

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINNE SECCO

**AVALIAÇÃO DO USO DE CATALISADOR BASEADO EM NIÓBIO PARA
REMOÇÃO DE H₂S NA PRODUÇÃO DO BIOGÁS**

PONTA GROSSA

2023

CAROLINNE SECCO

**AVALIAÇÃO DO USO DE CATALISADOR BASEADO EM NIÓBIO PARA
REMOÇÃO DE H₂S NA PRODUÇÃO DO BIOGÁS**

**Evaluation of the use of a niobium-based catalyst for H₂S removal during
biogas production**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia de Produção, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Área de Concentração: Gestão Industrial, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa.
Orientador(a): Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi.

PONTA GROSSA

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 Ponta Grossa**



CAROLINNE SECCO

**AVALIAÇÃO DO USO DE CATALISADOR BASEADO EM NIÓBIO PARA REMOÇÃO DE H₂S NA
PRODUÇÃO DO BIOGÁS**

Trabalho de pesquisa de doutorado apresentado como requisito para obtenção do título de Doutor Em Engenharia De Produção da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Gestão Industrial.

Data de aprovação: 20 de Dezembro de 2023

Dra. Giane Goncalves Lenzi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Antonio Carlos De Francisco, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Fabio Neves Puglieri, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Jovani Taveira De Souza, Doutorado - Universidade Estadual Paulista - Unesp

Dr. Rodrigo Salvador, Doutorado - Technical University Of Denmark

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 20/12/2023.

Dedico este trabalho à minha mãe Leonete
(em memória) e ao meu filho Pedro Henrique.

AGRADECIMENTOS

À Deus o meu maior agradecimento, por estar sempre presente em minha vida, pela oportunidade de chegar até aqui, por me dar forças para superar as dificuldades.

À minha família e amigos, principalmente a minha tia, comadre e amiga Sandra Secco por estar presente em todos os momentos da minha vida, apesar da distância geográfica. Ao meu filho Pedro Henrique, que a cada dia me torna uma pessoa melhor e me fortalece na missão da vida.

A minha orientadora Dra. Giane Gonçalves Lenzi.

Ao meu professor e amigo Dr. Antonio Carlos de Francisco, pela confiança, pela sabedoria, pelos conselhos e conversas. Minha admiração e carinho.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, incluindo professores, servidores, alunos, funcionários e, em especial, aos amigos do LESP.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e por contribuírem para o trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Ponta Grossa, pelos recursos, estrutura e excelência.

A Usina Termoelétrica a Biogás de Ponta Grossa e ao Centro de Análises, Planejamento e Desenvolvimento de Recursos Energéticos da Universidade de São Paulo (USP) pela disponibilidade de estrutura e material, bem como troca de informações e conhecimentos.

Agradeço em especial, os meus amigos Felipe Teles Barbosa e Priscila Camiloti por todo acolhimento, suporte, ensinamentos e contribuições no momento que eu mais precisava.

Agradeço de coração a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

“Não é sobre ter as melhores oportunidades.
É sobre lidar com as oportunidades da maneira certa”.

Mark Hunter

RESUMO

No contexto do desenvolvimento da energia renovável e sustentável, a utilização do biogás como fonte de biometano de alta qualidade tem atraído atenção significativa no mercado. O biogás é um recurso energético limpo e alternativo, cujos potenciais dependem de sua pureza e, por isso, é necessário aplicar metodologias mais eficientes nos processos que envolvem o tratamento dessa mistura gasosa, como a utilização de catalisadores. Pelo fato dos inóculos utilizados durante a biodigestão não serem padronizados e os resíduos terem composição similar, a função de catalisadores é fundamental no processo da digestão anaeróbica a fim de melhorar os resultados deste bioprocessamento. Uma vez que a cinética da incorporação de compostos com nióbio em bioprocessamentos de tratamentos de resíduos não é conhecida, este estudo visa avaliar a utilização de um catalisador de ferro/nióbio como uma alternativa de remoção do sulfeto de hidrogênio (H_2S) do biogás. A metodologia se deu por meio da análise sistemática da literatura, experimentos laboratoriais e análise estatísticas. Para analisar a viabilidade química da inclusão deste composto metálico no bioprocessamento, cinco tratamentos experimentais foram testados durante a biodigestão de resíduos orgânicos: grupo controle, adição de celulose, adição de catalisadores de ferro, adição de catalisadores de nióbio e ferro combinado com nióbio para verificar a influência do catalisador na performance da produção de biogás, incluindo efeitos na concentração final de H_2S . Resultados da comparação de efeitos médios são apresentados, a adição de nióbio em bioprocessamento para produção de biogás não possui efeitos inibitórios, o experimento piloto com duração de sete dias corroborou com o experimento principal com duração de 25 dias com relação a produção de biogás, um maior tempo de bioprocessamento não promove o crescimento na área sob a curva média em tratamentos com nióbio.

Palavras-chave: biogás; purificação; redução de H_2S ; catalisador baseado em nióbio.

ABSTRACT

In the context of the development of renewable and sustainable energy, the use of biogas as a source of high-quality biomethane has attracted significant attention in the market. Biogas is a clean and alternative energy resource, whose potential depends on its purity and, therefore, it is necessary to apply more efficient methodologies in the processes that involve the treatment of this gas mixture, such as the use of catalysts. Because the inocula used during biodigestion are not standardized and the residues have a similar composition, the function of catalysts is fundamental in the anaerobic digestion process in order to improve the results of this bioprocess. Since the kinetics of incorporation of niobium compounds into waste treatment bioprocesses is not known, this study aims to evaluate the use of an iron/niobium catalyst as an alternative for removing hydrogen sulfide (H_2S) from biogas. The methodology was carried out through systematic analysis of literature, laboratory experiments and statistical analysis. To analyze the chemical feasibility of including this metallic compound in the bioprocess, five experimental treatments were tested during the biodigestion of organic waste: control group, addition of cellulose, addition of iron catalysts, addition of niobium catalysts and iron combined with niobium to verify the influence of the catalyst on the performance of biogas production, including effects on the final concentration of H_2S . Results of the comparison of average effects are presented, the addition of niobium in bioprocess for biogas production does not have inhibitory effects, the pilot experiment lasting seven days corroborated the main experiment lasting 25 days in relation to biogas production, a longer bioprocess time does not promote growth in the area under the average curve in niobium treatments.

Keywords: biogas; purification; reduction of H_2S ; niobium-based catalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura da tese | 17 |
| Figura 2 - Resumo das fontes de energia renováveis..... | 21 |
| Figura 3 - Pirâmide de valor da biomassa e caminhos de inovação resultando em produtos de maior valor agregado | 23 |
| Figura 4 - Etapas do processo da digestão anaeróbica | 25 |
| Figura 5 - Tecnologias de dessulfurização de biogás | 37 |
| Figura 6 - Procedimentos metodológicos | 40 |
| Quadro 1 - Descrição dos experimentos..... | 44 |
| Fotografia 1 - Sistema de Fermentação em Batelada | 47 |
| Figura 7 - Unidades do Sistema de Fermentação em Batelada: (I) Reator, (II) Medidor de gás e (III) Software de aquisição de dados | 48 |
| Figura 8 - Dispositivo para medição de pequenas vazões de gás da Ritter - MilliGasCounter | 49 |
| Gráfico 1 - Análise temporal das publicações do portfólio | 54 |
| Gráfico 2 - Principais revistas das publicações do portfólio | 55 |
| Figura 9 - Principais autores das publicações do portfólio..... | 56 |
| Figura 10 - Principais palavras-chave das publicações do portfólio..... | 57 |
| Quadro 2 - Apresentação dos principais resultados obtidos a partir da utilização de catalisadores | 61 |
| Fotografia 2 - Aspecto visual tratamento IV (celulose e ferro)..... | 72 |
| Fotografia 3 - Enxofre elementar na saída de biogás | 73 |
| Fotografia 4 - Aspecto visual dos tratamentos II, III, IV e V | 73 |
| Fotografia 5 - Aparência dos tratamentos e dias de experimento | 74 |
| Fotografia 6 - Experimento principal (aspecto visual) | 75 |
| Gráfico 3 - Produção de biogás no experimento piloto (sete dias) | 76 |
| Gráfico 4 - Produção de biogás no experimento principal (25 dias) | 80 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Síntese de parâmetros considerados ideais para digestão | 26 |
| Tabela 2 - Sintaxe de busca e os resultados | 41 |
| Tabela 3 - Resultados obtidos nos procedimentos de filtragem | 42 |
| Tabela 4 - Tratamentos e frações adicionadas experimento principal | 45 |
| Tabela 5 - Tratamentos e frações adicionadas BMP | 50 |
| Tabela 6 - Teste de Shapiro-Wilk para normalidade da variável AUC do experimento piloto | 76 |
| Tabela 7 - Análise de variância para adição de nióbio à celulose | 77 |
| Tabela 8 - Teste de Tukey para comparação de médias de AUC do experimento piloto - efeito da adição de Ni à celulose | 77 |
| Tabela 9 - Análise de variância para adição de ferro ao nióbio | 78 |
| Tabela 10 - Teste de Tukey para comparação de médias de AUC do experimento piloto - efeito da adição de Fe ao Nb..... | 78 |
| Tabela 11 - Teste U de Mann-Whitney para comparação de medianas de AUC do experimento piloto - efeito da adição de Fe à celulose | 79 |
| Tabela 12 - Teste U de Mann-Whitney para comparação de medianas de AUC do experimento piloto - diferenças entre Fe e Nb | 79 |
| Tabela 13 - Teste de Shapiro-Wilk para normalidade da variável AUC do experimento principal | 81 |
| Tabela 14 - Teste t-Student para comparação de médias de AUC do experimento principal – diferença entre tratamento branco e celulose + nióbio | 81 |
| Tabela 15 - Teste U de Mann-Whitney para comparação de medianas de AUC do experimento principal – diferença entre tratamento celulose + ferro + nióbio e celulose + nióbio | 82 |
| Tabela 16 - Efeito inibitório nos tratamentos..... | 82 |
| Tabela 17 - Análise do H ₂ S no experimento principal | 83 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 | Objetivos | 14 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral..... | 14 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos | 15 |
| 1.2 | Justificativa | 15 |
| 1.3 | Estrutura da Tese | 16 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 18 |
| 2.1 | Energia renovável e sustentável | 18 |
| 2.2 | Resíduos orgânicos urbanos e digestão anaeróbica | 22 |
| 2.3 | Fatores que influenciam o processo da digestão anaeróbica | 26 |
| 2.4 | Formas de catálise no processo do biogás | 30 |
| 2.5 | Purificação do biogás | 35 |
| 2.6 | Aplicação do nióbio como catalisador | 38 |
| 3 | METODOLOGIA | 40 |
| 3.1 | Construção do portfólio da pesquisa | 41 |
| 3.2 | Catalisador de Fe/Nb₂O₅ | 43 |
| 3.3 | Experimentos laboratoriais | 43 |
| 3.3.1 | Experimento piloto..... | 44 |
| 3.3.2 | Experimento principal | 45 |
| 3.3.3 | Determinação do Potencial Técnico de Produção de Biogás do substrato 46 | |
| <u>3.3.3.1</u> | <u>Descrição do equipamento</u> | <u>47</u> |
| <u>3.3.3.2</u> | <u>Produção do gás</u> | <u>48</u> |
| <u>3.3.3.3</u> | <u>Descrição do ensaio</u> | <u>49</u> |
| <u>3.3.3.4</u> | <u>Inibição do processo de produção do biogás</u> | <u>51</u> |
| 3.4 | Descrição das análises estatísticas | 51 |
| 3.4.1 | Mediana e Intervalo Interquartilico | 51 |
| 3.4.2 | Cálculo da área sob a curva..... | 52 |
| 3.4.3 | Comparação entre tratamentos | 52 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 54 |
| 4.1 | Análise bibliométrica | 54 |
| 4.2 | Análise do conteúdo | 58 |
| 4.2.1 | Tipo de catalisadores utilizados na literatura..... | 58 |

