,6	1,1
Na	0,0	6,5	0,0

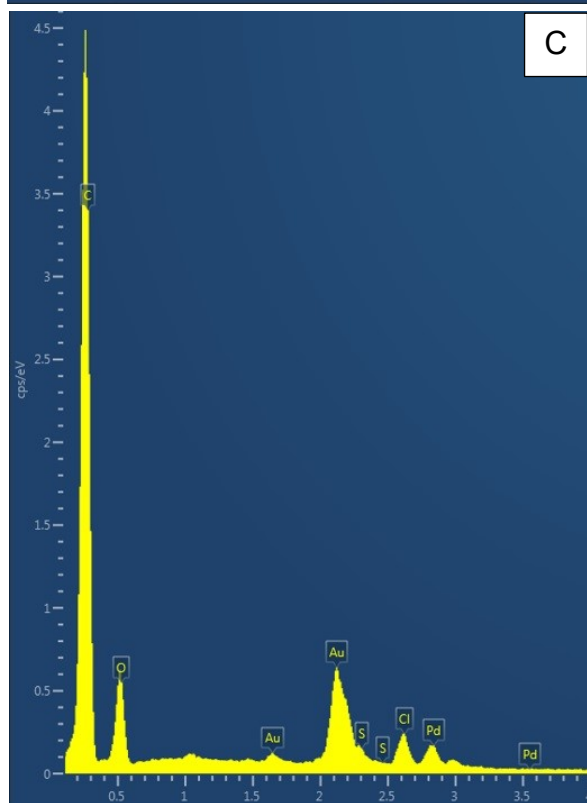
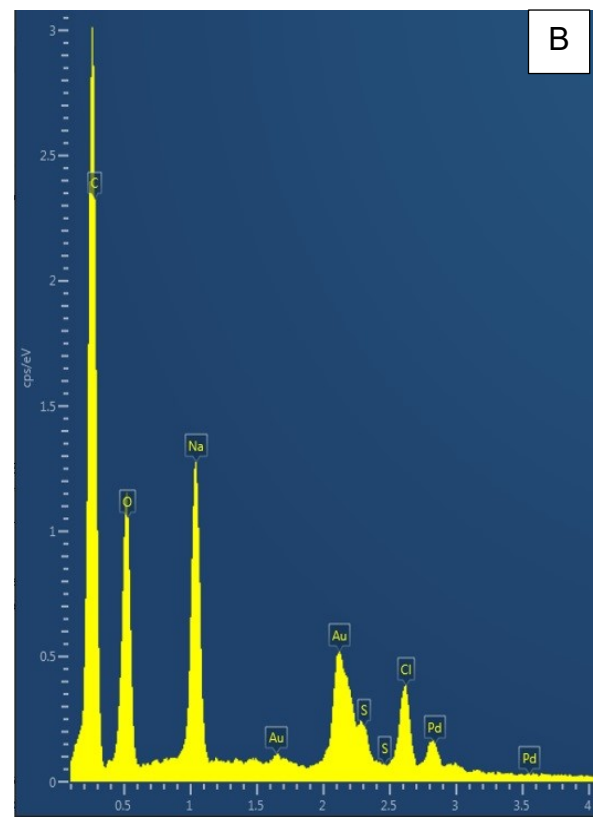
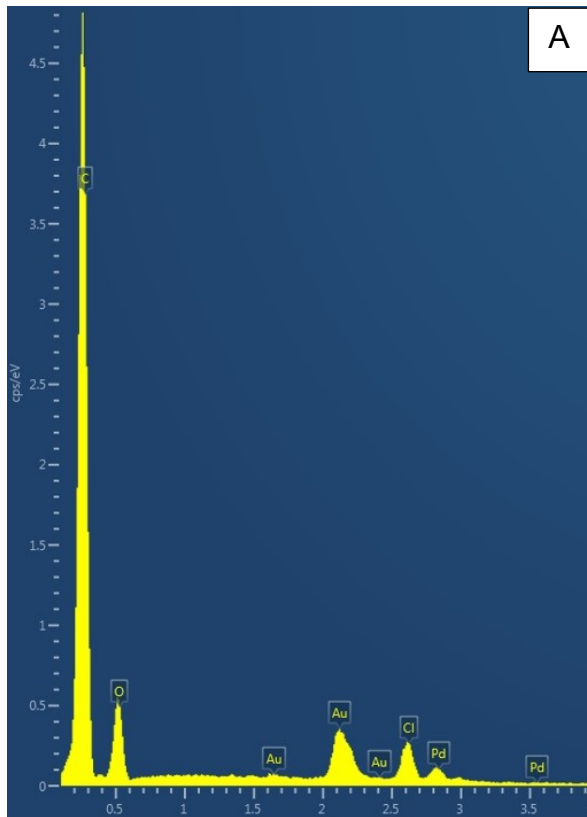
Fonte: Autoria própria (2023)

Nos resultados da Tabela 3, nota-se na RTA condicionada e enxaguada a grande presença de carbono, que se justifica pela resina ser composta por poliestireno e divinilbenzeno, que são dois hidrocarbonetos. Esperava-se a detecção de nitrogênio, devido ao grupo funcional da resina ser quaternário de amônia, levantando-se a dúvida sobre o grupo funcional da resina que efetua a troca de ânions. A presença de cloro, indica que no condicionamento com NaOH, o cloreto presente na RTA não foi totalmente substituído por OH<sup>-</sup>.

