

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

BRUNA MAYER

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS POR ABSORÇÃO QUÍMICA EM
SOLUÇÕES CONTENDO ÍONS DE FERRO PREPARADAS
ELETROQUIMICAMENTE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS
PPGTAMB

MEDIANEIRA
2021

BRUNA MAYER

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS POR ABSORÇÃO QUÍMICA EM
SOLUÇÕES CONTENDO ÍONS DE FERRO PREPARADAS
ELETROQUIMICAMENTE**

**Evaluation of biogas H₂S removal by chemical absorption in electrochemically
prepared iron-containing solutions**

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

Orientador: Eduardo Eyng.

Coorientador: 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.

BRUNA MAYER

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS POR ABSORÇÃO QUÍMICA EM
SOLUÇÕES CONTENDO ÍONS DE FERRO PREPARADAS
ELETROQUIMICAMENTE**

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

Data de aprovação: 02/setembro/2019

Eduardo Eyng
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Laercio Mantovani Frare
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Fabio Orssatto
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Leandro Fleck
Doutorado
Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul

MEDIANEIRA

2021

(A Folha de Aprovação assinada se encontra arquivada na Secretaria do Programa)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por ter me dado saúde e força para enfrentar os desafios e dificuldades e por ter me guiado até aqui.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Eying e ao meu coorientador Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare, pelos ensinamentos, paciência, incentivo e dedicação.

Aos meus pais, Pedro e Jane, e ao meu irmão Matheus, pelo amor e incentivo, e principalmente, pela ajuda que me foi dada durante o desenvolvimento deste trabalho.

A UTFPR pela oportunidade de realização do mestrado.

A todos os professores que, através de seu conhecimento, contribuíram para minha formação profissional.

Aos meus amigos e colegas, com quem pude compartilhar as alegrias e frustrações dessa etapa.

E a todos que de alguma maneira fizeram parte e me incentivaram nesse período de aprendizagem e conhecimento, o meu muito obrigada.

RESUMO

Biogás é o nome dado ao gás gerado na biodigestão anaeróbia da matéria orgânica. Este é constituído principalmente por CH_4 e CO_2 , além de traços de outros componentes, como por exemplo o H_2S . Por apresentar um alto poder calorífico, este tem sido considerado uma fonte potencial para a geração alternativa de energia. No entanto, para seu aproveitamento energético é necessária a remoção do H_2S do biogás, pois este é altamente corrosivo, traz danos à saúde humana e reduz o potencial energético do gás. Existem várias tecnologias para a remoção do H_2S do biogás. Uma das tecnologias que vem se destacando é a absorção química, que apresenta como vantagens, a possibilidade de trabalhar em temperaturas ambientes, a remoção seletiva do H_2S e a alta eficiência. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a remoção do H_2S do biogás aplicando o princípio da absorção química utilizando soluções contendo íons de Ferro (Fe^{3+}). Essas soluções foram produzidas eletroquimicamente com base em planejamentos experimentais que tinham como variáveis independentes o pH e o tempo de eletrólise e, como variável resposta, o tempo de desativação das soluções. Os resultados indicaram um bom desempenho das soluções para a remoção do H_2S quando comparados a água destilada. Foi possível observar que os melhores resultados para o tempo de desativação podem ser encontrados quando utilizados maiores valores de pH nas soluções, dentro da faixa aplicada neste estudo. Além disso, foi possível encontrar um modelo matemático significativo que descreve o tempo de desativação das soluções em função do pH.

Palavras-chave: eletrólise; sulfeto de hidrogênio; purificação do biogás.

ABSTRACT

Biogas is the name given to the gas generated in the anaerobic digestion of organic matter. This consists mainly of CH₄ and CO₂, as well as traces of other components, such as H₂S. Due to its high calorific value, it has been considered a potential source for alternative energy generation. However, for its energy use, it is necessary to remove H₂S from biogas, as it is highly corrosive, damages human health and reduces the energy potential of the gas. There are several technologies for the removal of H₂S from biogas. One of the technologies that has stood out is chemical absorption, which has the advantages of being able to work at ambient temperatures, selective removal of H₂S and high efficiency. The objective of this research was to evaluate the removal of H₂S from biogas by applying the principle of chemical absorption using solutions containing Fe ions. These solutions were produced electrochemically based on experimental designs that had as independent variables pH and electrolysis time and as a variable. response, the time to turn off solutions. The results indicated a good performance of H₂S removal solutions when compared to distilled water. It was observed that the best results for the deactivation time can be found when higher pH values are used in the solutions, within the range applied in this study. Furthermore, it was possible to find a significant mathematical model that describes the solution deactivation time as a function of pH.

Key-words: electrolysis; hydrogen sulfide; biogas purification.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	BIODIGESTÃO ANAERÓBIA	14
2.2	BIOGÁS	15
2.3	SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S)	16
2.4	TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE H₂S	17
2.4.1	Adsorção	18
2.4.2	Tratamento biológico.....	19
2.4.3	Absorção/ Scrubbing	19
2.4.4	Absorção química de H ₂ S utilizando soluções contendo íons de Fe.....	21
2.5	ELETRÓLISE	21
3	OBJETIVOS	23
3.1	OBJETIVO GERAL	23
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	24
4.1.1	Delineamento Composto Central (DCC)	24
4.1.2	Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	25
4.2	PRODUÇÃO, POR ELETRÓLISE, DAS SOLUÇÕES CONTENDO FERRO	25
4.3	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO	26
4.4	PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS EM REGIME SEMI-CONTÍNUO	27
4.5	ENSAIOS DE SALINIDADE	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL (DCC)	30
5.1.1	Avaliação dos efeitos de pH inicial e tempo de eletrólise na remoção de sulfeto de hidrogênio.....	30
5.1.2	Avaliação do efeito da salinidade na remoção de sulfeto de hidrogênio	33
5.2	DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)	33
5.2.1	Avaliação dos efeitos de pH inicial e tempo de eletrólise na remoção de sulfeto de hidrogênio.....	33

5.2.2 Avaliação da variação do pH nas soluções utilizadas e de sua interferência junto ao tempo de eletrólise na concentração de Fe	39
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a energia é um recurso fundamental para o funcionamento e a existência da sociedade moderna, isso porque, praticamente todas as atividades desenvolvidas dependem do uso de energia. Essa demanda em constante expansão torna evidente a necessidade da diversificação da matriz energética e a busca por novas fontes de geração de energia.

Neste contexto, o biogás vem se mostrando como uma atraente fonte alternativa de energia devido ao seu elevado teor de metano (CH_4) e alto poder calorífico, o que o torna potencial para geração de energia elétrica ou térmica (HORIKAWA et al., 2004).

No entanto, para seu aproveitamento energético, é necessário antes realizar a remoção do sulfeto de hidrogênio (H_2S), já que este componente, quando presente no biogás, causa a corrosão de equipamentos, traz danos à saúde humana e ao meio ambiente, além de reduzir o potencial energético do gás.

Existem diversas tecnologias para a remoção do H_2S do biogás. Essas podem utilizar processos químicos, físicos ou biológicos para promover sua remoção, tais como a absorção com solventes químicos, a adsorção física com a utilização de adsorventes sólidos e os biofiltros.

A remoção de H_2S via absorção química utilizando soluções com íons de ferro (Fe^{3+}) vem se destacando por apresentar diversas vantagens, como a possibilidade de trabalhar em temperaturas ambientes e a remoção seletiva do H_2S . Esta técnica gera como produto o enxofre (S) em estado sólido, um material estável que pode ser facilmente descartado de forma ambientalmente correta (FRARE et al., 2009).

Deublein; Steinhauser (2008) afirmam que esta técnica tem como vantagem a alta eficiência, já que permite uma remoção de até 99,9% em gases com altas concentrações de H_2S (de 500 a 30000 $\text{mg H}_2\text{S.Nm}^{-3}$ de biogás).

Geralmente esta técnica é aplicada utilizando o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) como agente quelante para o Fe. Este trabalho propõe a remoção do H_2S via absorção química utilizando soluções contendo íons de Fe produzidas via eletrólise, sem a adição do EDTA.

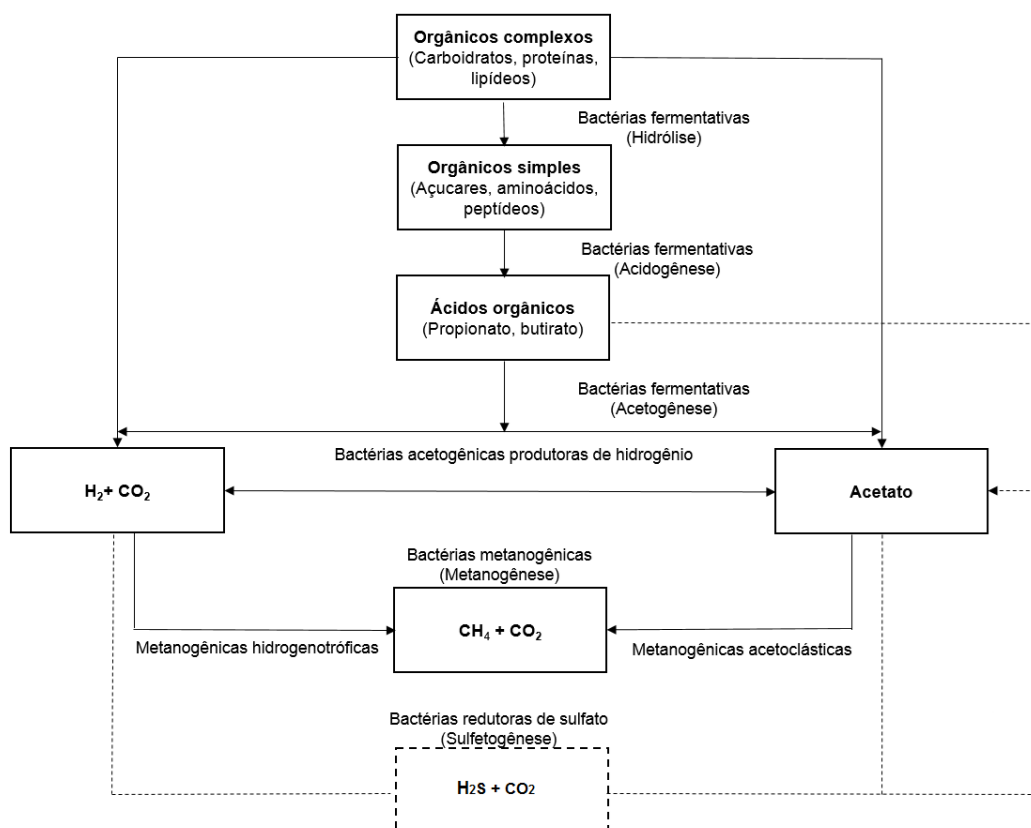
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A biodigestão anaeróbia é um processo bioquímico que envolve a estabilização e degradação da matéria orgânica através da ação de microrganismos (RAPOSO et al., 2011). Esta ocorre na ausência de oxigênio molecular e utiliza como receptores de elétrons o carbono (CO_2), enxofre (SO_2^{2-}), nitrogênio (NO_3), íon férrico e o tetracloreto de carbono (CCl_4), e tem como produtos principais o metano e gás carbônico (CAVALCANTI, 2012).