| | | |
|-------------------------|---|------------|
| 4.2.2 | Principais resultados alcançados a partir da utilização dos catalisadores 60 | |
| 4.2.3 | Limitações encontradas na aplicação dos catalisadores..... | 70 |
| 4.3 | Análise dos experimentos laboratoriais..... | 72 |
| 4.3.1 | Análise qualitativa (aspectos visuais do experimento) | 72 |
| 4.3.2 | Experimento piloto..... | 75 |
| <u>4.3.2.1</u> | <u>Análise da Normalidade</u> | <u>76</u> |
| <u>4.3.2.2</u> | <u>Efeitos da adição de nióbio à celulose</u> | <u>77</u> |
| <u>4.3.2.3</u> | <u>Efeitos da adição de ferro ao nióbio</u> | <u>78</u> |
| <u>4.3.2.4</u> | <u>Efeitos da adição de ferro à celulose.....</u> | <u>78</u> |
| <u>4.3.2.5</u> | <u>Diferenças entre ferro e nióbio</u> | <u>79</u> |
| 4.3.3 | Experimento principal | 80 |
| <u>4.3.3.1</u> | <u>Análise da Normalidade</u> | <u>81</u> |
| <u>4.3.3.2</u> | <u>Diferença entre o tratamento branco e celulose + nióbio</u> | <u>81</u> |
| <u>4.3.3.3</u> | <u>Diferença entre o tratamento celulose + ferro +nióbio e celulose + nióbio 82</u> | |
| 4.4 | Teste de inibição (BMP) | 82 |
| 4.5 | Análise da pressão total de H₂S..... | 83 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES | 84 |
| 5.1 | Consideração final | 84 |
| 5.2 | Limitação da pesquisa | 85 |
| 5.3 | Sugestão para trabalhos futuros | 85 |
| REFERÊNCIAS..... | | 86 |
| | APÊNDICE A - Portfólio Final | 99 |
| | APÊNDICE B - Caracterização do catalisador Fe/Nb₂O₅..... | 104 |

1 INTRODUÇÃO

Com a contínua urbanização e desenvolvimento socioeconômico, a crise energética devido ao esgotamento dos combustíveis fósseis e bilhões de toneladas de resíduos orgânicos gerados pelos setores municipal, industrial e agrícola estão entre os maiores desafios enfrentados pelas cidades urbanas (KAZA *et al.*, 2018).

A geração de energia renovável desafia as empresas a envolver um processo em cadeia, no qual, todos os elos são corresponsáveis pela geração de novos produtos, processos, e pelo consumo e produção responsável, protegendo o meio ambiente e melhorando a vida das pessoas com que mantém interações. No contexto do desenvolvimento da energia renovável e sustentável, a produção de biometano provindo do biogás é uma alternativa bastante atraente (KALAISELVAN *et al.*, 2022).

O biogás é um recurso energético limpo e alternativo ao uso de combustíveis fósseis, tendo em sua composição metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), oxigênio (O_2) e outros compostos. Para o uso eficiente deste biocombustível, sua composição em metano deve ser superior a 50%. Dentre os métodos de produção de biogás, a biodigestão ou digestão anaeróbica é uma das técnicas mais comuns, em que um material biodegradável é decomposto por microorganismos na ausência de oxigênio. Compostos biodegradáveis incluem vários tipos de resíduos, por exemplo, lodo de esgoto municipal, biomassa, resíduos agrícolas, etc. (ZENG *et al.*, 2021), além de alimentares, que são o principal componente dos resíduos sólidos urbanos, com a geração de aproximadamente 1,3 bilhão de toneladas de produção global anual (WANG *et al.*, 2021).

Com exceção da biodigestão, o manejo de resíduos orgânicos ocorre geralmente por meio de aterro, compostagem e incineração, os quais estão associados a altos requisitos de terra, energia, financeiros, além de promoverem altos índices de emissão de gases de efeito estufa e poluição (TYAGI *et al.*, 2018). Assim, alternativas mais sustentáveis como a digestão anaeróbica possibilitam a transformação de resíduos em energia, a destinação correta de poluentes e a geração de biofertilizantes ricos em nutrientes (ZAMRI *et al.*, 2021).

O desafio e o ineditismo da proposta apresentada nesta tese é a utilização do nióbio como catalisador em uma alternativa de remoção do sulfeto de hidrogênio (H_2S) durante a biodigestão de compostos orgânicos. Visto que o H_2S é tóxico e prejudicial

ao ser humano e também, devido sua ação corrosiva, é prejudicial para máquinas e equipamentos utilizados no processo de produção do biogás. É importante ressaltar que todos os usos potenciais do biogás dependem de sua pureza.

As limitações das tecnologias atuais das formas de catálise (nanopartículas bimetálicas, conversão fotocatalítica, enzimática, degradação, por membrana entre outras) está no custo elevado do processo e na baixa disponibilidade de material no mercado, como o caso de catalizadores baseados em metais nobres.

O catalizador baseado em ferro e nióbio pode reduzir os custos do processo, uma vez que, o nióbio apresenta como características a estabilidade química, a alta condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, ductilidade e alta resistência à corrosão, ao calor e ao desgaste, conferindo ao metal a capacidade de melhorar as propriedades de materiais, tornando-os mais eficientes. Cumpre basicamente a mesma função do vanádio e titânio. Outra questão importante quanto a sua disponibilidade, o Brasil possui a maior parte do nióbio disponível no planeta (cerca de 94%) e também é responsável por grande parte da comercialização desse metal.

Uma vez que, a cinética da incorporação de compostos com nióbio em bioprocessos de tratamentos de resíduos não é conhecida, o objetivo principal dessa pesquisa é explorar a viabilidade da inclusão de compostos de nióbio em bioprocessos.

Nesse contexto, definiu-se como problema deste trabalho a seguinte pergunta: **Como ocorre a ação do catalisador a base de ferro e nióbio (Fe/Nb) na remoção do H₂S durante o processo de digestão anaeróbica?**

A hipótese provável é a de que o catalizador de ferro e nióbio desenvolvido, auxilia na redução da concentração de H₂S no biogás comparado com outras alternativas existentes na literatura.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

- Desenvolver um catalisador baseado em nióbio para obter biogás com menor concentração de H₂S.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Aplicar o catalisador desenvolvido no processo de digestão anaeróbica.
- Mapear os parâmetros considerados ideais para digestão anaeróbica.
- Comparar a produção de metano em diferentes condições de inclusão de nióbio.
- Analisar estatisticamente a influência do catalisador de nióbio na performance da produção de biogás, incluindo efeitos na concentração final de H₂S.

1.2 Justificativa

Com a crescente escassez de combustíveis fósseis e o aumento da conscientização sobre seu impacto nas mudanças climáticas, a exploração de metodologias para a geração de energia renovável vem tomando espaço na pesquisa científica. O biogás, um tipo de energia renovável, possui potencial para auxiliar na substituição da matriz energética atual, a qual se baseia primariamente em combustíveis fósseis e, desta forma, auxiliaria também na redução da emissão de gases de efeito estufa (AL-SHETWI *et al.*, 2020).

A produção de biogás por meio da digestão anaeróbica é bastante vantajosa do ponto de vista da economia circular e da ecologia. Entretanto, neste bioprocessos ocorre a formação de gases contaminantes como sulfeto de hidrogênio, amônia e monóxido de carbono. A faixa de produção de sulfeto de hidrogênio varia de um processo para outro e depende da quantidade de compostos de enxofre biodisponíveis no resíduo orgânico e do resultado da competição entre os microrganismos (DÍAZ *et al.*, 2011).

O H₂S é considerado um gás contaminante que deve ser removido antes da utilização do biogás. Este fator se deve ao seu alto potencial corrosivo e sua toxicidade a saúde humana. A inalação de grandes quantidades de H₂S pode levar a asfixia interna e longa exposição a cerca de 350 ppm já gera risco a vida, sendo que o odor característico do componente só é percebido em concentrações superiores a 500 ppm (KRONOS, 2014).

Além disso, a presença de H₂S no biogás favorece a formação de óxidos de enxofre e ácido sulfúrico na combustão, o que causa séria poluição do ar e danos em equipamentos de combustão. Portanto, a remoção de H₂S é um processo importante para o uso seguro e eficiente do biogás (MIAO *et al.*, 2018).