Quando se observa os átomos e as respectivas proporções para RTA em equilíbrio com S<sup>2-</sup> antes do enxague (Tabela 3), verifica-se o surgimento do átomo de enxofre proveniente da solução de sulfeto de sódio e a existência de átomos de sódio. Para a RTA em equilíbrio com S<sup>2-</sup> (após enxague), verifica-se o desaparecimento dos átomos de sódio e a redução da quantidade de sulfeto, indicando que o enxague retirou o material que não estava adsorvido na superfície da RTA.

A presença de oxigênio (Tabela 3), deve-se à presença de água na RTA, pois a resina utilizada está na forma hidratada.

**Gráfico 4 - Gráficos de Espectrometria de raio X de resina de troca aniônica A400 condicionada e em equilíbrio com solução de sulfeto**



**A** – Resina de troca aniônica condicionada com NaOH e após enxague.

**B** – Resina de troca aniônica após equilíbrio com solução de sulfeto (antes do enxague).

**C** – Resina de troca aniônica a após equilíbrio com solução de sulfeto (após enxague).

Fonte: Autoria própria (2023)

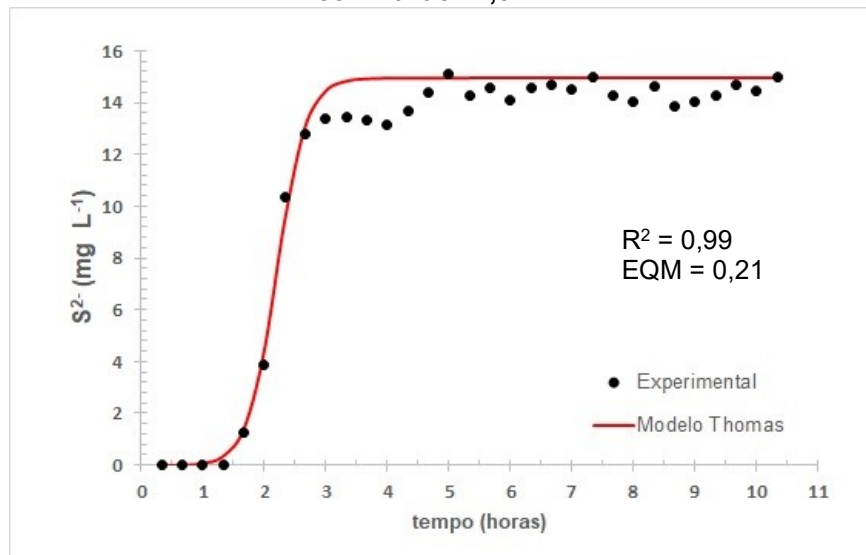
O Gráfico 4 complementa a Tabela 3, ilustrando as análises de EDS, mostrando a detecção dos átomos de cada elemento e o sinal normalizado detectado (eixo do y) em função da energia aplicada em keV (eixo do X).

Os resultados obtidos por EDS complementam os resultados analíticos obtidos em 5.1, onde foi possível determinar a redução de sulfeto de solução aquosa, e após esta análise comprovou-se que o sulfeto está aderido à superfície da RTA, enquanto o sódio não está aderido (desapareceu após lavagem da RTA com água ultra pura – Fotografia 2C).

### 5.3 Cinética de remoção de sulfeto preparado em solução sintética, simulando absorção de biogás em água ultra pura

Após a execução do procedimento descrito em 4.4.1 se obteve a equação cinética da adsorção de  $S^{2-}$  em RTA, utilizando-se solução sintética que visa simular a absorção de biogás em solução de água ultra pura. No Gráfico 5, temos os resultados da concentração de  $S^{2-}$  na saída do leito, e o resultado do ajuste do modelo à equação de Thomas.

**Gráfico 5 – Cinética de adsorção (curva de ruptura) de  $S^{2-}$  em solução  $15 \text{ mg L}^{-1}$  em  $15 \text{ g}$  de RTA com vazão  $12,5 \text{ mL min}^{-1}$**



Fonte: Autoria própria (2023)

Observa-se no Gráfico 5 que a concentração de sulfeto na saída do leito fixo é pequena para um tempo inferior a 1,5 horas de experimento, aumentando

rapidamente a partir deste tempo, e atingindo praticamente a saturação (concentração de  $S^{2-}$  na saída igual à concentração na entrada) em 3,5 horas de experimento.

Os dados ajustaram-se ao modelo de Thomas com um  $R^2$  igual à 0,99 e com um pequeno erro quadrático médio (EQM) que foi de  $0,21 \text{ mg L}^{-1}$ , indicando uma boa correlação dos dados experimentais com o modelo de Thomas.