A digestão anaeróbia é dividida em 5 etapas: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese, Metanogênese e Sulfetogênese (Figura 1).

Figura 1 - Sequências metabólicas da biodigestão anaeróbia



Fonte: Chernicharo (1997)

A primeira etapa na degradação é a hidrólise. Nesta as partículas complexas, conhecidas como polímeros, são quebrados em pequenas moléculas pela ação de enzimas liberadas pelas bactérias fermentativas, possibilitando a passagem destas pela parede celular das bactérias fermentativas (CHERNICHARO, 1997).

A segunda etapa é a acidogênese, nessa etapa os monômeros gerados na hidrólise são metabolizados por bactérias fermentativas e degradados em compostos ainda mais simples, como ácidos orgânicos de cadeia curta, álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Os produtos da acidogênese, que não puderam ser diretamente convertidos em metano por bactérias metanogênicas, são convertidas em substratos metanogênicos durante a acetogênese. Nessa etapa, os ácidos graxos voláteis e álcoois são oxidados em substratos metanogênicos como acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. A acetogênese e a metanogênese ocorrem paralelamente e envolvem a simbiose de dois grupos de organismos (AL SEADI et al., 2008).

A quarta etapa é a metanogênese. Nesta as bactérias metanogênicas convertem o ácido acético, o hidrogênio e o dióxido de carbono (CO_2) em metano (CH_4). Os organismos metanogênicos hidrogenotróficos geram o metano a partir do hidrogênio e do dióxido de carbono, já os metanogênicos acetoclásticos, produzem o biogás a partir da redução de ácido acético (SENAI/PR, 2016).

Caso haja enxofre (S) presente no reator, pode ainda acontecer uma quinta etapa, a sulfetogênese, onde ocorre a redução do sulfato e a formação de sulfetos (CHERNICHARO, 1997). Nesta etapa, a oxidação da matéria orgânica é realizada utilizando o sulfato e outros compostos a base de enxofre como aceptores de elétrons. Durante o processo, as bactérias sulfuredutoras reduzem o sulfato, sulfito e demais compostos sulfurados a sulfeto. Esta etapa pode prejudicar a geração de metano, já que as bactérias sulfuredutoras competem com as bactérias metanogênicas (ONUDI, 2013).

2.2 BIOGÁS

Biogás é o nome dado ao gás gerado por microrganismos na ausência de oxigênio. Este é constituído principalmente por CH_4 e CO_2 , além de traços de outros componentes, como vapor de água, sulfeto de hidrogênio, siloxanos, hidrocarbonetos, amônia, oxigênio, monóxido de carbono e nitrogênio (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Sua composição e suas propriedades variam dependendo do substrato utilizado (Tabela 1), do sistema de digestão, da temperatura, tempo de retenção, dentre outros fatores (AL SEADI et al., 2008).

Tabela 1 – Composição média do biogás de diferentes tipos de biomassa

Biomassa residual (efluente)	CH₄ (%)	CO₂ (%)	H₂S (ppm)
Amidonaria	54,3	44,9	97
Bovinocultura leiteira	59,6	39,1	329
Misto (aves de postura + bovinocultura de corte)	69,2	29,8	64
Abatedouro de aves	68,2	29,6	1.897
Suinocultura - terminação	62,0	37,0	2.782
Suinocultura - produção de leitões	68,4	30,6	1.309

Fonte: Lins et al., 2015

É a concentração de metano presente no biogás que irá determinar o poder calorífico do mesmo. Em gases com um teor de 60% de metano, seu poder calorífico pode variar de 4.500 a 5.600 Kcal.m⁻³ (ONUDI, 2013).

Segundo SENAI/PR (2016), o biogás por ser um produto de poder energético intrínseco, apresenta-se como uma alternativa de energia renovável, fazendo que este seja considerado uma ferramenta estratégica para os setores energético e ambiental.

De acordo com Holm-Nielsen et al. (2008), o aproveitamento energético do biogás pode ser realizado de diversas maneiras, tais como:

- Produção de calor e vapor;
- Produção de eletricidade com produção combinada de calor e energia;
- Fonte de energia industrial para aquecimento, vapor e/ou eletricidade e resfriamento;
- Utilização como combustível veicular;
- Produção de produtos químicos e/ou proteínas;
- Injeção em redes de gás natural;
- Utilização como combustível para células combustíveis.

No entanto, é essencial realizar a remoção do H₂S antes de qualquer eventual utilização do biogás, pois este contaminante é altamente indesejável em sistemas de combustão devido à sua conversão a compostos altamente corrosivos e perigosos para o meio ambiente (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010).

2.3 SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S)

O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, inflamável e extremamente perigoso. Este caracteriza-se pelo cheiro de “ovo podre” e pode ocorrer

naturalmente em petróleo bruto, gás natural e fontes termais. Além disso, pode ser produzido na degradação bacteriana de materiais orgânicos (OSHA, 2005).

A exposição humana a esse gás tem efeitos adversos a saúde (Quadro 1), pois pode afetar a via respiratória, ocular, neurológica cardiovascular, metabólica e reprodutiva (ATSDR, 2003).

Quadro 1 – Efeitos e observações do H₂S à saúde humana

Exposição (ppm)	Efeito/Observação
0,01	Limiar de odor
2,01	Constrição brônquica em indivíduos asmáticos
3,59	Sensibilidade ocular
5,02 a 10,04	Aumento da concentração de lactato no sangue, diminuição da atividade de síntese muscular, diminuição da captação de oxigênio
3,59 a 20,81	Irritação ocular
20,01	Fadiga, perda de apetite, dor de cabeça, irritabilidade, falta de memória, tontura
>100,44	Paralisia olfativa
>401,76	Sofrimento respiratório
≥502,20	Morte

Fonte: Adaptado de ATSDR (2003)

Além disso, o sulfeto de hidrogênio é a principal causa de corrosão das estruturas e materiais metálicos de uma instalação de biogás. Isso se deve ao fato do sulfeto de hidrogênio ser oxidado durante a combustão, levando a formação de dióxido de enxofre (SO₂), que é um gás altamente corrosivo. A presença deste nos sistemas resulta em maior desgaste dos equipamentos, frequentes danos aos rolamentos, maiores custos de consumíveis e paradas da planta (KRONOS, 2014).

Segundo Tippayawong; Thanompongchart (2010) reduzir o conteúdo H₂S ainda permite melhorar significativamente a qualidade do biogás, já que há um aumento no teor de metano e melhora em sua pureza.

2.4 TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE H₂S

Para a remoção de sulfeto de hidrogênio diferentes processos químicos, físicos e biológicos podem ser aplicados. No entanto, para a seleção adequada do processo a ser aplicado, sempre deve ser levada em consideração a concentração

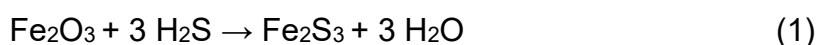
de H₂S, o fluxo de gás e as alternativas de disposição dos resíduos gerados durante a remoção (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

2.4.1 Adsorção

As técnicas de purificação por adsorção geralmente são realizadas usando um material sólido para adsorção do sulfeto de hidrogênio. Essas técnicas consistem na adsorção física das moléculas presentes no gás na superfície sólida do adsorvente. Como esse processo envolve apenas forças eletrostáticas, as reações podem ser afetadas pela umidade, seletividade, temperatura e pressão (CREMONEZ et al., 2014).

Essa técnica consiste basicamente na passagem de um fluxo de gás em um leito fixo de adsorvente fazendo com que o H₂S fique adsorvido na fase sólida. Como uma das fases é fixa nesse processo, o regime é considerado semi-contínuo. Geralmente essa técnica não é empregada para dessulfurização em larga escala, principalmente porque o adsorvente não pode ser regenerado e sua vida útil é relativamente curta (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

No processo adsorção, o enxofre pode ser removido do sulfeto de hidrogênio com o uso do óxido de ferro como adsorvente (Equação 1). O óxido de ferro pode ser usado na forma de recheios, *pellets*, esponjas ou lãs de aço (MAGOMNANG; VILLANUEVA, 2014).

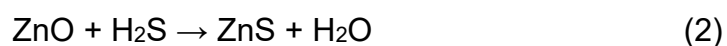


Apesar desse processo ser considerado simples e efetivo, já que pode alcançar remoções de até 99,98%, ele apresenta diversas desvantagens, como sua alta intensidade em termos químicos, custo operacional elevado e a geração contínua de resíduos provindos da dessulfurização (ALLEGUE; HINGE, 2014).

O carvão ativado também pode ser utilizado para a remoção do H₂S, já que atua como um catalisador para converter este em enxofre elementar. No entanto, o emprego deste como adsorvente é indicado apenas para o tratamento de pequenos fluxos de gás e tem um custo de operação elevado (LLANEZA et al. 2010).