Frente ao exposto, as relevâncias referentes a este estudo são: I) Relevância Operativa: o uso e a inclusão de alternativas a favor da economia circular na geração de energias renováveis possibilitam reduzir custos com matéria-prima, gera ganhos ambientais, favorece a inovação e competitividade no mercado. II) Relevância Social: os investimentos em bioenergia podem aumentar o emprego, elevar e estabilizar a renda rural. A bioenergia pode contribuir para reduzir a volatilidade do preço da energia. III) Relevância Acadêmica: conhecer a cinética de bioprocessos que incorporam nióbio e analisar a performance da produção de biogás bem como as concentrações de H₂S.

Existe na literatura alguns trabalhos que abordam a utilização do nióbio como Sena et. al (2020), porém, não para a finalidade de remoção do H₂S na produção do biogás. Neste sentido, o ineditismo deste trabalho consiste na utilização do nióbio para a remoção do sulfeto de hidrogênio no processo da digestão anaeróbica, uma vez que o nióbio é um recurso brasileiro e apresenta como característica estabilidade química e atoxicidade. O Brasil é o maior fornecedor global de nióbio, um mineral encontrado em grande escala em reservas indígenas na Amazônia.

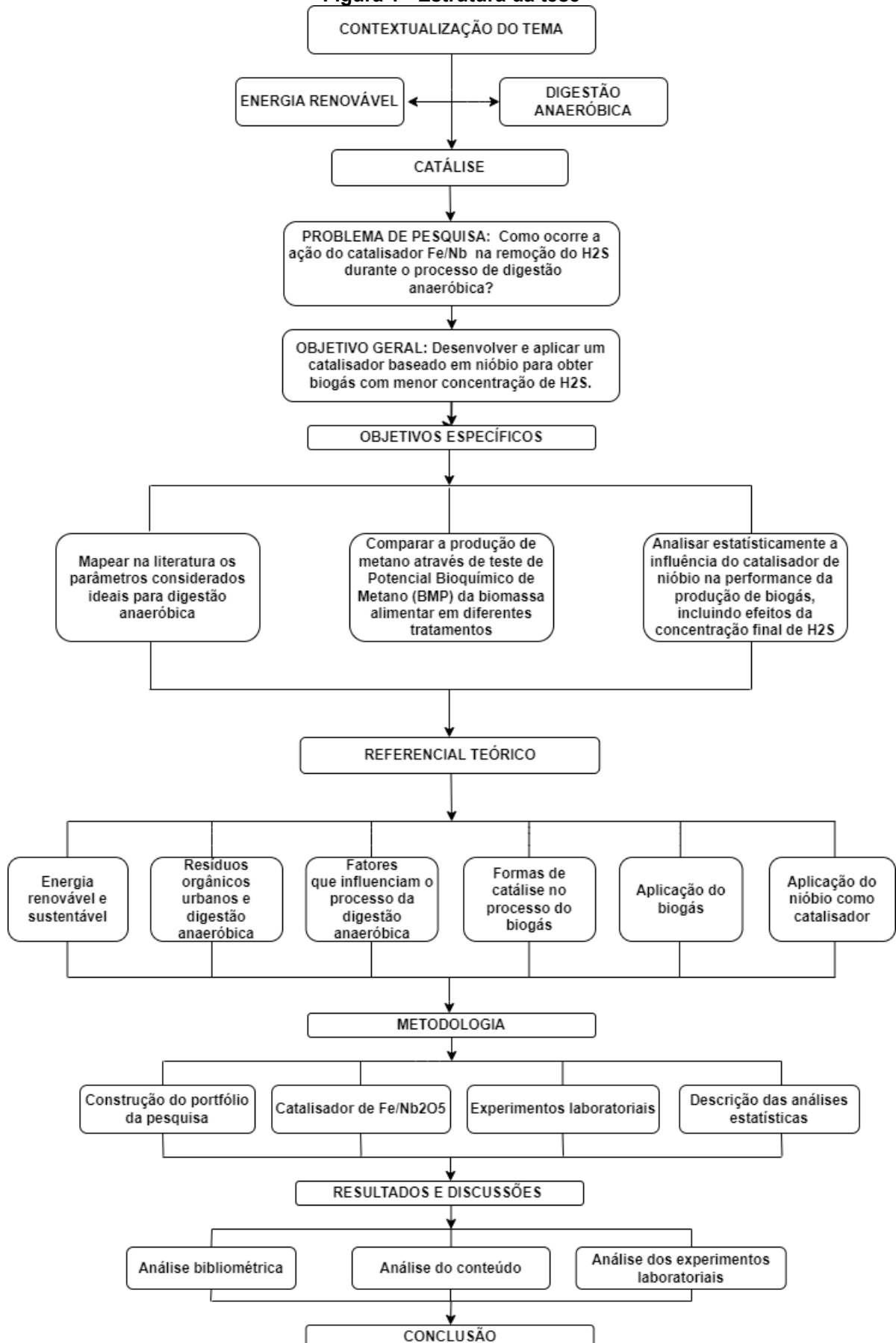
Deste modo, este trabalho objetiva, promover o desenvolvimento tecnológico, a inovação e a sustentabilidade na área de engenharia de produção, através da criação de novas formas de gestão das cadeias produtivas, prezando pelo uso efetivo e consciente dos recursos e melhorando técnicas de produção e integrando matérias-primas, mão-de-obra e equipamentos.

1.3 Estrutura da Tese

Esta tese encontra-se estruturada em cinco capítulos. O primeiro, já apresentado, introduz as considerações gerais acerca do tema e problema de pesquisa, objetivo geral e objetivos específicos, justificando sua relevância, inovação e ineditismo, finalizando com a estrutura do trabalho. O segundo capítulo corresponde à fundamentação teórica, onde são apresentadas as principais abordagens da literatura que norteiam este estudo. O terceiro capítulo corresponde aos procedimentos metodológicos que serão utilizados a fim de contemplar os objetivos propostos. Por fim, o quarto capítulo corresponde aos resultados obtidos na pesquisa e o quinto a conclusão.

A Figura 1 apresenta, de forma resumida, cada capítulo da estrutura citada e seu respectivo conteúdo.

Figura 1 - Estrutura da tese



Fonte: Autoria própria (2023)

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo aborda as características das energias renováveis e sustentáveis, os resíduos orgânicos urbanos e digestão anaeróbica, os fatores que influenciam o processo da digestão anaeróbica, bem como, formas de catálise no processo de biodigestão, além de exemplificar formas de aplicação do biogás e aplicação no nióbio como catalisador.

2.1 Energia renovável e sustentável

No mundo moderno, a difusão dos meios eletrônicos e o crescimento econômico e populacional ampliaram a necessidade por recursos energéticos. A sociedade começou a desenvolver tecnologias que pudessem transformar os recursos naturais em fontes de energia e, assim, estruturou-se uma diversificada matriz energética mundial. A matriz energética compreende as diferentes fontes de energia disponibilizadas, distribuídas e comercializadas para atender aos diversos setores da economia e da sociedade (BHATIA *et al.*, 2020).

A energia está entre os indicadores mais significativos no crescimento de um país e seu equilíbrio do consumo determina a prosperidade do mesmo. Os combustíveis fósseis são limitados e seu uso extensivo podem causar consequências danosas nas mudanças climáticas. Como resultado, um recurso alternativo de energia mais limpa é crucial (SAEED *et al.*, 2020).

Algumas mudanças importantes precisam ser feitas para alcançar o desenvolvimento de energia sustentável, são elas: i) a redução de emissões, ii) a substituição de energia baseada em combustível fóssil por energia renovável e iii) melhorar a eficiência energética (ØSTERGAARD *et al.*, 2020).

Fontes alternativas de energia renovável são matérias-primas produtora de energia que não utilizam derivados de petróleo ou outros combustíveis fósseis, são de baixo impacto ambiental e, portanto, sustentáveis. Além disto, tais fontes devem ser econômica e tecnicamente competitivas, fáceis de armazenar e transportar, ecologicamente corretas e facilmente disponíveis (CARVALHO *et al.*, 2020).

O desenvolvimento de tecnologias para a produção de energia renovável está sendo impulsionado pelo aquecimento global, mudanças climáticas, segurança energética, redução de custos e redução de emissões de gases estufa. A integração de fontes renováveis na rede elétrica traz muitas vantagens não apenas para o setor

elétrico, mas também para os setores social, econômico e ambiental (AL-SHETWI, 2022).

Para Carvalho *et al.* (2020), o Brasil possui vantagens competitivas em geração de energia renovável e economia de combustíveis fósseis para fins energéticos, pois possui grandes extensões territoriais, clima tropical e conhecimento científico e tecnológico das lavouras no sentido do que gera maior produtividade e consequentemente maior quantidade de biomassa.

A energia renovável agora responde por um recorde de 29% do mix de geração de eletricidade mundial. A China lidera a maior parcela de capacidade de energia renovável, seguida pelos EUA, Brasil, Índia e Alemanha (GLOBAL STATUS REPORT, 2021). No setor elétrico em nível global, uma das tecnologias que mais rapidamente se expandiu tem sido a energia eólica. Esse tipo de energia é gerada por meio dos ventos, os quais movimentam turbinas e transformam a energia mecânica em energia elétrica. A capacidade mundial de energia eólica (*onshore*¹ e *offshore*²) expandiu-se significativamente nas últimas duas décadas, passando de 7,5 GW em 1997 para 733 GW em 2020 de acordo com dados da Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA, 2021).

A energia solar tem sido o tipo mais renovável de energia elétrica produtora desde 2013 até hoje. Utiliza um dos recursos mais abundantes do nosso planeta: a luz do sol, existem duas tecnologias que permitem a captação de energia proveniente da luz solar, a fotovoltaica (captação feita por painéis solares) e a energia térmica ou heliotérmica (captação feita por meio de espelhos, para um ponto específico, aquecendo-o até altas temperaturas). Até o final de 2020, pelo menos 15 países tinham capacidade suficiente em operação para atender pelo menos 5% de sua demanda de eletricidade com energia solar fotovoltaica (GLOBAL STATUS REPORT, 2021).

A energia hidrelétrica é uma forma de energia obtida a partir do fluxo de água e é uma das formas mais econômicas de gerar energia elétrica, quando apresenta o recurso disponível (água). Apesar do fato de que a energia hidrelétrica representou a

¹ A energia eólica onshore é gerada pelo aproveitamento da força do vento - o movimento das massas de ar - através dos aerogeradores instalados em terra.