Os parâmetros da equação de Thomas (Equação 4), obtidos do ajuste do modelo foram:  $K_{Th} = 0,282 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $q_{Th} = 1,65 \text{ mg g}^{-1}$ . Portanto estima-se a RTA utilizada após a saturação reteve  $1,65 \text{ mg}$  de  $S^{2-}$  por  $\text{g}$  da RTA. Ziglioli et al (2021) efetuaram a adsorção de sulfeto de uma corrente de biogás em fase gasosa e obtiveram um  $q_{Th}$  de aproximadamente  $1,0 \text{ mg g}^{-1}$  de adsorvente, indicando incremento na possibilidade de remoção de  $H_2S$  do biogás.

A equação cinética foi utilizada para dimensionar um leito para tratamento de solução de água ultra pura que foi saturada com biogás.

#### **5.4 Cinética de remoção de sulfeto preparado em solução sintética, simulando absorção de biogás em solução alcalina.**

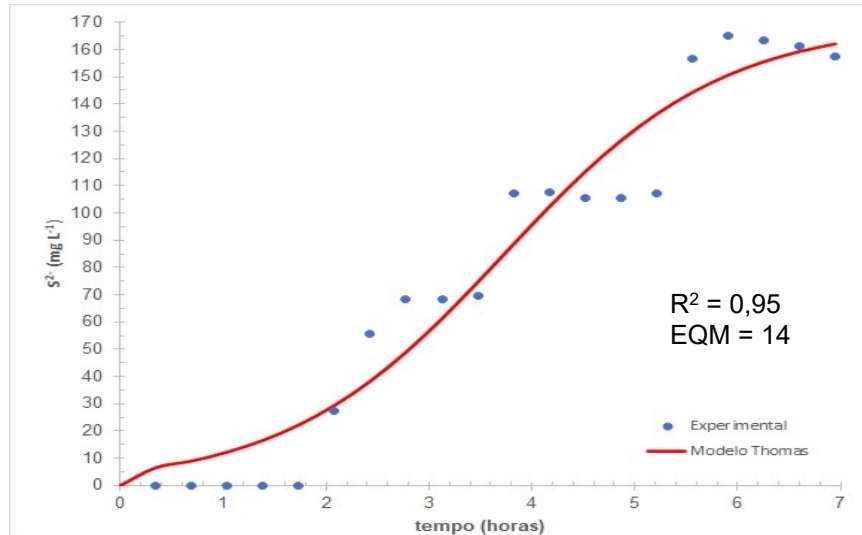
No Gráfico 4, temos os resultados da concentração de  $S^{2-}$  na saída do leito, e o resultado do ajuste do modelo à equação de Thomas. Em 1,8 horas, os dados experimentais apresentaram resultados de concentração de  $S^{2-}$  menor que o limite de detecção do método de análise ( $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ ), e após 7,0 horas de experimento ocorreu a saturação do leito fixo contendo RTA. Observa-se uma boa concordância dos dados experimentais ao modelo cinético proposto, com  $R^2$  de 0,95 e um erro quadrático médio de  $14 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os parâmetros da equação de Thomas (Equação 4), obtidos do ajuste do modelo foram:  $K_{Th} = 5,57 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $q_{Th} = 6,09 \text{ mg g}^{-1}$ . Portanto estima-se a RTA utilizada após a saturação reteve  $6,09 \text{ mg}$  de  $S^{2-}$  por  $\text{g}$  da RTA. Autores efetuaram a adsorção de sulfeto de uma corrente de biogás em fase gasosa e obtiveram um  $q_{Th}$  de aproximadamente  $1,0 \text{ mg g}^{-1}$  de adsorvente, indicando incremento na possibilidade de remoção de  $H_2S$  do biogás (ZIGLIOLI et al., 2021).

Existe um esforço na comunidade científica para aproveitar resíduos da agricultura para produzir adsorvente, e podemos citar o trabalhos utilizando carvão ativado produzi à partir do caule do milho, cuja adsorção de  $H_2S$  do biogás foi de  $0,25 \text{ mg g}^{-1}$  (SURRA et al., 2019). Observa-se que a adsorção pode ser aumentada,

aumentando-se a pressão do biogás, que sempre requer um consumo de energia nesta etapa, além do problema de corrosão dos equipamentos.

**Gráfico 6 – Cinética de adsorção (curva de ruptura) de  $S^{2-}$  em solução  $160 \text{ mg L}^{-1}$  em 15 g de RTA com vazão  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$**



Fonte: Autoria própria (2023)

A equação cinética foi utilizada para dimensionar um leito para tratamento de solução de água alcalina ( $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) que foi saturada com biogás.

### 5.5 Absorção de biogás seguido de tratamento da solução com RTA

Utilizou-se uma coluna de maior volume (250 mL), que foi projetada à partir da equação cinética obtida em 5.4, e bomba peristáltica de maior capacidade (Watson-Marlow, série 300). Os resultados de análise de sulfeto após cada ciclo de absorção estão na Tabela 4, sendo a concentração do primeiro ciclo de absorção (tanto em solução de  $\text{NaOH}$ , como em água ultra pura), utilizado para dimensionar o tratamento da solução com RTA para os demais ciclos de absorção.