Outro adsorvente muito utilizado, é o óxido de zinco. Este reage com o H₂S, gerando o sulfeto de zinco (ZnS) em uma forma estável (Equação 2). O método tem

um alto efeito de dessulfurização, mas devido à fraca capacidade de regeneração e a cinética química lenta do óxido de zinco, é fácil que este seja reduzido a zinco durante o processo, dificultando sua aplicação (WU, 2017).



2.4.2 Tratamento biológico

A dessulfurização pode ser realizada também utilizando biofiltros. Nestes sistemas, o biogás passa por um leito contendo microrganismos, também chamado de biofilme. O H_2S do biogás é transferido da fase gasosa para o biofilme, onde é usado como fonte de energia pelos microrganismos, que produzem enxofre ou sulfato. Esses microrganismos geralmente são aeróbios e, portanto, requerem oxigênio, tornando necessária seu fornecimento ao sistema (ALLEGUE; HINGE, 2014).

No entanto, esses tratamentos não são indicados quando o biogás é usado como combustível veicular ou para injeção em redes de gás natural pois podem conter vestígios remanescentes de oxigênio (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

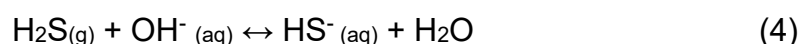
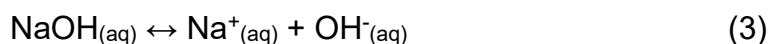
2.4.3 Absorção/ Scrubbing

A absorção é um processo no qual uma substância, chamada de soluto, é colocada em contato com um solvente com o propósito de fazer uma separação, que pode ser física ou química (MAILE et al., 2015).

Segundo Cremonez et al. (2014), a absorção química é mostrada como uma tecnologia eficiente para remoção do H_2S do biogás. Esta técnica utiliza uma coluna de absorção, ou ainda, um lavador de gases, para promover o contato entre a fase gasosa e líquida, promovendo a transferência do poluente presente no gás para a fase líquida, onde ocorrem as reações.

Esse sistema apresenta alta eficiência de remoção (de até 99%), utiliza uma estrutura compacta e tem a capacidade de lidar com uma ampla gama de concentrações de poluentes (ALLEGUE; HINGE, 2014). Além disso, é possível converter o poluente em um produto químico ou ainda, em um resíduo sólido que pode ser descartado de forma fácil e segura (HORIKAWA et al., 2004).

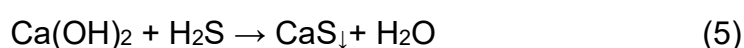
O hidróxido de sódio (NaOH) é uma das opções de absorventes utilizados, pois este possui uma elevada reatividade com o H₂S e a possibilidade de regeneração por meio da utilização de microrganismos específicos. As reações químicas envolvidas no processo de dessulfuração via hidróxido de sódio podem ser visualizadas nas equações 3 e 4 (COLTURATO et al., 2016).



Por causa da alta exigência técnica para lidar com a soda cáustica em solução, esse método ainda é pouco aplicado, exceto quando grandes volumes de gás são tratados ou quando altas concentrações de H₂S estão presentes no biogás (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

Outro absorvente muito utilizado é o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). Este composto químico é de fácil acesso e tem um custo baixo de operação em lavadores de gases. As principais desvantagens no uso deste são o controle de sua consistência e a remoção das grandes quantidades de precipitado (CaCO₃) no tanque de mistura e no lavador (NAS, 1977).

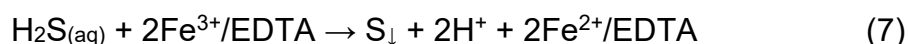
A reação do CaOH₂ com o H₂S resulta em sulfeto de cálcio (CaS) e água (Equação 5) (MACHADO et al., 2015).



De com Horikawa et al. (2004), o processo de absorção química do H₂S também pode ser aplicado utilizando soluções queladas de ferro (Ferro/ Ácido etilenodiaminotetraacético). Essa técnica apresenta como vantagens a alta eficiência de remoção de H₂S, a remoção seletiva de H₂S e o baixo consumo de produtos químicos, já que as soluções de ferro funcionam como um pseudo-catalisador que pode ser regenerado.

No processo de dessulfurização usando as soluções de ferro quelado, ocorre primeiramente a transferência de massa do H₂S do biogás para a fase líquida (6). Após, o H₂S já na forma aquosa, reage com a solução de Ferro/ Ácido etilenodiaminotetraacético (Fe/EDTA) fazendo com que o enxofre seja convertido para sua forma insolúvel (2). Segundo Wubs e Beenackers (1994) e Demmink e

Beenackers (1998) apud Frare (2010), a absorção de sulfeto de hidrogênio com Fe/EDTA é representada pelas Equações 6 e 7.

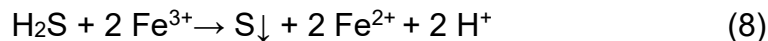


2.4.4 Absorção química de H₂S utilizando soluções contendo íons de Fe

Outra alternativa é a utilização dos íons de Fe liberados no processo de eletrólise para a remoção do H₂S presente no biogás.

Durante a eletrólise, a eletricidade divide a molécula de água em hidrogênio e oxigênio, ou seja, separa o ânodo do cátodo. Também há a liberação de outros íons, dependendo do material do eletrodo utilizado. No caso de o eletrodo ser de Fe, são liberados íons Fe²⁺ e Fe³⁺ (COSTA, 2012).

Esses íons podem ser utilizados para oxidar o H₂S à enxofre elementar durante a absorção química (8) (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).



O processo de absorção química de H₂S com soluções contendo íons de Fe apresenta diversas vantagens, como a alta eficiência de remoção, a remoção seletiva do H₂S e o baixo consumo de produtos químicos (HORIKAWA et al., 2004).

Segundo Horikawa et al., (2004) em relação aos demais tratamentos, este apresenta a vantagem de não só remover o poluente do fluxo gasoso, mas como também, de o converter em um produto mais estável e valioso, já que gera o enxofre em estado sólido. Este pode ser facilmente recolhido e enviado a aterros sanitários, ou ainda, pode ser comercializado, reduzindo os danos causados ao meio ambiente (MAIA, 2015).

2.5 ELETRÓLISE

A dissolução de um composto iônico em água desencadeia a separação de seus íons, fenômeno conhecido como dissociação iônica. As substâncias ou misturas que contém esses íons livres são chamadas de eletrólitos. Se dois terminais condutores (eletrodos) forem colocados em contato com um eletrólito e

ligados a um gerador de corrente contínua, ocorre a atração dos cátions para o eletrodo negativo e dos ânions para o positivo (CISCATO, 1988).

No eletrodo positivo, os ânions doam os elétrons que tem em excesso, tornando-se partículas neutras, que se depositam sobre o eletrodo. Já os elétrons doados, formam uma corrente que entra no polo positivo do gerador, o atravessa e sai pelo polo negativo, fornecendo elétrons continuamente. O eletrólito funciona, então, como um condutor especial, onde ocorre o movimento dos íons positivos e negativos em sentidos opostos. Este processo é conhecido como eletrólise (CISCATO, 1988).

A quantidade de elemento formado durante a eletrólise será diretamente proporcional à intensidade de corrente que irá passar através da solução aquosa, sendo que o peso da substância depositada, pela passagem dessa corrente, será proporcional a sua valência química (MARQUES, 2017).

É a Equação de Faraday (Equação 9) que rege a eletrólise. Esta relaciona a massa da substância produzida nos eletrodos com a quantidade de energia gasta na eletrólise. Segundo Faraday, a massa da substância eletrolisada é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que atravessa a solução. Empregando-se a mesma quantidade de carga elétrica nos eletrólitos, a massa da substância eletrolisada, em qualquer um dos eletrodos, será diretamente proporcional ao equivalente-grama da substância.

$$m = K.E.i.t \quad (9)$$

Em que:

m= massa da substância (em g);

K= constante de Faraday;

E= equivalente-grama;

i= intensidade da corrente elétrica (A);

t= tempo em segundos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de remoção do H_2S do biogás por meio da absorção química utilizando soluções de Fe produzidas eletroquimicamente.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir soluções contendo íons de Fe, por eletrólise, variando o pH inicial e o tempo de reação;
- Purificar o biogás, por absorção química, utilizando um lavador de gases e as soluções contendo íons de Fe;
- Maximizar o tempo de desativação das soluções contendo íons ferro para a remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios experimentais foram divididos em dois processos: produção das soluções contendo íons de ferro por eletrólise, realizada em batelada nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e purificação do biogás, realizada em uma agroindústria de abate de aves que detém um biodigestor para o tratamento dos efluentes gerados em seu processo produtivo.

Para a otimização do sistema de purificação do biogás foram executadas duas matrizes de ensaios. A primeira delas foi baseada em um Delineamento Composto Central (DCC), sendo esta utilizada como um planejamento experimental preliminar. A segunda matriz de ensaios foi baseada nos resultados obtidos no DCC e possibilitou o ajuste das condições empregadas no experimento. A partir dessas condições foi executado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

4.1.1 Delineamento Composto Central (DCC)

O Delineamento Composto Central (DCC) foi utilizado como uma primeira etapa, onde foram avaliados os efeitos dos fatores pH da solução (anterior a eletrólise) e o tempo de reação. As faixas de estudo para os fatores foram definidas em testes preliminares (Tabela 2). A variável resposta foi o tempo de desativação (td) da solução no processo de purificação do biogás.

Tabela 2 - Variáveis em estudo no DCC

Ensaio	pH		Tempo reação (min)	
	Variável codificada (x1)	Valor real	Variável codificada (x2)	Valor real
1	-1	4,9	-1	2,3
2	-1	4,9	1	8,7
3	1	9,1	-1	2,3
4	1	9,1	1	8,7
5	0	7,0	0	5,5
6	0	7,0	0	5,5
7	0	7,0	0	5,5

Fonte: Autoria própria (2021)

4.1.2 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

A partir dos resultados obtidos no DCC para o tempo de desativação em função dos fatores pH e tempo de reação, as faixas de estudo para essas variáveis foram ajustadas para sua aplicação em um DCCR (Tabela 3).