² A energia eólica que se obtém aproveitando a força do vento que sopra em alto-mar, onde este alcança uma velocidade maior e mais constante, devido à inexistência de barreiras.

maior parte da capacidade global de energia renovável, com uma capacidade acumulada de 1211 GW em 2020, o aumento anual da energia hidrelétrica é muito menor do que a energia solar e eólica nos últimos anos (IRENA, 2021).

O calor que vem das profundezas da crosta terrestre é conhecido como energia geotérmica. Água e/ou vapor transportam energia geotérmica para a superfície da Terra. Aproximadamente 0,15 GW de nova capacidade de geração de energia geotérmica entrou em operação em 2020, aumentando o total global para aproximadamente 14,1 GW (IRENA, 2021).

A energia das marés, das ondas e da corrente marítima pode ser aproveitada para gerar energia. Em 2020, a energia marítima foi responsável pela menor porcentagem da capacidade renovável total globalmente, com uma capacidade acumulada de 526,8 MW (GLOBAL STATUS REPORT, 2021).

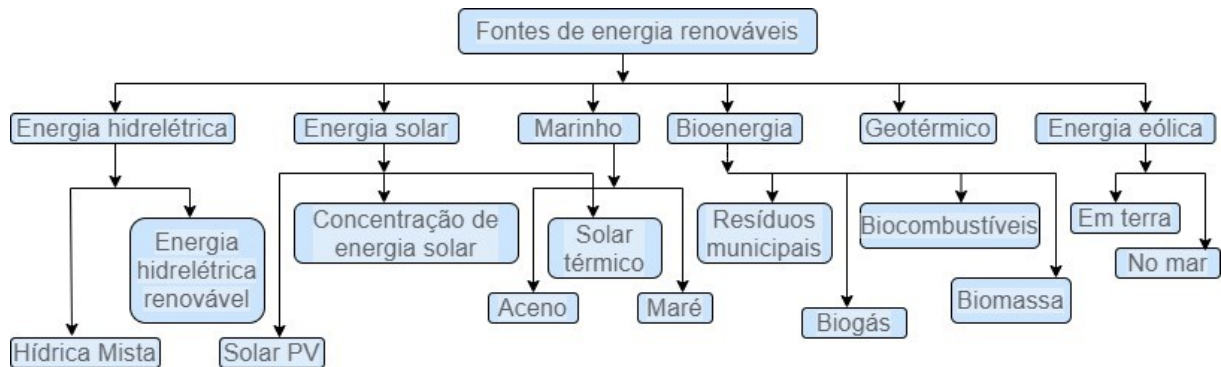
A conversão de resíduos em energia é outra forma importante de bioenergia. É uma forma de utilizar o lixo municipal como fonte de energia renovável, pois abordará as dificuldades de descarte de resíduos e a iminente crise de energia (CHUM *et al.*, 2011).

O uso da bioenergia ocorrida por meio de biorrefinarias; biocombustíveis líquidos feitos de bagaço e outras plantas; sistemas de aquecimento de pellets de madeira; biogás gerado a partir da digestão anaeróbica de resíduos; e outras tecnologias são exemplos de tecnologia moderna de bioenergia. A combustão de biomassa, que inclui madeira, carvão tradicional e esterco animal, é caracterizada como bioenergia tradicional (CHUM *et al.*, 2011).

Em 2019, o valor de mercado global da transformação de resíduos em energia atingiu US\$ 35,1 bilhões, liderado por países em desenvolvimento (STATISTA, 2021). A energia gerada a partir de bioenergia em todo o mundo aumentou de 68,85 GW para 127,2 GW entre 2010 e 2020 (GLOBAL STATUS REPORT, 2021).

A energia renovável está crescendo a um ritmo acelerado graças às tecnologias de ponta que reduzem os custos e começam a cumprir a promessa de um futuro de energia limpa. A Figura 2 apresenta de maneira resumida as fontes de energia renovável mais comuns.

Figura 2 - Resumo das fontes de energia renováveis



Fonte: Adaptado de Al-Shetwi et al. (2020); Global Status Report, (2021)

De acordo com a Agência Internacional de Energia Renovável (2021) a quantidade global de energia renovável era de 2.799 GW no final de 2020. Sendo, a capacidade total de energia hidrelétrica 1.211 GW (43%), o que representou a maior participação global total.

Com uma capacidade de 733 GW (26%) e 714 GW (cerca de 26%), respetivamente, a energia eólica e solar contribuíram em igual quantidade para o restante. Os 5% restantes provenientes de outras fontes de energia renovável incluíram 127 GW (4,5%) de bioenergia, 14 GW (0,5%) de energia geotérmica além de 500 MW de energia marinha. Em alguns locais, a participação da energia eólica e solar fotovoltaica aumentou (IRENA, 2021).

Desde o início da expansão global da energia renovável, alguns desafios e obstáculos são observados, sejam eles de cunho sociais, técnicos, econômicos ou ambientais. A falta de conhecimento e conscientização dos benefícios das energias renováveis e incertezas sobre a viabilidade financeira e os benefícios ecológicos dos projetos de instalação da energia renovável, podem levar à oposição pública à mudança de fontes de energia convencionais para renováveis (BATEL, 2020).

O crescimento da produção de energia renovável e sua integração na rede elétrica começaram a impactar a estabilidade, segurança e operação da rede elétrica. Os desafios técnicos mais recentes são: a estabilidade de tensão, a qualidade de energia e a estabilidade de frequência (AL-SHETWI et al., 2020).

O alto capital inicial, custos de transação, falta de instituições financeiras, falta de investidores, entrada no mercado, disponibilidade de incentivos, regras de precificação de energia desfavoráveis, concorrência de combustíveis fósseis, situação econômica do país e menos subsídios em comparação com os tradicionais

combustíveis são as barreiras econômicas e financeiras consideradas nesse meio (KUMAR, 2020).

Nas barreiras tecnológicas está a disponibilidade limitada de infraestrutura, conhecimento ineficiente de operações e manutenção, iniciativas insuficientes de pesquisa e desenvolvimento e complexidades técnicas, como armazenamento de energia e indisponibilidade de padrões (SINSEL *et al.*, 2020).

Fatores como falta de políticas nacionais, obstáculos burocráticos e administrativos, incentivos inadequados, metas governamentais impraticáveis e falta de padrões e certificações impediram que as energias renováveis se expandam drasticamente (CABRERA-TOBAR *et al.*, 2016).

Assim, ressaltamos a necessidade e importância de estudos sobre a produção de energia sustentável. O biogás tornou-se uma opção eficiente para geração de energia e é ambientalmente adequado para o destino de matéria orgânica. Especificamente, pelo fato de poder ser gerado de forma contínua, difere da energia eólica ou solar. É possível estocá-lo a custos baixos, seja na forma de matéria-prima, seja como gás comprimido. Além disso, devido à sua estabilidade, pode atuar como mecanismo regulador da intermitência dessas outras fontes.

2.2 Resíduos orgânicos urbanos e digestão anaeróbica

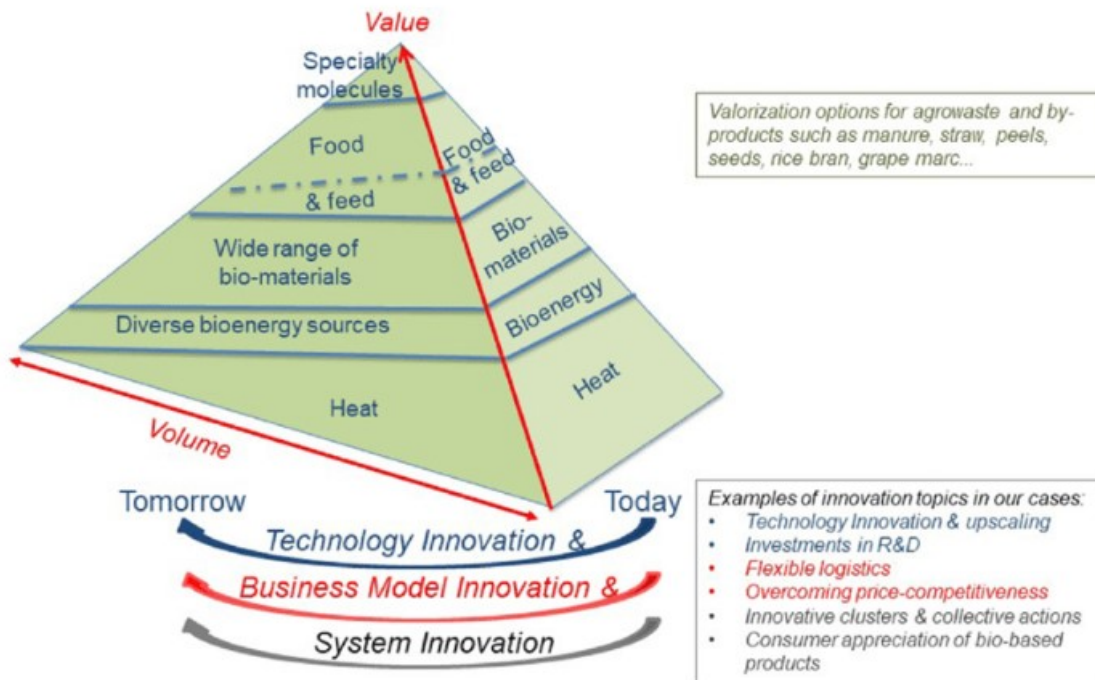
Os resíduos urbanos são um resíduo biodegradável que compreendem resíduos heterogêneos provenientes de jardins, parques, residências, restaurantes, restauração, estabelecimentos comerciais e indústria alimentar e são recolhidos pelos órgãos municipais. De acordo com Sisto *et al.* (2017), normalmente os resíduos contêm uma mistura de alimentos, resíduos de jardim, papéis mistos, jornais, madeira e papelão. Tal matéria orgânica deve ser tratada seguindo o conceito de resíduo para recurso e gestão sustentável de resíduos (LIU *et al.*, 2017).