**Tabela 4 – Concentração de  $S^{2-}$  nas soluções de água ultra pura e solução de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após a absorção**

Ciclo de Absorção	Sulfeto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	
	Solução $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	Solução de água ultrapura
1	$48,2 \pm 1,1$	$6,8 \pm 0,2$
2	$41,4 \pm 0,9$	$6,3 \pm 0,2$
3	$45,3 \pm 0,9$	$6,1 \pm 0,2$

$n = 3$ ,  $M \pm EP$ , Fonte: Autoria própria (2023)

Com os dados  $C_0 = 48,2 \text{ mg L}^{-1}$  de Sulfeto, e com as constantes de modelo de Thomas (Equação 4)  $K_{Th} = 5,57 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $q_0 = 6,09 \text{ mg g}^{-1}$ , calculou-se que um Leito com 300 g de RTA, trabalhando com vazão de  $1,2 \text{ L h}^{-1}$  irá processar 7,0 Litros de Solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  proveniente da absorção do biogás, e após 6,0 horas a solução estará tratada e com concentração de sulfeto abaixo do limite de detecção. Sendo o experimento executado, e o resultado confirmado após análise do  $S^{2-}$  (executada conforme item 4.1), e a solução seguiu para o próximo ciclo de absorção. O pH antes da absorção de biogás, após a absorção de biogás e após o tratamento da solução com RTA foram monitorados (Tabela 5).

Também, utilizando-se os dados  $C_0 = 6,8 \text{ mg L}^{-1}$  de Sulfeto, e com as constantes do modelo de Thomas (Equação 4)  $K_{Th} = 0,282 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $q_0 = 1,65 \text{ mg g}^{-1}$ , calculou-se que um Leito com 120 g de RTA, trabalhando com vazão de  $6 \text{ L h}^{-1}$  irá processar 7,0 Litros de Solução de água ultra pura proveniente da absorção do biogás, e após 1h10min a solução estará tratada e com concentração de sulfeto abaixo do limite de detecção. Sendo o experimento executado, e o resultado confirmado após análise do  $S^{2-}$  (executada conforme item 4.1), e a solução seguiu para o próximo ciclo de absorção. O pH antes da absorção de biogás, após a absorção de biogás e após o tratamento da solução com RTA foram monitorados (Tabela 5).

Após cada ciclo de tratamento, as colunas de absorção com RTA foram enxaguadas com água ultra pura, com uma massa de água igual à massa de RTA no leito, e em seguida foram regeneradas com solução de NaOH 6% (m/v), utilizando-se uma massa de regenerante igual ao dobro da massa de RTA contida no leito, e após a regeneração efetuou-se o enxague com água ultra pura até o pH final da água de enxague ser menor que 8,5 (monitorado com fenolftaleína).

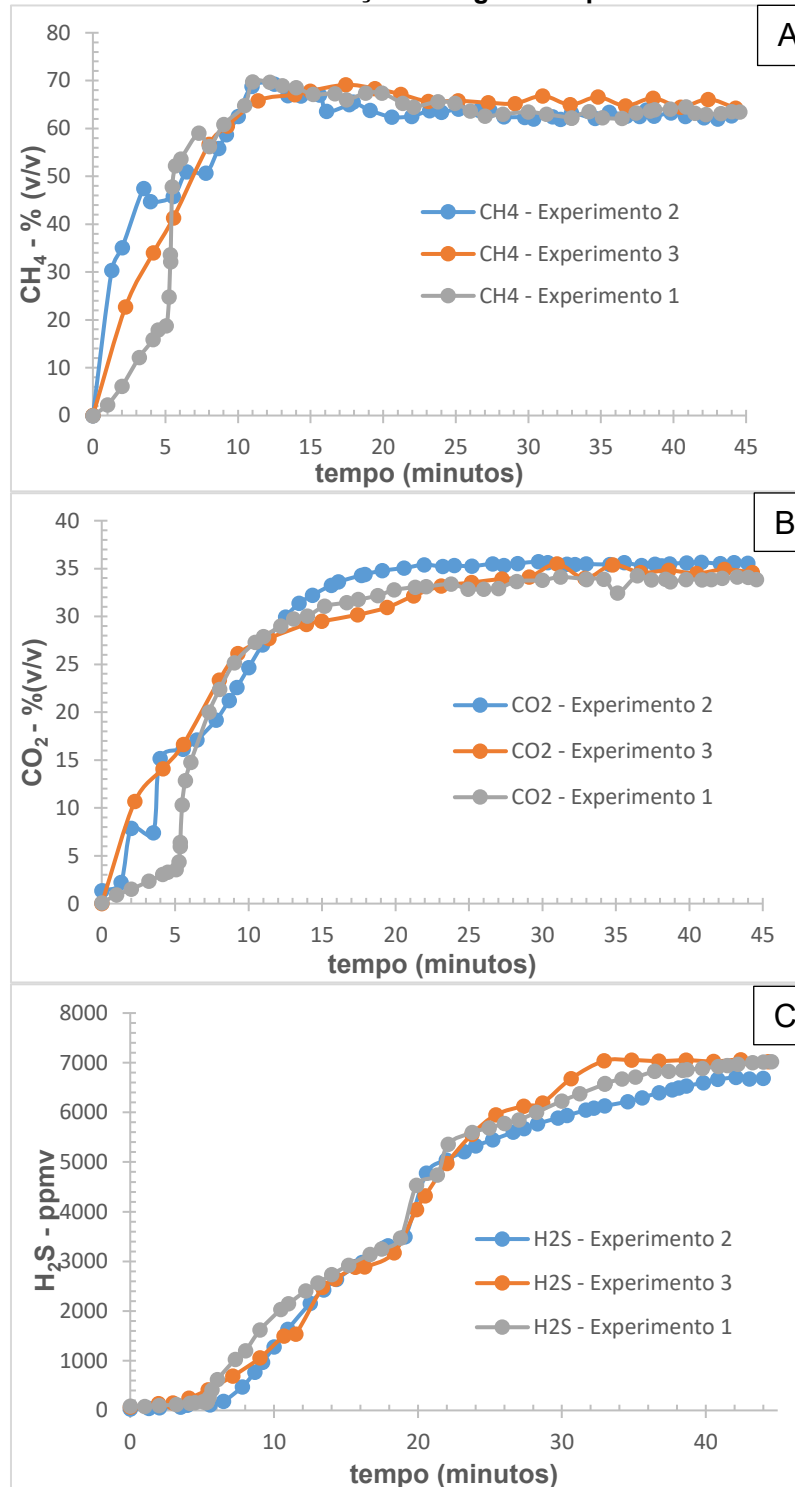
**Tabela 5 – pH das soluções de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e água ultra pura após cada etapa do tratamento**