Tabela 3 - Variáveis em estudo no DCCR

Ensaio	pH		Tempo reação (min)	
	Variável codificada (x1)	Valor real	Variável codificada (x2)	Valor real
1	-1	4,6	-1	7,9
2	-1	4,6	1	22,1
3	1	7,4	-1	7,9
4	1	7,4	1	22,1
5	0	6,0	0	15,0
6	0	6,0	0	15,0
7	0	6,0	0	15,0
8	0	6,0	0	15,0
9	-1,41	4,0	0	15,0
10	1,41	8,0	0	15,0
11	0	6,0	-1,41	5,0
12	0	6,0	1,41	25,0

Fonte: Autoria própria (2021)

4.2 PRODUÇÃO, POR ELETRÓLISE, DAS SOLUÇÕES CONTENDO FERRO

As soluções contendo íons de Fe foram preparadas por meio de eletrólise, utilizando eletrodos de Fe, uma fonte de alimentação, agitador magnético, água destilada e Cloreto de sódio (NaCl).

Inicialmente foram preparados 5 L de soluções aquosas de NaCl, com concentração de 40 g.L⁻¹ para os ensaios do DCC e de 0,2 g.L⁻¹ para os ensaios do DCCR.

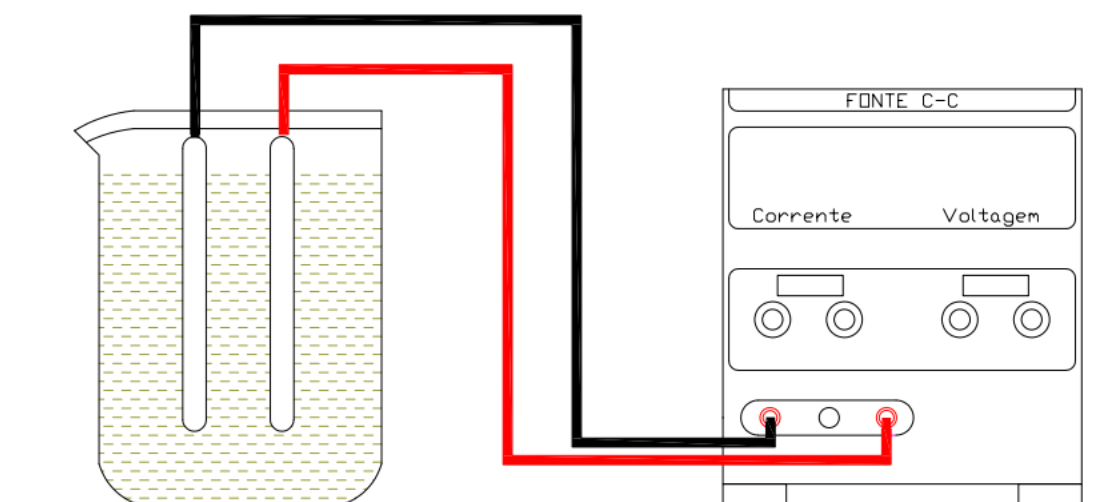
Após o preparo das soluções, as mesmas foram transferidas para béqueres também com o volume de 5 L para o ajuste de pH e para a realização da eletrólise. O pH foi ajustado antes do início da eletrólise utilizando soluções aquosas de Ácido clorídrico (HCl) e Hidróxido de sódio (NaOH) de acordo com a matriz do delineamento experimental.

Os eletrodos foram espaçados a uma distância de 5 cm entre si e detinham uma área submersa de 280 cm². A densidade de corrente aplicada foi de 5 mA.cm⁻², resultando em uma corrente de 1,4 A.

Após o ajuste de pH, as soluções passaram pelo processo de eletrólise, onde uma corrente de 1,4 A foi fornecida por uma fonte de alimentação (Figura 2).

O tempo da eletrólise constitui em um dos fatores avaliados, e portanto, teve seus valores definidos na matriz do delineamento experimental.

Figura 2 - Módulo experimental utilizado na eletrólise para a produção das soluções contendo íons de Fe



Fonte: Autoria própria (2021)

4.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO

Para a determinação da concentração de Fe presente nas soluções preparadas na etapa anterior, as mesmas foram filtradas com o auxílio de um funil e papel filtro com gramatura de 80 g.m⁻², visando remover o Fe em suspensão.

Utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN – GTA 120), foi determinada a concentração de Fe total presente nas soluções. Este equipamento mede a radiação luminosa emitida por uma lâmpada que irradia o espectro do elemento a ser determinado, nesse caso o Fe.

Para essas análises foi utilizado o método da chama de Ar/Acetileno, onde a vazão de ar aplicada foi de 13,5 L.min⁻¹ e a vazão de acetileno foi de 2,0 L.min⁻¹. O comprimento de onda utilizado foi de 248,3 nm, a largura da fenda era igual 0,2 nm e a corrente da lâmpada era de 5,0 mA.

4.4 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS EM REGIME SEMI-CONTÍNUO

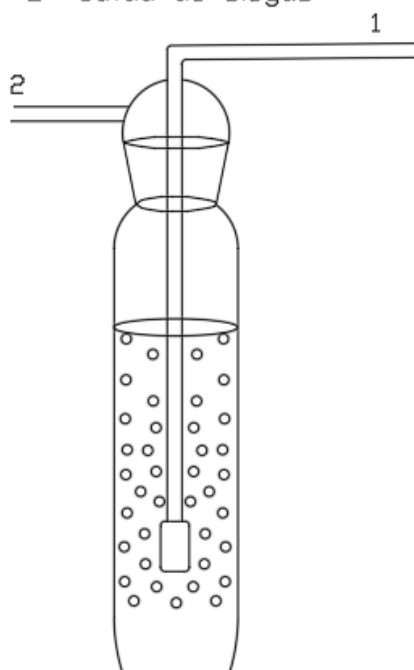
Com as soluções com íons de ferro preparadas, foram realizados os ensaios de remoção do H_2S em sistema semi-contínuo.

Utilizando um frasco lavador de gases (Figura 3) foi promovido o contato entre a solução e o biogás, por meio do borbulhamento do biogás na solução, possibilitando a absorção química do H_2S .

Também foram realizados ensaios com água destilada (sem a adição de NaCl) para verificação do real potencial de remoção de H_2S pelas soluções preparadas.

Figura 3 - Lavador de gases

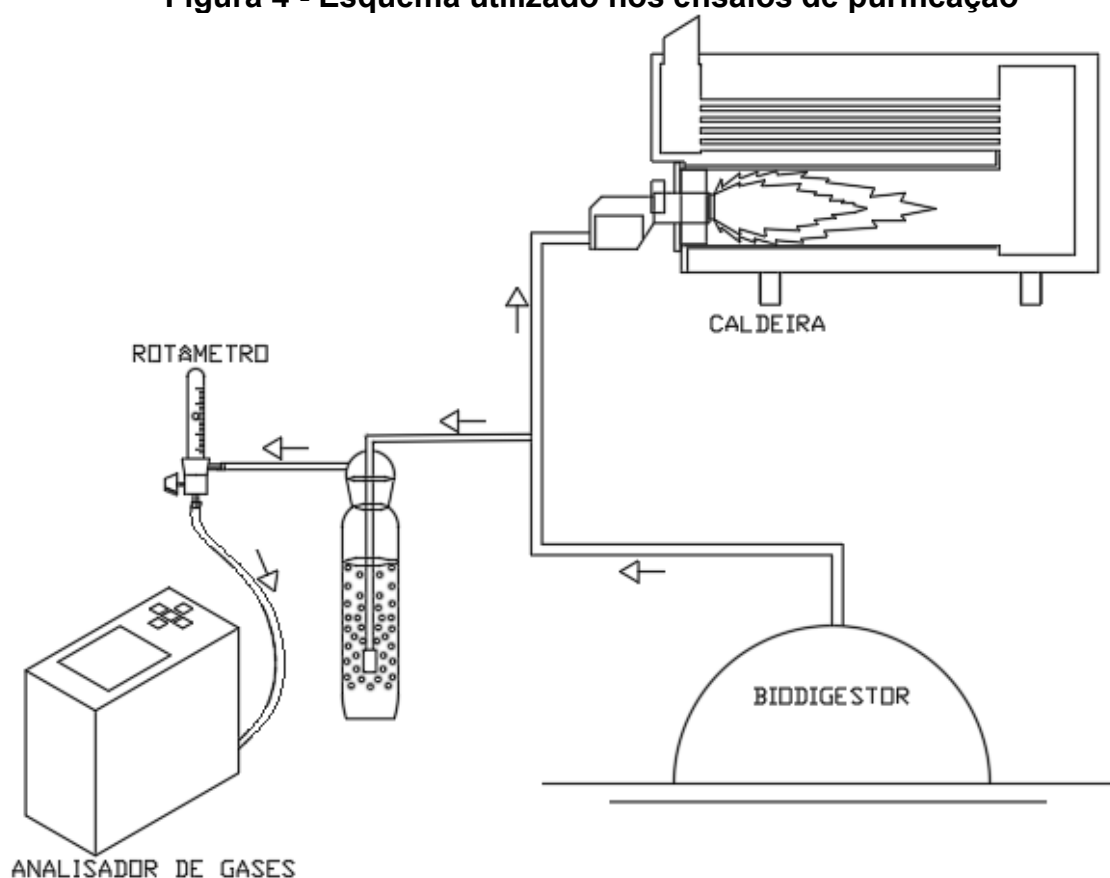
- 1- Entrada de Biogás
- 2- Saída de Biogás



Fonte: Autoria própria (2021)

Para os ensaios, o biogás foi retirado de uma tubulação que serve a caldeira da agroindústria. Em uma das saídas dessa tubulação, foi inserida uma mangueira pneumática de poliuretano (pu) que ligava o biogás ao lavador de gases. Na saída do lavador, havia outra mangueira ligando-o ao rotâmetro e ao analisador portátil de biogás (Engezer - GAS3200L) (Figura 4).