Sendo assim, apostar nas práticas de gestão do desperdício alimentar e na valorização do desperdício alimentar ajuda a evitar o aquecimento global. A bioenergia pode ser empregada na produção de eletricidade, geração de calor, no setor de transporte e ajudar a eliminar problemas associados a aterros sanitários e emissões de gases de efeito estufa (CRISTÓBAL *et al.*, 2018).

Resíduos e subprodutos alimentares podem ser transformados em recursos valiosos usando processos de conversão intensificados. Podem resultar em novos produtos de valor agregado, como bioenergia, biofertilizantes, biomateriais e

biomoléculas (DONNER *et al.*, 2021) conforme apresenta a Figura 3, a pirâmide de valor de biomassa, na qual a tendência de maior valor agregado é representada.

Figura 3 - Pirâmide de valor da biomassa e caminhos de inovação resultando em produtos de maior valor agregado



Fonte: Donner *et al.*, (2020)

A conversão de resíduos pode auxiliar na redução de efeitos adversos na biodiversidade, evitar prejudicar o solo, bem como auxiliar na segurança alimentar. A exploração lucrativa de resíduos é um problema complexo e multidisciplinar, pois exige conhecimento dos materiais, tecnologias, mercado e questões socioeconômicas relacionadas à valorização do fluxo secundário (DONNER *et al.*, 2021).

Esforços em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), modelagem de negócios e definição de condições estruturais são necessários para permitir uma conversão completa dos alimentos e dos resíduos em rações, bioenergia e produtos de base biológica, para aumentar o potencial de biomassa. Aumentar a conscientização sobre as oportunidades de valorização e comercialização em setores alternativos, e a aceitação dos consumidores de produtos reutilizados ou à base de resíduos precisa ser estimulada (CAMACHO-OTERO *et al.*, 2018)

De acordo com Cristóbal *et al.* (2018), biocombustíveis (biohidrogênio, biodiesel, bioetanol, biometano), produtos químicos (ácido carboxílico, ácido cítrico, salicílico, ácido fórmico, ácido acético), biomateriais, biomassa, bioeletricidade,

biofertilizantes, nanomateriais e ração animal podem ser produzidos usando abordagem de biorrefinaria com tratamento aprimorado.

Quanto a conversão de resíduos alimentares em biorrefinaria em escala comercial, segundo Morone e Imbert (2020) alguns fatores precisam ser considerados, são eles: o volume e qualidade dos resíduos alimentares; a informação para a recolha de resíduos alimentares (melhorar a homogeneidade dos produtos de base biológica produzidos a partir de resíduos alimentares); as fontes de desperdício de alimentos; a transferência e o armazenamento; a implementação de políticas de produtos de base biológica e a conscientização pública para aumentar a demanda e oferta de produtos de base biológica.

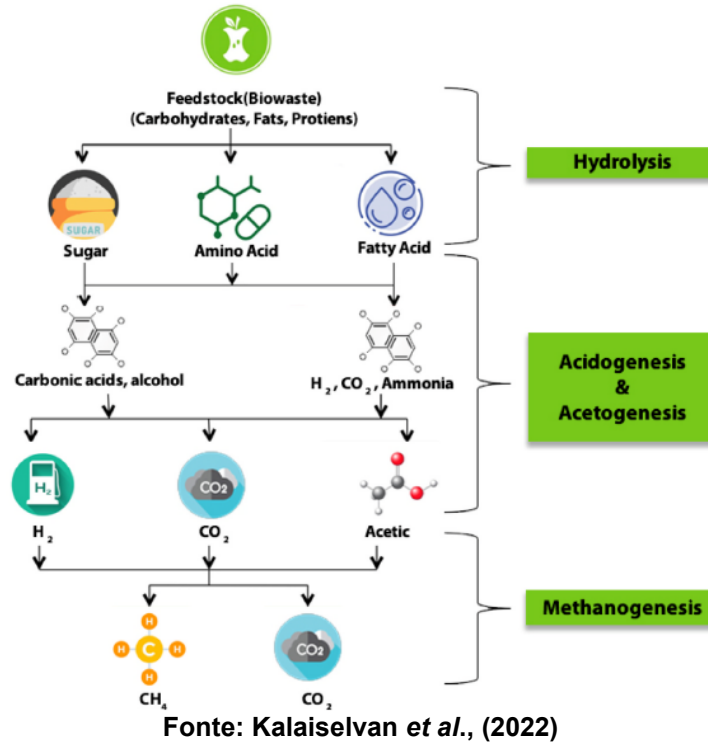
A digestão anaeróbica é um método bem estabelecido e tradicional para estabilizar resíduos ricos em orgânicos, como resíduos de animais e culturas, indústria alimentícia e resíduos municipais. O resíduo da digestão anaeróbica, também chamado de digerido, precisa ser gerenciado por técnicas de pós-tratamento para evitar a contaminação do ar, solo e água, visto que contém considerável carbono, nitrogênio e fósforo (GONG *et al.*, 2010).

O pós-tratamento do digerido apresenta alguns benefícios econômicos, dentre eles um aumento na recuperação de metano por tonelada de matéria-prima alimentada do digestor e uma diminuição no custo do pós-tratamento de digeridos tipicamente eliminando o pré-tratamento de substratos brutos, que são processos caros (BISWAS *et al.*, 2012).

O biogás da digestão anaeróbica é um dos recursos energéticos limpos e alternativos. Para o uso eficiente do biogás, a composição do metano deve ser superior a 50%. A função da digestão anaeróbica é decompor material biodegradável por microorganismos na ausência de oxigênio. Nesse material biodegradável inclui vários tipos de resíduos (alimentares, lodo de esgoto municipal, biomassa, resíduos agrícolas, etc.) (ZENG *et al.*, 2021).

A condução da digestão anaeróbica se dá por meio de etapas que ocorrem simultaneamente. São elas a hidrólise, a acidogênese, a acetogênese e a metanogênese, as quais são catalisadas por um consórcio de microrganismos hidrogenotróficos, acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos (GLIVIN *et al.*, 2021). Também denominado processo de conversão bioquímica da digestão anaeróbica, tais etapas são demonstradas na Figura 4.

Figura 4 - Etapas do processo da digestão anaeróbica



Na primeira etapa, os polímeros insolúveis se decompõem em oligômeros e monômeros solúveis por meio da ação de microrganismos hidrolíticos. Os carboidratos, lipídios e proteínas são transformados então em açúcares, ácidos graxos de cadeia longa e aminoácidos ainda por microrganismos hidrolíticos. Na etapa seguinte, as moléculas solúveis são convertidas em CO_2 e H_2 juntamente com ácido acético, ácido propiônico, etanol e álcoois por bactérias acidogênicas. Com o suporte do agente redutor de prótons, os ácidos graxos voláteis longos, bem como os álcoois, se oxidam em ácido acético e H_2 durante a acetogênese (terceira etapa) quando os microrganismos acetogênicos atuam sobre a matéria orgânica. Durante a última fase (metanogênese) são gerados metanogênios nomeadamente hidrogenotróficos e acidogênicos. Isso é causado pela redução de CO_2 a H_2 bem como a depuração do ácido acético que se forma na terceira fase (HUSSAIN *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021; FAGUNDES *et al.*, 2020).

A sobrevivência e as atividades dos metanogênios são baseadas em diversos parâmetros como pH, temperatura, taxa de carga orgânica, tipos de biodigestores. Além disso, esses parâmetros influenciam a produção de biogás em termos de rendimento e composição (KALAISELVAN *et al.*, 2022).

São esses parâmetros (fatores) que podem interferir no processo de produção de biogás em termos de quantidade e qualidade de produção. A aplicação contínua de uma estratégia econômica, ambiental e tecnológica integrada aos processos e produtos, a fim de aumentar a eficiência no uso de matérias-primas (como o monitoramento) garantem o sucesso do processo.

2.3 Fatores que influenciam o processo da digestão anaeróbica

A produção de biogás em sistemas de digestão anaeróbica de resíduos de alimentos, variam em função das características do substrato e inóculo utilizados e de parâmetros operacionais. A quantidade e qualidade de biogás dependem dos ingredientes e suas composições no biorresíduo. A variação dos parâmetros operacionais (físicos e químicos) afeta o desempenho dos digestores e estes devem ser monitorados para manter o processo de digestão em boa performance (GLIVIN; SEKHAR, 2019). Nesse contexto, vale ressaltar que as condições como temperatura, valor de pH, taxa de carga orgânica, tempo de retenção hidráulica e condições de mistura, influenciam significativamente na formação e na qualidade do biogás (ZAMRI et al., 2021).

Os parâmetros descritos na Tabela 1 expressam dados encontrados na literatura sob a perspectiva de diferentes autores e estudos realizados referente a eficiência da digestão anaeróbica.

Tabela 1 - Síntese de parâmetros considerados ideais para digestão anaeróbica de resíduos

(continua)

| Parâmetros | Valores | Referências |
|-------------|--|---|
| Semeadura | 2:1 | Marder <i>et al.</i> , 2021 |
| Temperatura | 35°C e 55°C Mesofílicas e Termofílicas respectivamente. | Nega <i>et al.</i> , 2021 |
| | Entre 30°C e 40 °C Mesofílicas e entre 50°C e 60°C Termofílicas. | Toutian <i>et al.</i> , 2020 Lv <i>et al.</i> , 2019 León <i>et al.</i> , 2018 Komemoto <i>et al.</i> , 2009 Hartmann; Ahring, 2006 Kim <i>et al.</i> , 2002 |

Tabela 1 - Síntese de parâmetros considerados ideais para digestão anaeróbica de resíduos