Etapa	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Ultra pura	NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	Ultra pura	NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	Ultra pura	NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
Antes Absorção	$7,2 \pm 0,1$	$12,1 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,1$	$11,7 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$11,7 \pm 0,1$
Após Absorção	$4,4 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$
Após RTA	$7,9 \pm 0,1$	$11,7 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$11,7 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,1$

**n =3, M  $\pm$  EP, Fonte: Autoria própria (2023)**

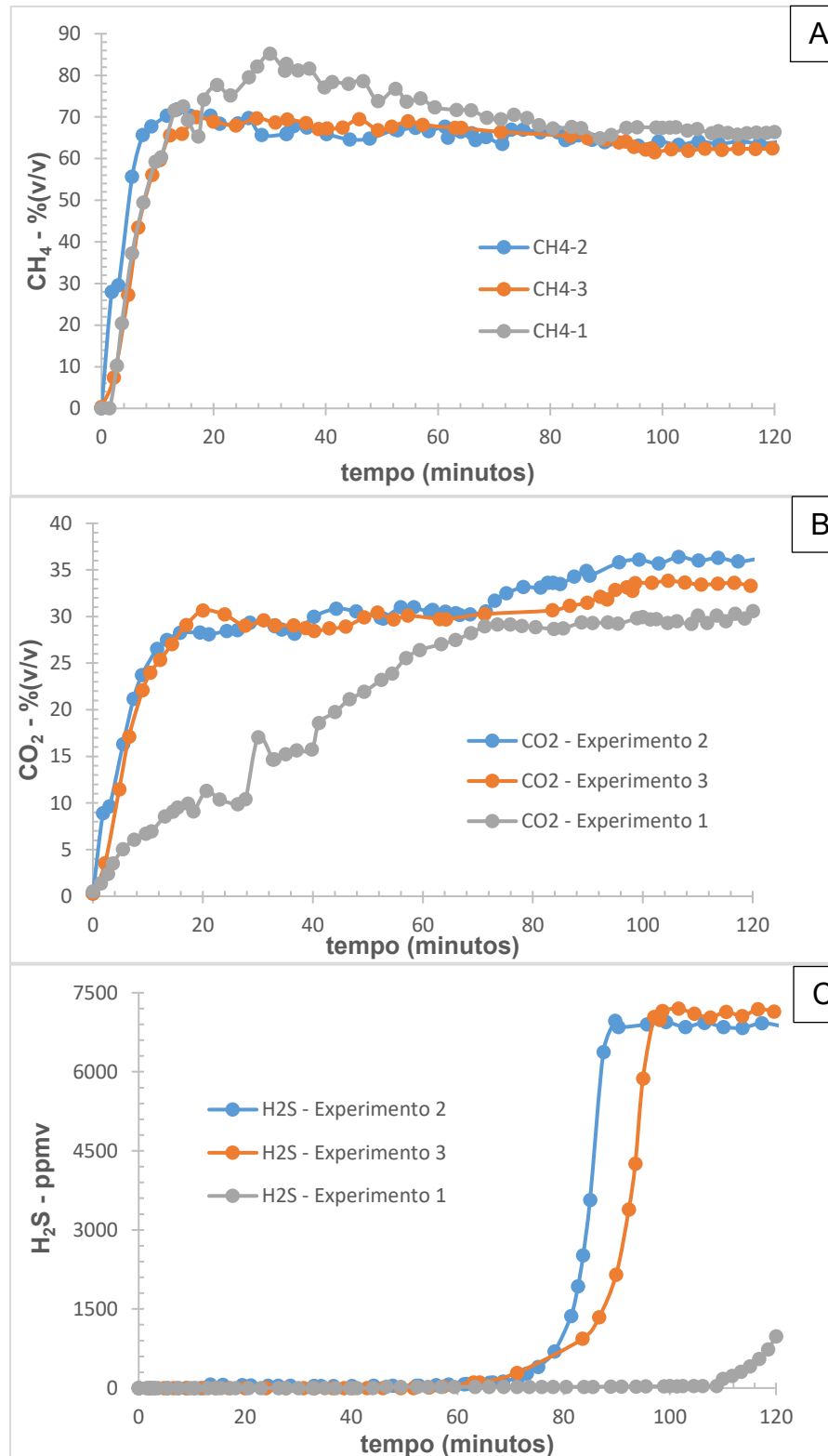
Também foi monitorada as concentrações de  $\text{CH}_4$  % (v/v),  $\text{CO}_2$  % (v/v) e  $\text{H}_2\text{S}$  ppmv que deixava a solução absorvente (água ultra pura e solução de  $\text{NaOH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ), conforme pode ser observado nos Gráficos 7 e 8.