Figura 4 - Esquema utilizado nos ensaios de purificação



Fonte: Autoria própria (2021)

A vazão do biogás durante os ensaios do DCC foi de $2,73 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a temperatura ambiente era de 27°C . Já a vazão do biogás nos ensaios do DCCR foi de $5,50 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a temperatura ambiente era de 25°C . O lavador de gases utilizado nos ensaios possuía um volume de $0,25 \text{ L}$, mas para evitar o arraste da solução, foi utilizado um volume de solução de $0,2 \text{ L}$ para ambas as etapas. Todos os ensaios referentes a cada delineamento foram realizados em único dia e o tempo de ensaio foi definido pela desativação da solução, ou seja, o ensaio foi realizado até que a concentração do H_2S na saída do lavador de gases estabilizava-se.

Tanto no DCC, quanto no DCCR, a remoção percentual de H_2S foi calculada ao longo do tempo, tendo como base o maior valor de H_2S na saída da coluna, após a estabilização. Como critério para a determinação do tempo de desativação, definiu-se um valor arbitrário de 1% , ou seja, considerou-se, que a solução estaria desativada no instante de tempo em que a remoção de H_2S não fosse superior a 1% .

O biogás não purificado foi caracterizado em relação aos percentuais de CH_4 , CO_2 , O_2 e a concentração de H_2S (em ppm). Ao longo dos ensaios de purificação, a

concentração de H₂S foi monitorada usando o analisador de gases em intervalos de 10 segundos.

A análise estatística dos ensaios de purificação foi realizada utilizando o software Statistica Versão 10 desenvolvido pela empresa *StatSoft*. O nível de significância adotado nos ensaios do DCC foi de 95% e de 90% nos ensaios do DCCR.

4.5 ENSAIOS DE SALINIDADE

Para verificar a influência da salinidade nos ensaios de purificação, foram preparadas duas soluções aquosas de NaCl, com concentrações de 20 g.L⁻¹ e 40 g.L⁻¹. Estas não passaram pelo processo de eletrólise e foram utilizadas em novos ensaios de purificação de biogás em regime semi-contínuo.

Os ensaios foram realizados em duplicata. A vazão do biogás durante os ensaios foi de 2,73 NL.min⁻¹ e a temperatura ambiente era de 27°C. O volume de solução utilizado foi de 0,2 L e o tempo de ensaio foi definido pela desativação da solução.

A análise estatística desses ensaios também foi realizada utilizando o software Statistica Versão 10.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL (DCC)

5.1.1 Avaliação dos efeitos de pH inicial e tempo de eletrólise na remoção de sulfeto de hidrogênio

Com o intuito de avaliar a eficácia das soluções preparadas na purificação do biogás foram realizados os ensaios experimentais buscando determinar o tempo de desativação de cada solução (Tabela 4).

O biogás utilizado nos ensaios do DCC apresentava um teor médio de 48,28% de CH₄, 29,37% CO₂ e uma concentração de 2404 ppm de H₂S. Se comparado aos dados apresentados por Lins et al. (2015) na Tabela 1 para a atividade de abate de aves, pode-se notar que o biogás gerado nessa agroindústria apresenta uma menor concentração de CH₄ e uma maior concentração de H₂S, tornando evidente a necessidade de sua purificação antes de sua utilização.

O pH utilizado nos ensaios de purificação do DCC variou de 4,9 a 9,1 e o tempo de eletrólise variou de 2,3 a 8,7 min.

Tabela 4 - Resultados da execução da matriz do DCC

Ensaio	pH		Tempo reação		
	Variável codificada (x1)	Valor real	Variável codificada (x2)	Valor real (min)	td (s)
1	-1	4,9	-1	2,3	240
2	-1	4,9	1	8,7	390
3	1	9,1	-1	2,3	290
4	1	9,1	1	8,7	190
5	0	7,0	0	5,5	210
6	0	7,0	0	5,5	310
7	0	7,0	0	5,5	240

Fonte: Autoria própria (2021)

Houve grande variação nos resultados de tempo de desativação, já que os resultados variaram de 190 a 390 s. Essa variação fica ainda mais evidente quando observados os tds das repetições do ponto central.

Maia et al. (2015) também realizou testes em batelada para a remoção do H₂S do biogás utilizando 0,25 L de solução de Fe³⁺/EDTA com concentração de 0,0562 mol.L⁻¹ e com uma vazão de 0,25 L.min⁻¹ de biogás. Nessas condições, seu estudo verificou a saturação das soluções após 145 min, ou 8700 s.

O tempo obtido no estudo desenvolvido por Maia et al. (2015) é superior aos obtidos no DCC (Tabela 5), já que o td máximo encontrado foi de 390 s. Apesar da vazão de biogás utilizada nesses ensaios ser cerca de 12 vezes maior do que a utilizada por Maia et al. (2015), o que justificaria uma saturação mais rápida, a concentração do H₂S utilizada por ele foi de 22000 ppm, cerca de 10 vezes maior do que a utilizada nesse estudo, confirmando maiores tempos para a saturação das soluções.

A partir da análise estatística dos resultados, foi possível avaliar os efeitos das variáveis independentes sobre o tempo de desativação (Tabela 5).

Tabela 5 - Efeito dos fatores estudados no DCC para a remoção do H₂S

Fatores	Efeito	Coefficientes de regressão	Erro padrão	p - valor
Média	267,1430	267,1429	17,2763	0,0006
(1) x ₁ (L)	-75,0000	-37,5000	45,7087	0,1994
(2) x ₂ (L)	25,0000	12,5000	45,7087	0,6225
1L com 2L	-125,0000	-62,5000	45,7087	0,0717

x₁ = pH; x₂ = tempo de reação.

Fonte: Autoria própria (2021)

Nenhum fator analisado foi estatisticamente significativo a 95% de confiança, apesar disso, pode-se observar que a variável x₁, que representa o pH, apresentou efeito negativo, ou seja, o td tende a apresentar um melhor desempenho com faixas de pH mais baixas. Já a variável x₂, que representa o tempo de eletrólise, apresentou efeito positivo, demonstrando que o td apresenta melhores resultados nas soluções com maior tempo de reação durante a eletrólise, provavelmente pela maior liberação de íons de ferro durante a reação.

É provável que existam dois fenômenos concorrendo no processo de purificação e que são avaliados neste trabalho. Variando-se o pH da solução, tem-se que o pH mais baixo favorece a solubilidade do ferro na solução, o que contribuiria para a remoção do H₂S, uma vez que a concentração de ferro seria maior. Entretanto, o pH mais elevado favorece a reação de neutralização do sulfeto de hidrogênio, tornando necessária a busca por uma condição favorável para o sistema de purificação como um todo.

Após os ensaios de purificação, observou a redução do pH das soluções causado pela absorção do H₂S do biogás (Tabela 6).

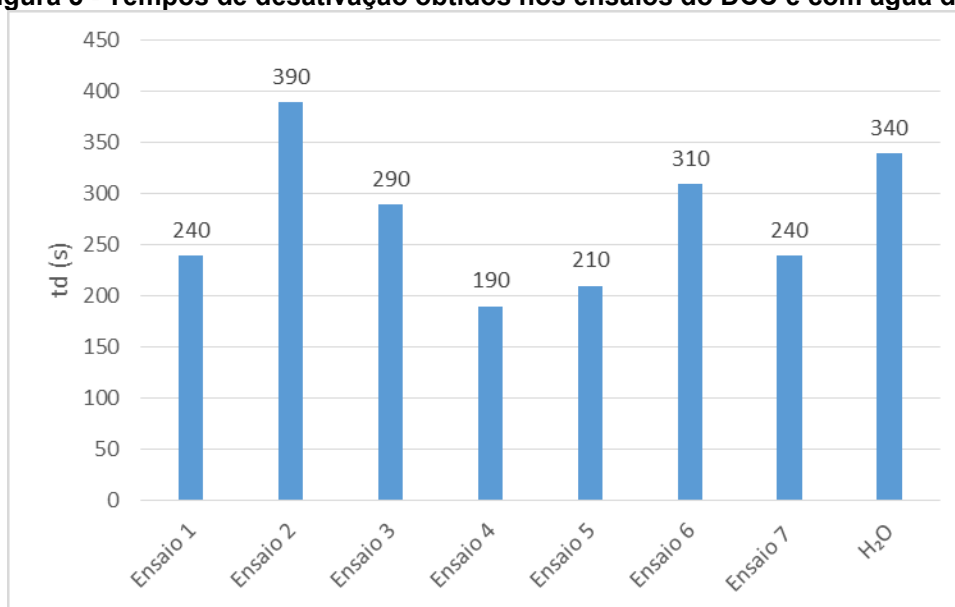
Tabela 6 - pH das soluções antes e depois dos ensaios do DCC

Solução	pH	
	Após eletrólise/Antes purificação	Após purificação
1	6,52	4,93
2	9,98	5,55
3	8,11	4,96
4	9,66	5,46
5	6,73	5,22
6	9,70	5,57
7	7,35	5,22

Fonte: Autoria própria (2021)

Para verificar a influência da presença dos íons de Fe na remoção do H₂S do biogás, foram realizados ensaios de purificação apenas com água destilada (sem adição de NaCl) (Figura 5).

Figura 5 - Tempos de desativação obtidos nos ensaios do DCC e com água destilada



Fonte: Autoria própria (2021)

Os ensaios com água destilada alcançaram um td médio de 340 s. Em comparação aos tds dos ensaios com as soluções contendo íons de ferro, é possível notar que a água supera, em muitas condições, a remoção alcançada pelas soluções.

Como o objetivo desses ensaios era a maximização do td, pode-se concluir que estas soluções apresentaram uma baixa eficiência, já que apresentaram tempos menores do que da água na maior parte das condições. Sendo assim, é provável que outros fatores tenham influenciado na eficiência do processo.