(conclusão)

| Parâmetros | Valores | Referências |
|-------------------------------------|--|---|
| pH | Entre 5,5 e 8,5. | Ali <i>et al.</i> , 2019 Siddique <i>et al.</i> , 2018 Samani Majd <i>et al.</i> , 2017 |
| | Entre 5,5 a 6,5 (Acidogênese) e 6,5 a 8,2 (Metanogênese) | Mao <i>et al.</i> , 2015 Zhang <i>et al.</i> , 2014 |
| | 7 | Syaichurrozi <i>et al.</i> , 2018 |
| Relação C/N | Entre 20 e 30. | Rahman <i>et al.</i> , 2017 Puyuelo <i>et al.</i> , 2011 Li <i>et al.</i> , 2015 Jain <i>et al.</i> , 2015 Mao <i>et al.</i> , 2015 |
| Sólidos totais | Entre 8% e 10%. | Loganath; Mazumder, 2018 Indren <i>et al.</i> , 2020 |
| Teor de umidade | Entre 60% e 90% do peso do conteúdo total. | Loganath; Mazumder, 2018 Indren <i>et al.</i> , 2020 |
| Taxa de Carregamento orgânico (OLR) | 11,2 ± 5gVS/litro/dia estrume de porco. 7,5 ± 5gVS/litro/dia resíduos vegetais. 2,5 ± 5gVS/litro/dia estrume gado. | Aboudi <i>et al.</i> , 2015 |
| Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) | 6 kg VS/m ³ /dia resíduo sólidos urbanos. | Hartmann; Ahring, 2006 |
| | 15 a 20 dias podendo ser estendida. | Glivin; Sekhar, 2019 Wu <i>et al.</i> , 2020 Marder <i>et al.</i> , 2021 Anyaku; Baroutian, 2018 |
| Agitação | Variável de acordo com a técnica. | Nsair <i>et al.</i> , 2019 González-Cortés <i>et al.</i> , 2021 |
| | Tanque de agitação contínua | Zamri <i>et al.</i> , 2021 |

Fonte: Aatoria própria (2022)

Segundo Tawfik *et al.* (2022) a composição do digerido é determinada pelo tipo de resíduo e pelos parâmetros operacionais da digestão anaeróbica. Sendo assim, não há uma composição padrão e a utilização do digerido tornou-se um gargalo

crítico que limitará a futura expansão da indústria de biogás (XIA; MURPHY, 2016; PENG *et al.*, 2020). Atualmente o digerido além de ser utilizado na geração de energia é utilizado em compostagens e como fertilizante agrícola.

No processo de digestão anaeróbica para aumentar a atividade microbiana utiliza-se a técnica denominada sementeira, na qual se transfere inóculos bacterianos de um meio de cultura ou material a ser analisado para um outro meio de cultura. A proporção inicial utilizada geralmente é de 2:1 e mantida por 21 dias (MARDER *et al.*, 2021).

A atividade enzimática das bactérias depende estritamente da temperatura, ela influencia na velocidade do metabolismo das bactérias, no equilíbrio iônico e na solubilidade dos substratos. Para o melhor funcionamento da digestão anaeróbica a temperatura em condições mesofílicas (para manter estabilidade no processo) e termofílicas (melhor desempenho de partida e produção do biogás) são mais aplicadas (HARTMANN; AHRING, 2006). Nesse processo a faixa da temperatura deve ser mantida entre 35°C e 55°C respectivamente (NEGA *et al.*, 2021), sendo entre 30°C e 40 °C mesofílicas e entre 50°C e 60°C termofílicas (TOUTIAN *et al.*, 2020; LV *et al.*, 2019; LEÓN *et al.*, 2018; KOMEMOTO *et al.*, 2009; HARTMANN; AHRING, 2006; KIM *et al.*, 2002).

O valor do Potencial Hidrogeniônico (pH) é um fator essencial que categoriza a alcalinidade ou acidez do meio de cultura, o pH é um fator essencial que afeta a eficiência da produção de metano. O valor de pH adequado varia entre 5,5 e 8,5 para a produção de biogás (ALI *et al.*, 2019; SIDDIQUE *et al.*, 2018; SAMANI MAJD *et al.*, 2017). Sendo que um pH neutro tem sido relatado para a melhor eficiência de produção (SYAICHURROZI *et al.*, 2018). Além disso, Mao *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2014) consideram o pH ótimo para a acidogênese e estágios metanogênicos variações entre 5,5 a 6,5 e de 6,5 a 8,2, respectivamente.

A relação Carbono/Nitrogênio (C/N) do substrato ou material orgânico é outro parâmetro importante. Carbono e nitrogênio são as fontes essenciais de energia e desenvolvimento de nova estrutura celular e são usados para indicar o nível de nutrientes do substrato no processo de digestão anaeróbica (JAIN *et al.*, 2015; MAO *et al.*, 2015). O valor ótimo para a relação C/N deve ser 20/ 30. Valores mais altos (relação C/N:20/30) indicam rápido consumo de nitrogênio pelas bactérias metanogênicas, o que resulta em perda de eficiência do processo e baixa produção de biogás (PUYUELO *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015; RAHMAN *et al.*, 2017).

A amônia desempenha um papel importante no equilíbrio da relação C/N, o que pode afetar significativamente o desempenho da digestão anaeróbica. Ela é formada durante o processo de biodegradação de proteínas ou outros substratos orgânicos ricos em nitrogênio. A amônia está em um nível baixo quando a relação C/N da matéria-prima está acima de 30, resultando em menor desempenho da digestão anaeróbica, bem como menor rendimento de metano (WANG *et al.*, 2012). Nesse sentido, baixas concentrações de amônia são necessárias para o crescimento de bactérias, enquanto níveis mais altos resultam na inibição de microrganismos (LAUTERBÖCK *et al.*, 2012).

O processo de biodegradação de ácidos graxos de cadeia longa (por exemplo: ácido oleico, ácido linoleico e ácido palmitoleico - subprodutos intermediários do processo de degradação lipídica) também é considerado uma etapa limitante do processo da digestão anaeróbica (OH; MARTIN, 2010). Maiores concentrações ácidos graxos resultam em falha do processo e inibem os microrganismos anaeróbios (a adsorção dos ácidos graxos de cadeia longa na parede e membrana celular afeta os processos metabólicos de transporte) (PALATSI *et al.*, 2009; OH; MARTIN, 2010).

As características de Sólidos Totais e teor de umidade na matéria-prima desempenham um papel vital na produção de biogás. Ajuda os micróbios a acessar as substâncias, melhorando assim a circulação de elementos além de seus alimentos (LOGANATH; MAZUMDER, 2018). Além disso, o conteúdo máximo de sólidos totais na carga de materiais para o biodigestor pode ser de até 40% com base no projeto do digestor. O valor ótimo entre 8% e 10% é o melhor para a produção de biogás. O aumento da concentração de água levará a uma menor concentração de nutrientes. O teor de água dentro do biodigestor deve variar de 60% a 90% do peso do conteúdo total (INDREN *et al.*, 2020).

A taxa de carregamento orgânico é a quantidade de resíduos biológicos alimentada ao biodigestor com base na proporção de alimentos para bactérias. A quantidade de biogás varia de acordo com essa taxa. A taxa de carregamento orgânico ideal para estrume de porco e resíduos vegetais é de 11,2, 7,5 e 2,5 ± 5gVS/L/dia respectivamente e para lodo é de 23 ± 5gCOD/litro/dia (ABOUDI *et al.*, 2015). Diante ao exposto, Hartmann e Ahring (2006) relatam a taxa de carregamento orgânico em torno de 6 kg VS/m³/dia como ideal para a produção de biogás com misturas de resíduos sólidos urbanos.

Outro parâmetro do bioprocesso a ser considerado é o tempo de retenção ou de detenção hidráulico é definido como o período de retenção dos substratos dentro do digestor para geração de biogás. O período depende dos tipos de matéria-prima e da temperatura do digestor. É calculado em termos de dias e normalmente varia entre 15 a 20 dias (ANYAOKU; BAROUTIAN, 2018; GLIVIN; SEKHAR, 2019; WU *et al.*, 2021). Dependendo da taxa de aplicação orgânica, dos tipos de resíduos carregados no biodigestor, das proporções em sua mistura, da diluição do material no biodigestor e do tipo do biodigestor, a retenção pode ser estendida para o processo alcançar o máximo de eficiência (GLIVIN; SEKHAR, 2019). O baixo tempo de retenção hidráulico é uma vantagem do ponto de vista econômico, pois reduz o investimento de capital (WU *et al.*, 2021).

A agitação é o processo de misturar o substrato e os micróbios dentro do biodigestor. Esse processo ajuda a melhorar o contato de micróbios aos substratos, levando a uma digestão adequada (NSAIR *et al.*, 2019). A agitação é realizada usando métodos elétricos ou métodos mecânicos. Lâminas verticais ou horizontais são usadas para agitação (GONZÁLEZ-CORTÉS *et al.*, 2021). De acordo com Zamri *et al.* (2021) tanque de agitação contínua foram as opções de melhor desempenho para controlar as condições biológicas para o pós-tratamento do digerido.

Além dos parâmetros operacionais, o modo em que a catálise dos resíduos em biogás ocorre é um fator a ser analisado, como descrito na próxima seção.

2.4 Formas de catálise no processo do biogás

As técnicas de pré-tratamento da biomassa contempladas na literatura abordam tratamentos físicos, químicos, biológicos e térmicos da matéria-prima. A aplicação de um pré-tratamento geralmente leva a um aumento da quantidade de biogás e das taxas de produção, sendo os custos de energia cobertos pela produção adicional de biogás (APPELS *et al.*, 2008).

Catálise é denominada a reação que ocorre na presença de um catalisador. O catalisador é uma espécie química que faz as moléculas reagentes aumentar a velocidade da reação. Tanto em escala laboratorial quanto industrial, não existe uma dosagem ou intensidade de tratamento ideal disponível (APPELS *et al.*, 2011).

São os fatores internos relacionados às propriedades físico-químicas dos materiais combinados e os fatores externos relacionados ao método e condições de

preparação dos catalisadores que regem o padrão de estrutura /morfologia desejada para a aplicação dos mesmos (TANG *et al.*, 2019).

A abordagem de formação de nanopartículas bimetálicas está atualmente atraindo muita atenção e já encontrou ampla aplicação em várias áreas como na catálise heterogênea, eletrocatalise, energia, optoeletrônica, magnética e médica. Os efeitos benéficos no desempenho catalítico obtidos têm sido atribuídos a interações sinérgicas entre os dois metais devido a efeitos químicos de superfície (eletrônicos e/ou geométricos) e estruturais. (FERRANDO *et al.*, 2008).

A diferença no desempenho de metais nobres e metais de transição se dá à capacidade dos metais nobres de se dispersarem melhor nas estruturas de suporte e reterem um tamanho de partícula pequeno (PRICE *et al.*, 2020).