**Gráfico 7– Concentrações de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás tratado na vazão de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$  após absorção em água ultrapura.**



Fonte: Autoria própria (2023)

**Gráfico 8– Concentrações de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S no biogás tratado na vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup> após absorção em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.**



Fonte: Autoria própria (2023)



Trabalhando-se com água ultra pura para dessulfurização de biogás, seguido de tratamento da água com RTA e sua reutilização da água em circuito fechado, observou-se os seguintes pontos:

- pH: A água ultra pura possui pH perto da neutralidade, e após absorver  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás ela torna-se ácida apresentando pH entre 4,4 e 4,5 (Tabela 5), após o tratamento com RTA a água tem seu pH restabelecido, ficando entre 7,8 e 7,9. Possivelmente os íons sulfeto e carbonato foram substituídos por hidroxila, fazendo com que o pH suba novamente.

- Sulfeto dissolvido: Esperava-se uma concentração de aproximadamente  $16 \text{ mg L}^{-1}$  de sulfeto na água após a saturação (Lei de Henry), e obteve-se valores na faixa de 6,1 a  $6,8 \text{ mg L}^{-1}$ . Esses valores podem ser explicados pela absorção simultânea de  $\text{CO}_2$  que está em uma concentração bem maior que o  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás, e faz com que o pH da solução caia mais rapidamente, influenciando na solubilidade do  $\text{H}_2\text{S}$ . Após tratamento da solução saturada com RTA, a análise de sulfeto conforme descrito no item 4,1, apresentou valores inferiores à  $0,8 \text{ mg L}^{-1}$  (limite de detecção do método), mostrando que o sulfeto foi removido da solução aquosa saturada com biogás.

- Dessulfurização do biogás: Observa-se no Gráfico 5C que a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  começa a aumentar a partir de 6 minutos, e estabilizando-se em aproximadamente  $7000 \text{ mg L}^{-1}$  após 45 minutos. E nos três ciclos de absorção, o comportamento foi similar, indicando que a água ultrapura saturada recuperou seu poder de absorção de  $\text{H}_2\text{S}$  após o tratamento com RTA. E que também os 120 g de RTA foi regenerada satisfatoriamente com solução de NaOH 6% (m/v).

- Concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , observa-se que para os dois compostos, as concentrações são similares ao longo do tempo para os três experimentos, reforçando a eficiência de tratamento da água após a absorção pela RTA. Ainda deve-se considerar que a absorção foi um trabalho de campo, em um biodigestor tratando dejetos de suínos, e cada experimento foi realizado em um dia diferente.

Trabalhando-se com água solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para dessulfurização de biogás, seguido de tratamento da água com RTA e sua reutilização da água em circuito fechado, observa-se os seguintes pontos:

- pH: A solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  apresentou pH de 12,1, porém deve-se lembrar que rigorosamente o pH é calculado em função da atividade de  $\text{H}^+$  em solução e não da concentração de  $\text{H}^+$ , e que os medidores de pH de laboratório possuem

medidas mais confiáveis na faixa de pH entre 2,0 a 12,0, sendo calibrado com soluções tampão pH 4,0, 7,0 e 10,0. Após a absorção a solução apresentou pH entre 7,7 e 7,8 possivelmente formando uma solução tampão com pH perto do primeiro  $pK_a$  dos ácidos carbônicos e sulfeto de hidrogênio. Após o tratamento com RTA a solução saturada com biogás retorna ao pH perto do inicial, evidenciando que o sulfeto e carbonato dissolvido na solução são substituídos por hidroxila ligados à RTA. Sendo evidência da regeneração da solução.