5.1.2 Avaliação do efeito da salinidade na remoção de sulfeto de hidrogênio

Buscando encontrar as causas da baixa eficiência na remoção do H_2S , realizaram-se alguns ensaios para avaliar a influência da concentração de sal (NaCl) na solubilidade do H_2S , e conseqüentemente, na remoção deste do biogás (Tabela 7).

Foram testadas duas soluções aquosas de NaCl, com concentrações de 20 $g.L^{-1}$ e 40 $g.L^{-1}$. Estas não passaram pelo processo de eletrólise e foram utilizadas na realização de novos ensaios de purificação do biogás em regime semi-contínuo.

Tabela 7 - Tempo médio de desativação da água destilada e das soluções de NaCl

Solução	td médio (s)	Desvio padrão
Água destilada	340	42,43
[NaCl]= 20 $g.L^{-1}$	260	14,14
[NaCl]= 40 $g.L^{-1}$	180	0,00

Fonte: Autoria própria (2021)

Com base nos ensaios realizados, acredita-se que a concentração de sal possa ter prejudicado na eficiência do processo de purificação, já que quanto maior foi a concentração de sal, menor foi o td.

De acordo com Koschel et al. (2013), a presença de eletrólitos (como os sais) faz com que haja a diminuição da solubilidade do H_2S na água (efeito conhecido como “*salting out*”), confirmando a preposição de que o NaCl teria interferência nos resultados de remoção do H_2S .

5.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

5.2.1 Avaliação dos efeitos de pH inicial e tempo de eletrólise na remoção de sulfeto de hidrogênio

Com base nos resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados a partir do DCC, um novo planejamento experimental foi executado, tendo novamente como variáveis independentes o pH e o tempo de reação das soluções durante a eletrólise.

Apesar do efeito do pH não ter se apresentado como significativo para a faixa de valores estudados no DCC, ele exerceu efeito negativo sobre a resposta, sendo assim, optou-se por deslocar a faixa de estudo no sentido da redução do pH.

O fator tempo de eletrólise também não apresentou efeito significativo para a faixa de valores estudados, porém, este exerceu efeito positivo sobre a resposta, por isso, optou-se por ampliar a faixa de estudo por meio da inserção dos pontos axiais.

Como a concentração de NaCl pareceu reduzir o td, esta foi reduzida no preparo das soluções para $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, que é a menor concentração possível para o alcance da corrente utilizada.

Isso resultou em um DCCR com 4 fatoriais, 4 axiais e 4 repetições no ponto central, totalizando 12 ensaios.

Com o DCCR definido, novos ensaios experimentais foram realizados utilizando o biogás gerado na agroindústria, buscando quantificar o td (Tabela 8).

O biogás gerado na agroindústria e utilizado nos ensaios do DCCR apresentava um teor de 46,96% de CH_4 , 29,56% de CO_2 e uma concentração de 2133 ppm de H_2S . O teor de CH_4 e CO_2 foi semelhante ao biogás utilizado nos ensaios do DCC mas a concentração de H_2S se apresentou menor. Mesmo com essa redução na concentração de H_2S , esse valor, se comparado por Lins et al. (2015), é superior ao apresentado naquele trabalho.

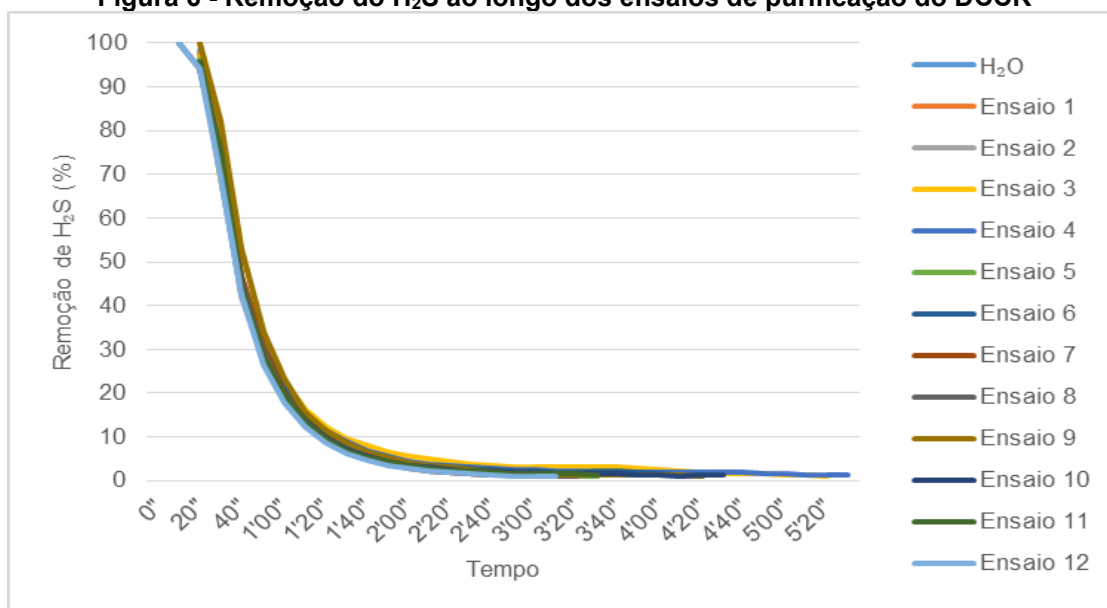
Tabela 8 - Resultados da execução da matriz do DCCR

Ensaio	pH		Tempo reação		td (s)
	Variável codificada	Valor real	Variável codificada	Valor real (min)	
1	-1	4,6	-1	7,9	210
2	-1	4,6	1	22,1	190
3	1	7,4	-1	7,9	320
4	1	7,4	1	22,1	330
5	0	6	0	15	210
6	0	6	0	15	250
7	0	6	0	15	160
8	0	6	0	15	210
9	-1,41	4	0	15	250
10	1,41	8	0	15	270
11	0	6	-1,41	5	210
12	0	6	1,41	25	200

Fonte: Autoria própria (2021)

A partir dos resultados dos ensaios de purificação, foi possível verificar a remoção percentual de H_2S ao longo do tempo em cada ensaio (Figura 6).

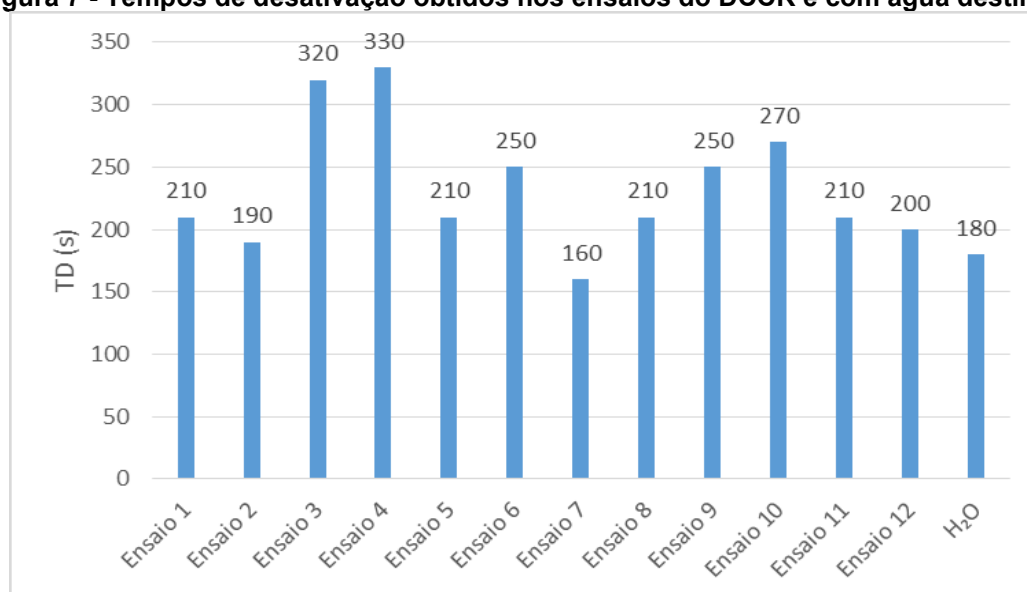
Figura 6 - Remoção do H₂S ao longo dos ensaios de purificação do DCCR



Fonte: Autoria própria (2021)

Apesar de algumas soluções terem apresentado um maior td, todas tiveram um comportamento semelhante quanto a remoção do H₂S. Além disso, é possível notar que todas as soluções tiveram um melhor desempenho do que a água destilada, comprovando a efetividade das mesmas para a absorção do H₂S.

Em relação ao tempo de desativação, nota-se que no DCCR, este foi superior ao da água em quase todos os ensaios (Figura 7), comprovando o bom desempenho das mesmas na remoção do H₂S.

Figura 7 - Tempos de desativação obtidos nos ensaios do DCCR e com água destilada

Fonte: Autoria própria (2021)

Se comparados esses tempos de desativação com os tempos obtidos nos ensaios do DCC, pode-se observar que em algumas condições estes foram inferiores. No entanto, a vazão de biogás utilizada nos ensaios do DCCR foi o dobro da vazão utilizada nos ensaios do DCC, explicando os menores valores absolutos de td em relação aos resultados do primeiro planejamento.

Analisando os efeitos dos fatores estudados no DCCR para as novas faixas aplicadas para o pH e tempo de reação (Tabela 9), observou-se que o que apenas o pH apresentou efeito significativo. Como este foi positivo, é possível concluir que se obtém melhores desempenhos com valores maiores de pH. Apesar de não ser significativo, o efeito da variável independente para o tempo de reação foi negativo, indicando que tempos menores de reação resultam no aumento do td.