A maioria dos estudos relatados até agora concorda que os catalisadores bimetálicos ródio/níquel são os mais ativos, tolerantes ao carbono e ao enxofre em comparação com os catalisadores monometálicos de níquel para a reação de reforma a seco do metano (GARCÍA-DIÉGUEZ *et al.*, 2011).

Verificou-se que a adição de platina a catalisadores de níquel aumenta a redutibilidade das partículas de níquel e o número de sítios ativos catalíticos, (TANKSALE *et al.*, 2008).

Entre os catalisadores de metais nobres investigados para a reforma de dióxido de carbono e de metano, o paládio é de especial interesse exibindo alta atividade e seletividade para a produção de gás de síntese (BARAMA *et al.*, 2009).

O rutênio é caracterizado pelo menor custo dentre os metais nobres, sua combinação com o níquel tornou-se atrativa para a síntese de catalisadores bimetálicos. Uma melhora significativa da atividade catalítica e estabilidade foi observada em catalisadores de rutênio-níquel suportados por dióxido de silício (ZHOU *et al.*, 2018).

Devido à sua configuração eletrônica semelhante, monóxido de carbono e níquel podem facilmente formar nanopartículas de ligas bimetálicas, que demonstraram ter desempenho superior em comparação com catalisadores monometálicos, em particular em temperaturas baixas e intermediárias (WU *et al.*, 2019).

O ferro é outro metal de transição que foi sugerido para melhorar a atividade catalítica e a estabilidade após sua adição em catalisadores à base de níquel. O

melhor desempenho de reforma foi atribuído à formação da liga ferro-níquel e às suas propriedades redox melhoradas (SONG *et al.*, 2020).

O sistema bimetálico molibdênio-níquel atraiu um interesse notável em nanopartículas de liga molibdênio-níquel suportadas ou em catalisadores de carboneto de molibdênio modificado com níquel (Mo_2C) (YAO *et al.*, 2017).

Entre várias combinações de catalisadores cobre-níquel tem recebido atenção considerável porque o cobre é relativamente barato e tem estrutura cristalina semelhante ao níquel (metais cúbicos de face centrada com constantes de rede semelhantes), o que pode resultar em um cobre-níquel estável (CHATLA *et al.*, 2020).

Um aumento significativo de ambas as conversões de metano e dióxido de carbono foi observado por Du *et al.* (2014) ao incorporar monóxido de carbono em Mo_2C , a presença de monóxido de carbono no carboneto resultou em um aumento da resistência à oxidação dos catalisadores de monóxido de carbono- molibdênio.

Os metais de transição são considerados bons catalisadores para a reforma de hidrocarbonetos, catalisadores à base de níquel são mais usados na produção de hidrogênio pelo processamento termoquímico de plásticos e biomassa principalmente devido à sua estabilidade em altas temperaturas e alta seletividade para hidrogênio (LAKHAPATRI; ABRAHAM, 2011; WU; WILLIAMS, 2009).

Diferentes biomassas têm sido utilizadas como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, e a catálise enzimática tem mostrado potencial promissor para alcançar processos viáveis e sustentáveis. Enzimas são biomoléculas que possuem atividade catalítica e alto grau de especificidade. Essas proteínas são ativas em condições de operação suaves (temperatura, pressão e pH) e geram menos subprodutos indesejados em comparação com os catalisadores químicos clássicos (AHORSU *et al.*, 2018).

Algumas das principais enzimas são as amilases, utilizadas na hidrólise do amido de milho para produzir etanol de primeira geração por meio de um processo bem estabelecido. As celulasas e xilanases são promissoras na hidrólise de lignocelulósicos para a produção de etanol de segunda geração e as lipases, são catalisadores interessantes para converter efetivamente triacilgliceróis e ácidos graxos livres de vários óleos vegetais ou gorduras animais em biodiesel (RAMOS *et al.*, 2022).

No que tange a classificação dos biocombustíveis, eles podem ser subclassificados de acordo com suas matérias-primas em combustíveis de primeira (1G), segunda (2G), terceira (3G) e quarta geração (4G) (AHORSU *et al.*, 2018).

O combustível 1G é derivado de culturas alimentares (cana-de-açúcar, milho, trigo, beterraba e soja), apesar de ser o tipo de biocombustível mais utilizado, apresenta algumas desvantagens, como altos custos e concorrência com o setor de alimentos (Liu *et al.*, 2021). Por esse fato, surgiram os biocombustíveis 2G por serem produzidos a partir de resíduos florestais e agroindustriais contendo principalmente celulose, hemiceluloses e lignina, os chamados materiais lignocelulósicos, estes apresentam alto custo de processamento (AHORSU *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2021). Os biocombustíveis 3G e 4G são provenientes de microrganismos nativos e recombinantes usados como matéria-prima, respectivamente, a extração de lipídios de microalgas consome muita energia (AHORSU *et al.*, 2018).

Estudos mostram que um estágio prévio de hidrólise enzimática, embora não dependente de enzimas exógenas, pode aumentar os rendimentos de biogás (DOS SANTOS FERREIRA *et al.*, 2020).

Quando resíduos de processamento de alimentos são usados como matéria-prima, duas categorias de enzimas hidrolíticas são mais usadas, como lipases, para hidrolisar triacilgliceróis e proteases para converter frações de proteínas e fornecer nitrogênio a microrganismos (MELANI *et al.*, 2020). Se o resíduo lignocelulósico for usado como matéria-prima, uma etapa enzimática usando celulasas e hemicelulasas (ou lacases) também pode promover maiores rendimentos de biometano (MWENE-MBEJA *et al.*, 2020).

Óleos, gorduras e seus derivados apresentam maiores rendimentos teóricos de produção de biometano em comparação com outros substratos, como proteínas e carboidratos (NEVES *et al.*, 2009). Após a etapa de hidrólise, esses compostos são convertidos em biogás (dióxido de carbono, metano, amônia e sulfeto de hidrogênio) por meio de um processo de três etapas compreendendo acidogênese, acetogênese e metanogênese (DOS SANTOS FERREIRA *et al.*, 2020).

Dentro dos avanços mais recentes no design e tecnologia de catalisadores temos a conversão fotocatalítica do dióxido de carbono e do metano, e o uso da tecnologia do plasma.

Aproveitar a energia solar para possibilitar transformações químicas usando fotocatalise é uma estratégia utilizada para produzir produtos de valor agregado

(MUHAMMAD *et al.*, 2020). Como as principais vantagens da conversão fotocatalítica do dióxido de carbono/metano encontramos a combinação do aproveitamento da energia solar e a reciclagem das Emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) para produtos de valor agregado; as baixas temperaturas de operação e, a temperatura amena, para operação mais segura (CHUNG *et al.*, 2018).

Na fotocatalise ocorre a interface fluido-sólido e a intensidade da luz diminui com a espessura da camada fotocatalítica. Assim, a área de superfície e a capacidade de captar a luz solar são parâmetros fundamentais para melhorar a cinética e o desempenho dos catalisadores. Nesse contexto, os semicondutores tendem a capturar a luz solar para gerar a energia para ativar efetivamente os reagentes (CHO *et al.*, 2020).

Sendo assim, vários semicondutores podem ser usados como fotocatalisadores para o aproveitamento do biogás: dióxido de titânio, dióxido de zircônio, sulfeto de cádmio, óxido de zinco, óxido de nióbio, dióxido de cério (KULANDAIVALU *et al.*, 2020). Entre todos os semicondutores disponíveis, o dióxido de titânio é o material fotocatalítico campeão devido às suas propriedades notáveis (ZHAO *et al.*, 2020).

No que diz respeito a tecnologia assistida por plasma, as características de não equilíbrio do plasma não térmico são atraentes devido à sua capacidade de superar barreiras termodinâmicas em reações químicas, permitindo que a reação ocorra em condições ambientais de temperatura e pressão (GAO *et al.*, 2021).

Para a conversão do dióxido de carbono e metano em produtos de valor agregado, a densidade de energia do plasma não térmico abre uma janela de transferência de energia eficiente para excitação interna e ionização, uma vez que não é necessário aquecimento, diminuindo o custo energético. Outra vantagem é a facilidade de instalação, a compactidade e a alta flexibilidade de operação (GEORGE *et al.*, 2021).

Acoplar plasma e catalisadores no mesmo reator não é comum devido ao fato dos mesmos terem efeitos independentes na reação. Enquanto o foco do catalisador é aumentar a cinética reduzindo a barreira de ativação, o plasma induz um forte campo elétrico, excitando os gases apresentados e criando uma variedade de espécies reativas. Mas, essa combinação permite certo grau de controle sobre a seletividade e distribuição dos produtos desejados. O potencial desta interação é promissor,

permitindo ultrapassar barreiras termodinâmicas e criar uma sinergia resultante da interação catalisador-plasma (KHOJA *et al.*, 2019).

2.5 Purificação do biogás

As usinas de biogás desempenham um papel significativo na redução do efeito do aquecimento global devido ao potencial de coleta de gás metano utilizando resíduos. Além disso, o processo de digestão anaeróbica pode abordar os desafios de reciclagem de resíduos, energia e nutrientes de forma eficiente e circular (MU'MIN, 2017).

As usinas de biogás em diferentes países se desenvolveram de forma variada em termos de uso de substrato, tecnologia de pré-tratamento, tamanho da planta e via de utilização do biogás. As possibilidades técnicas para a utilização do biogás são diversas no setor energético (energia, calor, mobilidade) (STÜRMER *et al.* 2021).

Vários estudos observaram e compararam diferentes vias de produção de biogás, dentre eles podemos citar Bystricky *et al.* (2010); Patrizio *et al.* (2015) e Wu *et al.* (2016). Algumas pesquisas focam em métodos que estudam a variação do processo de produção e purificação como em Urban (2013); Patterson *et al.* (2011) e Petersson *et al.* (2009). Outras publicações como Heffels *et al.* (2012); Horschig *et al.* (2019) e Karlsson (2019) investigaram na literatura a comercialização direta de energia ou diferentes possibilidades do biometano se tornar vantajoso como modelo de negócios.