- Sulfeto dissolvido: Esperava-se uma concentração de sulfeto dissolvido na solução de NaOH de aproximadamente  $160 \text{ mg L}^{-1}$  após a reação de neutralização do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  com o NaOH e solubilização dos gases seguindo a Lei de Henry. Porém a concentração de  $\text{S}^{2-}$  na solução saturada na faixa de  $41 \text{ mg L}^{-1}$  a  $48 \text{ mg L}^{-1}$ . Novamente explica-se essa diferença pela grande presença de  $\text{CO}_2$  no biogás, que é absorvido em maior quantidade e reduz o pH da solução, influenciando na solubilidade do  $\text{H}_2\text{S}$ . Após o tratamento com RTA, a concentração de sulfeto na solução ficou menor que  $0,8 \text{ mg L}^{-1}$  (limite de detecção do método do item 4.1).

- Dessulfurização do biogás: Observam-se no Gráfico 5C, que no primeiro ensaio (solução de primeiro uso), conseguiu-se produzir biogás sem  $\text{H}_2\text{S}$  por 110 minutos, os registros interromperam em 120 minutos, porém o experimento foi conduzido até a saturação da solução. No Gráfico 5C também é possível observar que o segundo e terceiro ensaio foram semelhantes, produzindo biogás isento de  $\text{H}_2\text{S}$  nos primeiros 70 minutos, e a solução tornando-se saturada a partir do centésimo minuto. Apesar da solução regenerada não ter mantido o mesmo desempenho de Dessulfurização do primeiro ciclo, o sistema repetiu o desempenho no segundo e terceiro ciclo. Possivelmente a regeneração removeu todo o sulfeto da solução saturada, porém permaneceu carbonato que influenciou na absorção.

- Concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , no Gráfico 6A se observa uma concentração mais elevada de  $\text{CH}_4$  mais elevada no primeiro experimento (solução de NaOH de primeiro uso), chegando perto de 90% em 30 minutos de trabalho, mostrando que o primeiro ciclo produziu biogás mais rico em  $\text{CH}_4$ , os experimentos 2 e 3 apresentaram desempenhos semelhantes na concentração de  $\text{CH}_4$  no biogás tratado. Com relação ao  $\text{CO}_2$  (Gráfico 6B) verifica-se que no primeiro experimento a concentração de  $\text{CO}_2$  no biogás subiu lentamente e estabilizou-se após 70 minutos, já nos experimentos 2 e 3 a concentração de  $\text{CO}_2$  no biogás tratado subiu rapidamente, estabilizando-se em

20 minutos de experimento. Sendo um indicativo da presença de carbonato na solução tratada, que reduz a eficiência de absorção de  $\text{CO}_2$  a partir do segundo ciclo.

Pode-se ver pelos experimentos com água ultra pura, como dos experimentos com solução de NaOH, que é possível trabalhar com a água em circuito fechado, após o tratamento com RTA e remover continuamente  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás. Porém gerou-se 2,0 g de efluente alcalino contendo sulfeto e carbonato, para cada 1,0 g de RTA que foi utilizada no processo de tratamento.

Deve-se se salientar que o processo de regeneração ainda pode ser otimizado, a solução alcalina que possui elevada concentração de sulfeto e carbonato pode ser tratada.  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  podem ser precipitados com solução de hidróxido de cálcio, o que possibilita o reuso da solução regenerante (WANG; CHEN, 2019).

## 6 CONCLUSÕES

A resina de troca aniônica A400 (Purolite®) remove íons  $S^{2-}$  de solução aquosa, fato comprovado tanto de forma analítica (quantificação de  $S^{2-}$ ) como por análise morfológica da A400 interagindo com  $S^{2-}$  por espectroscopia de raio X acoplada a microscópio eletrônico de varredura (EDS-MEV).

A cinética de remoção de  $S^{2-}$  de soluções pela A400 confinada em um leito fixo, segue a equação cinética estabelecida por Thomas, podendo ser utilizadas para dimensionar um leito fixo para tratamento de solução aquosa contendo  $S^{2-}$  em diversas condições operacionais.

Pode-se absorver compostos indesejáveis do biogás ( $H_2S$  e  $CO_2$ ) utilizando solução de água ultra pura ou solução alcalina, e tratar a solução com a resina de troca aniônica A400 e reutilizar a água em sistema fechado.

## REFERÊNCIAS

ABD RAHIM, S.; LI TEO, K. Preliminary study of sulphide removal using ion exchange resin. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 10, p. 22080–22084, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.07.072>.

AÇSEADI, T. et al. **BIOGAS HANDBOOK**: University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, DK-6700 Esbjerg, Denmark, 2008. Disponível em: <https://www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf>.

ALEXANDRATOS, S. D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 1, p. 388–398, 7 jan. 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie801242v>.

ANGELIDAKI, I. et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 2, p. 452–466, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>.

ANP. **RESOLUÇÃO Nº 886, DE 29 DE JUNHO DE 2022**. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-886-2022-estabelece-a-especificacao-e-as-regras-para-aprovacao-do-controle-da-qualidade-do-biometano-oriundo-de-aterros-sanitarios-e-de-estacoes-de-tratamento-de-esgoto-destinado-ao-uso-veicular-e-as-instalacoes>. Acesso em: 2 dez. 2022.

APPELS, L. et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755–781, 2008.