Tabela 9 - Efeito dos fatores estudados no DCCR para o td das soluções para remoção do H₂S

Fatores	Efeito	Coefficientes de regressão	Erro padrão	p - valor
Média	207,4112	207,4112	22,3328	0,0001
(1) x1 (L)	69,7575	34,8788	31,6308	0,0696
x1 (Q)	67,9176	33,9588	35,4591	0,1039
(2) x2 (L)	-6,0430	-3,0215	31,6308	0,8548
x2 (Q)	12,5884	6,2942	35,4591	0,7347
1L com 2L	15,0000	7,5000	44,6660	0,7484

Fonte: Autoria própria (2021)

Realizando o cálculo da ANOVA (Tabela 10), foi possível verificar que a 90% de confiança, apenas o termo linear da variável independente para o pH foi estatisticamente significativo. Este nível de confiabilidade foi estabelecido devido a

variabilidade do processo.

Tabela 10 - Anova dos resultados do DCCR

Fator	SQ ^a	GL ^b	p - valor
(1) x1 (L)	9703,27	1	0,0696
x1 (Q)	7319,19	1	0,1039
(2) x2 (L)	72,82	1	0,8548
x2 (Q)	251,44	1	0,7347
1L com 2L	225,00	1	0,7484
Erro	11970,33	6	
Total	29291,67	11	

% variação explicada (R^2) = 59,13;

^a= soma de quadrados; ^b= graus de liberdade;

x₁ = pH; x₂ = tempo de reação.

Fonte: Autoria própria (2021)

Manteve-se no modelo o termo linear da variável codificada do pH e seu termo quadrático, pois este apresentou o p-valor muito próximo de 0,10. Os demais termos foram removidos do modelo e suas contribuições, incorporadas aos resíduos (Tabela 11).

Tabela 11 - Efeito dos fatores estudados no DCCR para o td das soluções para remoção do H₂S

Fatores	Efeito	Coefficientes de regressão	Erro padrão	p - valor
Média	212,4195	212,4195	14,4565	1,3493E-07
(1) x1 (L)	69,7575	34,8788	26,4123	0,0269
x1 (Q)	65,4362	32,7181	29,0281	0,0507

Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando os efeitos da variável independente para o pH, é possível visualizar que estes são positivos, demonstrando que a maximização do td tende a ocorrer nos valores maiores de pH da faixa estudada.

O cálculo da ANOVA (Tabela 12) permitiu verificar que a 90% de confiança, tanto o termo linear quanto o termo quadrático foram significativos, demonstrando que este fator tem representatividade em relação ao tempo de desativação das soluções.

Tabela 12 - Anova do tempo de desativação em relação a variável independente para o pH

Fator	SQ ^a	GL ^b	p - valor
(1) x1 (L)	9703,27	1	0,026865
x1 (Q)	7068,8	1	0,050652
Erro	12519,59	9	
Total	29291,67	11	

% variação explicada (R^2) = 57,26;

^a= soma de quadrados; ^b= graus de liberdade;

x₁ = pH.

Fonte: Aatoria própria (2021)

A partir desses dados, foi possível gerar o modelo matemático (Equação 10) que representa o tempo de desativação em função do pH.

$$td = 212,4195 + 34,8788 x_1 + 32,7181 x_1^2 \quad (10)$$

Aplicando o Teste F (Tabela 13) para avaliar a representatividade do modelo em relação ao tempo de desativação das soluções, este demonstrou estatisticamente significativo a 90% de confiança, já que apresentou um p-valor menor que 0,1.

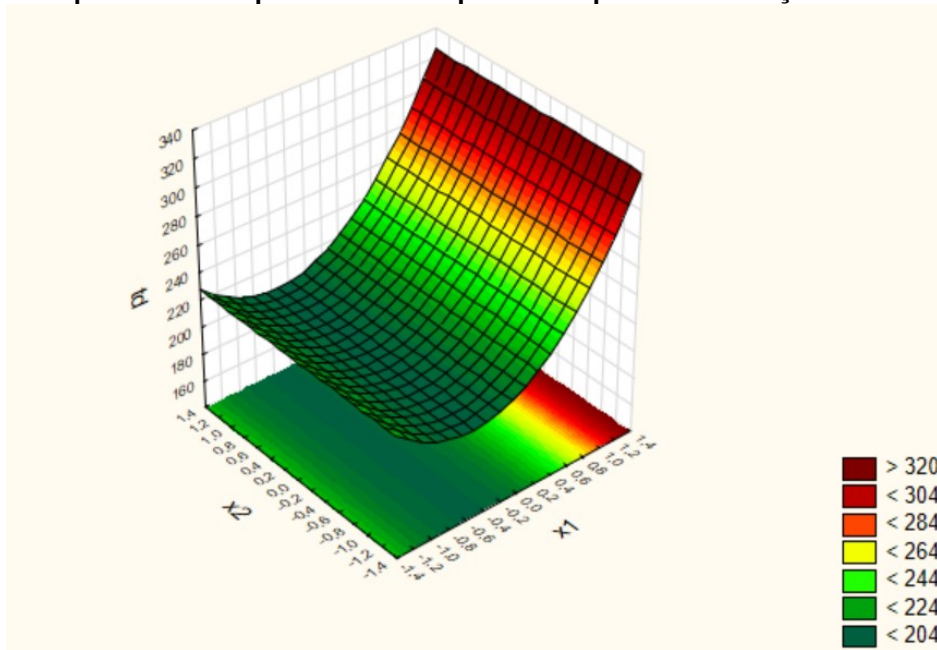
Tabela 13 - Teste F do tempo de desativação em relação a variável independente para o pH

Fonte de Variação	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	16772,076	2	8386,038	6,028	3,006	0,0218
Resíduos	12519,590	9	1391,066			
Total		11				

Fonte: Aatoria própria (2021)

Também foi possível a superfície de resposta (Figura 8) do DCCR. Estes visam demonstrar a região ótima para o tempo de desativação com base nos resultados dos ensaios experimentais realizados.

Figura 8 - Superfície de resposta do DCCR para o tempo de desativação das soluções



Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando o gráfico de contorno e a superfície de resposta, nota-se que não foi possível delimitar uma região ótima para a maximização do tempo de desativação, e sim encontrar a região de mínimo, ou seja, as faixas em que não se deve operar pois apresentam baixos desempenhos.

A partir da análise estatística dos dados, conclui-se que os melhores resultados para o tempo de desativação são encontrados quando utilizados maiores valores de pH das soluções, dentro da faixa estudada no DCCR. Como o tempo de eletrólise não foi significativo e além disso, apresentou efeito negativo, por motivos econômicos, seria mais indicado utilizar menores tempos de reação.

Apesar do modelo matemático ser estatisticamente válido, este apresentou uma baixa variação explicada (57,26%), indicando que o mesmo pode ter um desempenho insatisfatório na predição do tempo de desativação das soluções.

5.2.2 Avaliação da variação do pH nas soluções utilizadas e de sua interferência junto ao tempo de eletrólise na concentração de Fe

Visando avaliar o comportamento das soluções utilizadas nos ensaios experimentais, foi mensurado o pH das soluções antes da eletrólise, após a eletrólise/antes dos ensaios de purificação e após os ensaios de purificação (Tabela 14).

Tabela 14 - pH das soluções antes da eletrólise, após a eletrólise e depois dos ensaios de purificação e concentração de Fe das soluções usadas nos ensaios do DCCR

Solução	pH		
	Antes da eletrólise	Após eletrólise/Antes purificação	Após purificação
1	4,6	6,87	5,01
2	4,6	6,57	5,39
3	7,4	7,80	5,30
4	7,4	8,06	5,41
5	6,0	7,16	5,36
6	6,0	7,30	5,32
7	6,0	7,21	5,27
8	6,0	7,46	5,33
9	4,0	5,88	5,26
10	8,0	8,07	5,29
11	6,0	7,30	4,99
12	6,0	7,38	5,36

Fonte: Autoria própria (2021)

Nota-se que após a eletrólise, houve o aumento do pH das soluções, devido a formação de hidroxilas (OH^-) durante a eletrólise. Após a purificação, as soluções apresentaram a redução do pH, causada pela absorção do H_2S que estava presente no biogás.

As concentrações de Fe das soluções preparadas e utilizadas nos ensaios do DCCR podem ser observadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Concentração de Fe das soluções utilizadas nos ensaios do DCCR

Solução	Concentração de Fe (mg.L^{-1})
1	1,3894
2	3,4274
3	0,4781
4	0,2200
5	0,3445
6	0,2592
7	0,3675
8	0,4124
9	5,3076
10	0,1647
11	0,2074
12	0,3226

Fonte: Autoria própria (2021)

Para verificar a interferência dos fatores pH e tempo de eletrólise na concentração do Fe presente nas soluções, foram analisados seus efeitos (Tabela 16).

Tabela 16 - Efeito dos fatores pH e tempo de eletrólise na concentração de Fe das soluções utilizadas nos ensaios do DCCR

Fatores	Efeito	Coefficientes de regressão	Erro padrão	p - valor
Média	0,3463	0,3463	0,2605	0,2320
(1) x1 (L)	-2,8510	-1,1455	0,3689	0,0002
x1 (Q)	2,3394	1,1697	0,4136	0,0013
(2) x2 (L)	0,4871	0,2435	0,3689	0,2349
x2 (Q)	-0,1466	-0,0733	0,4136	0,7352
1L com 2L	-1,1480	-0,5740	0,5209	0,0697

Fonte: A autoria própria (2021)

Os efeitos dos fatores linear e quadrático da variável independente para o pH foram significativos a 90% de confiança. Pode-se observar que o termo linear dessa variável teve um efeito negativo, demonstrando que as maiores concentrações de Fe são alcançadas com menores valores de pH, provavelmente causado pelo aumento da solubilidade do Fe durante a eletrólise.

Calculando-se a ANOVA (Tabela 17), notou-se que a 90% de confiança, apenas os termos da variável independente para o pH e sua interação foram estatisticamente significativos.

Tabela 17 - Anova da concentração de Fe em relação as variáveis independentes

Fator	SQ ^a	GL ^b	p - valor
(1) x1 (L)	16,2081	1	0,0002
x1 (Q)	8,6840	1	0,0013
(2) x2 (L)	0,4730	1	0,2349
x2 (Q)	0,0341	1	0,7352
1L com 2L	1,3180	1	0,0697
Erro	1,6283	6	
Total	28,9211	11	

% variação explicada (R^2) = 94,37;

^a= soma de quadrados; ^b= graus de liberdade;

x₁ = pH; x₂ = tempo de reação.

Fonte: A autoria própria (2021)

Como os termos linear e quadrático para o tempo de eletrólise não foram significativos, estes foram removidos do modelo e suas contribuições foram incorporadas aos resíduos (Tabela 18).

Tabela 18 - Efeito do pH na concentração de Fe das soluções

Fatores	Efeito	Coefficientes de regressão	Erro padrão	p - valor
Média	0,2880	0,2880	0,2003	0,1884
(1) x1 (L)	-2,8510	-1,4255	0,3659	0,0001
x1 (Q)	2,3683	1,1842	0,4021	0,0004
1L com 2L	-1,1480	0,5740	0,5166	0,0570

Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se que os efeitos dos fatores calculados para o pH e sua interação foram significativos, já que apresentaram p-valor menor que 0,1. Novamente o termo linear da variável independente para o pH apresentou efeito negativo, reforçando que as soluções com menores valores de pH apresentam maiores concentrações de Fe.

A 90% de confiança, os termos da variável independente para o pH e sua interação apresentaram-se significativos (Tabela 19), demonstrando representatividade nos resultados da variável dependente.

Tabela 19 - Anova da concentração de Fe em relação a variável independente para o pH

Fator	SQ ^a	GL ^b	p - valor
(1) x1 (L)	16,2081	1	0,0001
x1 (Q)	9,2596	1	0,0004
1L com 2L	1,3180	1	0,0570
Erro	2,1354	8	
Total	28,9211	11	

% variação explicada (R^2) = 92,62;

^a= soma de quadrados; ^b= graus de liberdade;

x₁ = pH.

Fonte: Autoria própria (2021)

O Teste F (Tabela 20) demonstrou que para este modelo, o p-valor foi menor que 0,1, portanto, estatisticamente significativo a 90% de confiança, podendo este ser considerado representativo em relação ao tempo de desativação das soluções.

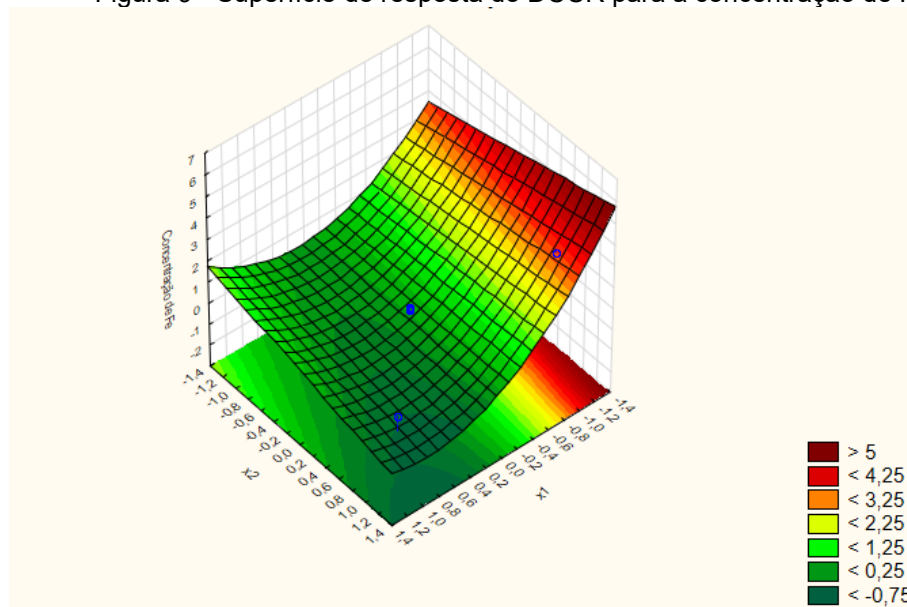
Tabela 20 - Teste F da concentração de Fe em relação a variável independente para o pH

Fonte de Variação	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	26,786	2	13,393	56,447	3,006	8,0756E-06
Resíduos	2,135	9	0,237			
Total		11				

Fonte: Autoria própria (2021)

A partir dessas análises, foi possível gerar a superfície de resposta (Figura 9) para visualizar a região ótima onde podem ser obtidas as maiores concentrações de Fe com base nas condições estudadas.

Figura 9 - Superfície de resposta do DCCR para a concentração de Fe

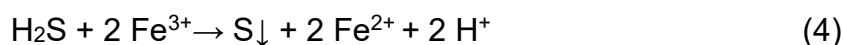


Fonte: Autoria própria (2021)

Observando a superfície de resposta, percebe-se que foi possível encontrar apenas a região de mínimo para a concentração de Fe, onde se obtém baixos desempenhos e por isso, não se deve operar.

Apesar da concentração de Fe ter se apresentado maior nas soluções com o pH mais baixo, os tds não apresentaram melhores desempenhos nessa condição, demonstrando que as maiores concentrações de ferro não aumentaram os tds durante os ensaios.

Acredita-se que este fato seja decorrente da maior formação de Fe^{2+} do que Fe^{3+} durante o preparo das soluções. Isso porque, é o Fe^{3+} que efetivamente reage com o H_2S durante a absorção química, conforme é possível observar na Equação 4.



Como o Fe^{2+} não permite a precipitação do S e sua consequente remoção do biogás, isso pode ter comprometido o desempenho das soluções.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação aos ensaios realizados no DCCR, houve uma melhora no desempenho de remoção do H_2S se comparado aos resultados obtidos no DCC, já que a maior parte dos ensaios apresentaram tempos de desativação maiores que o da água.

Além disso, foi possível encontrar um modelo matemático significativo que descrevesse o tempo de desativação das soluções em função da variável independente para o pH.

Contudo, não foi possível delimitar uma região ótima para a maximização do tempo de desativação. No entanto, foi possível observar que melhores resultados para o tempo de desativação podem ser encontrados quando utilizados maiores valores de pH nas soluções, dentro da faixa estudada no DCCR.

Analisando a concentração de Fe das soluções preparadas, conclui-se que menores valores de pH permitiram alcançar maiores concentrações de Fe. Apesar disso, nessas condições não puderam ser observados melhores desempenhos para o td, provavelmente causado pela maior presença do Fe^{2+} do que o Fe^{3+} nas soluções.

Para confirmação dessa hipótese, pode ser realizada a determinação do Fe nas soluções nos seus dois estados de oxidação (Fe^{2+} e Fe^{3+}).

REFERÊNCIAS

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

ALLEGUE, L.B.; HINGE, J. Biogas upgrading: Evaluation of methods for H₂S removal. **Danish Technological Institute**, 2014.

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

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

CAVALCANTI, José Eduardo W. de A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 2ª Edição ampliada. 2012. São Paulo: Engenho editora técnica LTDA.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios**. 5 v. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

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

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.

COSTA, L. **Avaliação do ciclo de vida da produção de biogás via estação de tratamento de esgoto e uso em célula a combustível de óxido sólido**. Dissertação. Universidade de São Paulo, 2012.

CREMONEZ, P.A.; FEIDEN, A.; ROSSI, E.; NADALETI, W.C.; ANTONELLI, J. Main technologies available for biogas purification. **Applied Research & Agrotechnology**, 2014.

DEUBLEIN D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. WILEY-VCH Verlag Gmb H&Co., 2008.

FRARE, L.M.; GIMENES, M.L.; PEREIRA, N.C. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2009.

HIDAKA, T.; WANG, F.; TSUMORI, J. Comparative evaluation of anaerobic digestion for sewage sludge and various organic wastes with simple modeling. **Waste Management**, 2015.

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.

HOLM-NIELSEN, J.B.; AL SEADI, T.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. **Bioresource Technology**, 2009.

KOSCHEL, D.; COXAM, J.Y.; MAJER, V. Enthalpy and Solubility Data of H₂S in Aqueous Salt Solutions at Conditions of Interest for Geological Sequestration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2013.

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

LLANEZA, H.; MÓRIS, M.A.; AZPÍROZ, L.G.; GONZÁLEZ, E. Cap. 1. Caracterización, purificación y control del biogás: **Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás**. PROBIOGAS, 2010.

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.

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.; LENZI, G.G.; ARROYO, P.A.; FRARE, LM.; GIMENES, M.L.; PEREIRA, N.C. Desenvolvimento de um sistema para purificação de biogás utilizando Fe/EDTA como absorvente. **ENGEVISTA**, 2015.

MAILE, O.I; TESFAGIORGIS, H.B.; MUZENDA, E. Factors Influencing Chemical Absorption of CO₂ and H₂S in Biogas Purification: A Review. **World Congress on Engineering and Computer Science**, 2015.

MAGOMNANG, A.A.S.M, VILLANUEVA, E.P. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Dry Desulfurization Systems. **International Conference on Agricultural, Environmental and Biological Science**, 2014.

MARQUES, G.C. **Eletromagnetismo: Eletrólitos e a Eletrólise**. Disponível em: https://midia.atp.usp.br/ensino_novo/eletromagnetismo/ebooks/eletrolitos_eletrolise.pdf. Acesso em: 10 ago. 2017.

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

ONUDI - OBSERVATÓRIO DE ENERGIAS RENOVÁVEIS PARA A AMÉRICA LATINA E O CARIBE. **Programa de capacitação em energias renováveis: O biogás**. 2013.

OSHA – OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION OF UNITED STATES. **FactSheet: Hydrogen Sulfide (H₂S)**, 2005.

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

RAPOSO F., RUBIA, M.A.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Review**, 2011.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and bioenergy**, 2011.

SENAI/PR. **Oportunidades da Cadeia Produtiva de Biogás para o Estado do Paraná**, 2016.

TIPPAYAWONG, N., THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Energy**, 2010.

WU, Y. Study on Hydrogen Sulfide Removal Technology in Petroleum Processing. **Advances in Computer Science Research**, 2017.