ARUTYUNOV, V. et al. Utilization of renewable sources of biogas for small-scale production of liquid fuels. **Catalysis Today**, v. 379, n. 1, p. 23–27, nov. 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586120304430>.

BORGES, F. Q.; BARAÚNA, N. C.; CHOTOE, J. R. Fontes renováveis de energia elétrica e qualidade de vida em comunidades na Ilha do Marajó, Pará. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 33, 27 abr. 2015. Disponível em: <http://revistas.ufpr.br/made/article/view/35447>.

CHAEMCHUEN, S. et al. Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO<sub>2</sub> adsorption to biogas green energy. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9304–9332, 2013.

CLEMENTS-CROOME, D. **Intelligent Buildings**. OXON, UK: ROUTLEDGE, 2019.

DA̧BROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

FERNANDO-FONCILLAS, C. et al. Highly selective recovery of medium chain carboxylates from co-fermented organic wastes using anion exchange with carbon dioxide expanded methanol desorption. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124178, jan. 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420314528>.

FILGUEIRAS, A.; SILVA, T. M. V. . Wind energy in Brazil—present and future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 7, n. 5, p. 439–451, out. 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032103000686> .

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. **Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento**. 3a Edição. São Paulo - Brasil: EDUSP, 2012.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Data - Energy Consumption**. Disponível em: <https://www.iea.org/> . Acesso em: 15 dez. 2021.

KORBERG, A. D.; SKOV, I. R.; MATHIESEN, B. V. The role of biogas and biogas-derived fuels in a 100% renewable energy system in Denmark. **Energy**, v. 199, p. 117426, maio 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544220305338> .

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. do. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**.: EMPRAPA, Brasília - Brasil, 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1108617/fundamentos-da-digestao-anaerobia-purificacao-do-biogas-uso-e-tratamento-do-digestato> .

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006> .

LEITE, A. B.; BERTOLI, S. L.; BARROS, A. A. C. Absorção química de dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 49–57, mar. 2005. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522005000100006&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522005000100006&lng=pt&tlng=pt) .

LINS, L. P.; MITO, J. Y. L.; FERNANDES, D. M. the Average Composition of the Biogas Different Types of Biomass. **IV Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**, p. 5–8, 2015. Disponível em: [http://www.sbera.org.br/4sigera/files/4.28\\_JessicaYukiLimaMito.pdf](http://www.sbera.org.br/4sigera/files/4.28_JessicaYukiLimaMito.pdf) .

MAGALHÃES, E. A. et al. Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO<sub>2</sub> contido no biogás. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 26, n. 1, 31 mar. 2004. Disponível em: <http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/1537> .

NASCIMENTO, R. S. do; ALVES, G. M. Fontes Alternativas E Renováveis De Energia No Brasil: Métodos E Benefícios Ambientais. **Revista Univap**, v. 22, n. 40, p. 274, 2017.

NASIRPOUR, N.; MOHAMMADPOURFARD, M.; ZEINALI HERIS, S. Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 160, p. 264–300, 2020.

OLIVEIRA, L. H. de et al. Prediction of Three Component Gas Adsorption With last and Langmuir. 2015, Florianópolis - SC: COBEQ, 2015. p. 16272–16279.

PASTEN, C.; SANTAMARINA, J. C. Energy and quality of life. **Energy Policy**, v. 49, p. 468–476, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2012.06.051> .

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, maio 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411001085> .

SALIHU, A.; ALAM, M. Z. Upgrading Strategies for Effective Utilization of Biogas. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 5, p. 1512–1520, 2015.

SCARLAT, N. et al. Bioenergy production and use in Italy: Recent developments, perspectives and potential. **Renewable Energy**, v. 57, p. 448–461, set. 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148113000396> .

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

SHARIATI-RAD, M.; IRANDOUST, M.; JALILVAND, F. 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**, v. 13, n. 5, p. 1347–1356, 2016.

SURRA, E. et al. New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H<sub>2</sub>S removal from biogas. **Waste Management**, v. 94, p. 136–145, 2019. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X19303563> .

TALJEGARD, M. et al. Impacts of electric vehicles on the electricity generation portfolio – A Scandinavian-German case study. **Applied Energy**, v. 235, p. 1637–1650, fev. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261918316970> .

ULLAH KHAN, I. et al. Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. **Energy Conversion and Management**, v. 150, p. 277–294, out. 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890417307471> .

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757–767, 2009. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000300019&lng=pt&nrm=iso&tling=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300019&lng=pt&nrm=iso&tling=pt) .

VILARDI, G. et al. Exergy and energy analysis of biogas upgrading by pressure swing adsorption: Dynamic analysis of the process. **Energy Conversion and Management**, v. 226, p. 113482, dez. 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890420310141> .

WANG, Q.; CHEN, J. Recovery of EDTA from soil-washing wastewater with calcium-hydroxide-enhanced sulfide precipitation. **Chemosphere**, v. 237, p. 124286, dez.

2019. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519314973> .

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849–860, 24 jan. 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-009-2246-7> .

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509–516, 1984.

ZIGLIOLI, E. et al. Biogas desulfurization with regenerable polymeric adsorbent for renewable electric energy production. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, n. June, p. 1–7, 2021.