Para o uso veicular ou injeção nas redes de distribuição de gás natural é necessário que seja removido do biogás o CO₂ presente. O biogás pode ser utilizado para a produção de energia descentralizada com sistemas combinados de calor e eletricidade – cogeração, e o excedente de eletricidade pode ser injetado na rede interligada ou vendido para consumidores livres. O biometano pode ser usado como substituto ao diesel em equipamentos agrícolas (tratores, caminhões), substituto ao gás natural em veículos ou para ser injetado na rede de gás natural (PETERSSON *et al.*, 2009).

Quanto às vias de utilização do biogás Capodaglio *et al.* (2016) distingue três principais: i) Utilização do biogás em uma unidade de cogeração; ii) Utilizar o biogás diretamente, por exemplo, em máquinas ou instalações em operações agrícolas; e iii) Modificação do biogás para um gás de maior valor.

A via mais utilizada para o biogás são as unidades de cogeração. Nela, o conteúdo de vapor d'água é removido, o biogás é dessulfurizado e depois usado em um motor a gás que aciona um gerador que fornece energia e calor. A energia é normalmente usada externamente e alimentada à rede. Parte do calor opera o digestor e o calor restante pode ser usado externamente (WATTER, 2015).

Na segunda via, o biogás é usado nas imediações da usina de biogás. O objetivo principal é reduzir os custos de aquisição de energia ou alcançar a autossuficiência energética. O biogás pode ser usado diretamente nas residências, para a geração do calor desacoplada (HAMID; BLANCHARD, 2018).

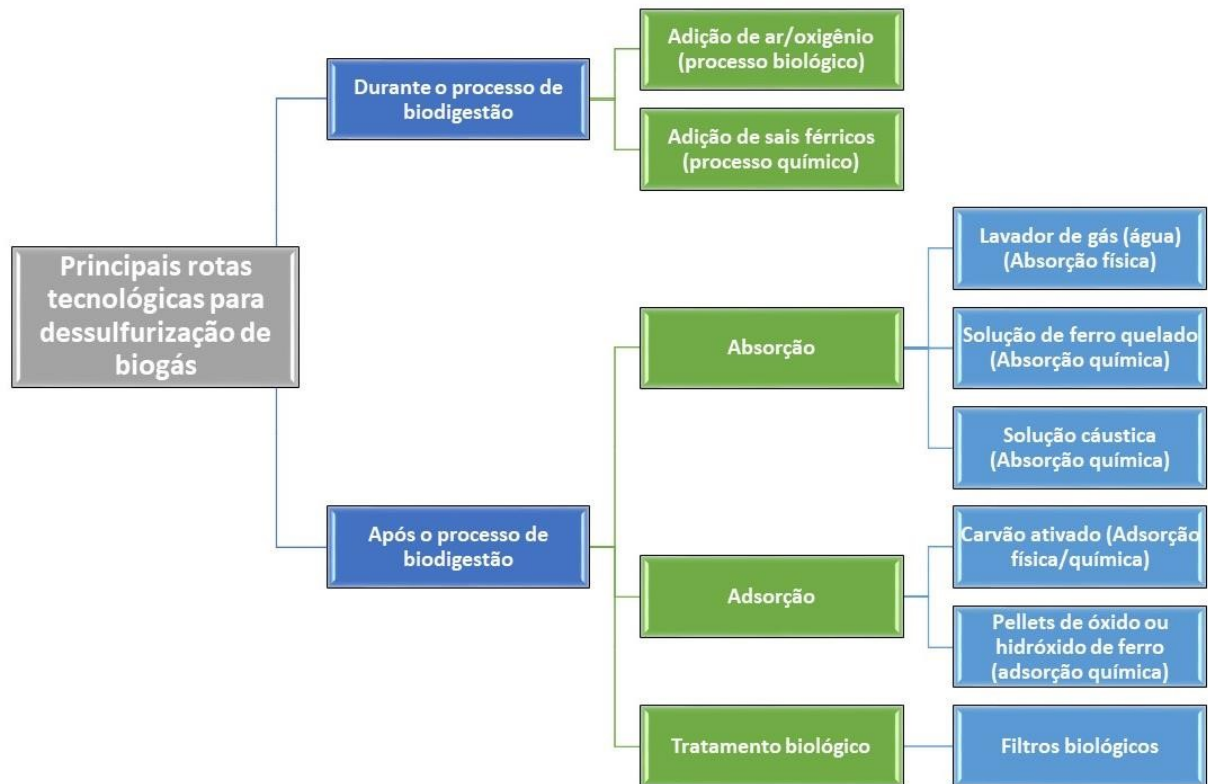
A terceira via é a modificação do biogás para um gás de maior valor. A atualização do biogás para biometano é considerada uma tecnologia madura, o beneficiamento envolve a separação das impurezas do biogás. Com o objetivo de aumentar o teor de metano o processo de modernização visa separar o CO₂. Os métodos de atualização são lavagem com água, lavagem química, lavagem física, adsorção por oscilação de pressão e separação por membrana (BRAGANÇA *et al.*, 2020).

O biometano oferece várias vantagens de aplicabilidades, pode ser utilizado para diferentes fins energéticos: produção de eletricidade, fins térmicos, substituição de combustíveis fósseis convencionais em veículos e também injeção em redes de distribuição de gás natural (CAPODAGLIO *et al.*, 2016).

Para os diversos usos é necessário que o biogás seja purificado. O tipo de tratamento do biogás depende das suas características e das exigências tecnológicas de aproveitamento energético (PATTERSON *et al.*, 2011).

O H₂S do biogás pode ser removido durante ou após o processo de biodigestão. A tecnologia a ser empregada para dessulfurização do biogás deve levar em consideração diversos aspectos como: a concentração inicial e final de H₂S, vazão de biogás a ser tratado, aplicação final do biogás, viabilidade técnica e econômica, dentre outros (GEF BIOGÁS BRASIL, 2022). A Figura 5 apresenta as tecnologias para a dessulfurização de biogás.

Figura 5 - Tecnologias de dessulfurização de biogás



Fonte: GEF Biogás Brasil (2022)

Na dessulfurização de biogás durante o processo de biodigestão, a remoção de H_2S pode ser realizada no biodigestor, a partir de processos biológicos e por adição de compostos químicos na biomassa de alimentação do sistema. Podem ocorrer por dessulfurização biológica *in situ* que consiste na introdução de pequenas quantidades de ar ou oxigênio no biodigestor (microaeração), ou por meio da adição de sais férricos diretamente no biodigestor, com a finalidade de precipitar sulfeto de ferro insolúvel onde a adição de íons de ferro no substrato de alimentação do biodigestor está relacionada ao equilíbrio do sulfeto de hidrogênio entre as fases líquida e gasosa (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

Já a dessulfurização de biogás após o processo de biodigestão, engloba técnicas baseadas em processos de absorção e adsorção com propriedades físicas e químicas, bem como processos biológicos. Na absorção física, o H_2S é transferido da fase gasosa para a fase líquida constituída de água ou solventes. Na absorção química, a solubilidade do H_2S é aprimorada a partir da adição de compostos químicos que irão reagir com H_2S dissolvido (ALLEGUE; HINGE, 2014).

A lavagem com água é o método mais comum utilizado para purificar o biogás, removendo simultaneamente o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio a partir

da diferença de solubilidade. A oxidação catalítica consiste na conversão direta de H_2S a enxofre elementar. Neste processo geralmente é adotado um quelato de ferro que age como pseudo catalisador da reação entre o oxigênio e o H_2S (FRARE *et al.*, 2010). A absorção de sulfeto de hidrogênio em soluções cáusticas é um dos métodos mais antigos de dessulfurização de gases, onde o hidróxido de sódio é utilizado como solução cáustica (VUT, 2012).

Nos processos baseados em adsorção ocorre a adesão de moléculas de H_2S em um sólido com área superficial relativamente alta. O sólido (adsorvente) retém o poluente através de forças intermoleculares. Entre os adsorventes o carvão ativado é o mais utilizado, obtendo-se alta eficiência no tratamento. Além da adsorção física, o carvão ativado fornece uma superfície catalítica para oxidação em enxofre elementar e sulfato, o que aumenta significativamente a capacidade de remoção de H_2S (ALLEGUE; HINGE, 2014).

No processo de pellets impregnados com óxido ou hidróxido de ferro, a dessulfurização de biogás ocorre a partir da adsorção e oxidação do sulfeto de hidrogênio em enxofre elementar, tendo como principais vantagens ser um processo seco e de geração de resíduos sem periculosidade (MAGOMNANG; VILLANUEVA, 2015). Já o processo de dessulfurização do biogás em filtros biológicos pode ser dividido em três etapas, sendo elas: Processo de dissolução do gás H_2S em meio líquido; O H_2S dissolvido permeia a bactéria sulfuroxidante através da membrana celular e o H_2S intracelular é convertido e utilizado reduzindo a concentração de H_2S no biogás (XIAO *et al.*, 2017).

A aplicação de tecnologias de dessulfurização se faz necessária em plantas de produção de biogás, para que sua aplicação seja realizada de forma segura e eficiente. A definição das tecnologias deve atender questões técnicas e econômicas, bem como, padrões necessários de utilização do biogás.

2.6 Aplicação do nióbio como catalisador

Em meados da década de 90, materiais contendo óxidos de nióbio começaram a aparecer em pesquisas na área da fotocatalise heterogênea, após demonstrações de um aumento considerável na atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de catalisadores. A partir deste momento intensificaram-se as pesquisas pelos catalisadores de óxidos de nióbio e, as pesquisas mais recentes destacam o potencial do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (ZIOLEK, 2003).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) possui características de estabilidade química, atoxicidade e “*band gap*” (à medida que a temperatura do semicondutor aumenta, o número de elétrons que passam para a banda de condução também aumenta, passando o semicondutor a conduzir mais eletricidade), muito parecidas com as do dióxido de titânio (TiO_2), semicondutor mais conhecido e utilizado, no entanto, ainda possui baixo volume de estudos dedicados às suas propriedades (YAN *et al.*, 2016; KALAN *et al.*, 2016).

As reações entre alguns semicondutores de nióbio dispersos em soluções, ocorrem pelo efeito da fotoexcitação, a qual promove reações conjuntas de oxidação e redução das espécies presentes no meio, podendo levar à oxidação seletiva de compostos orgânicos e da água, para geração de hidrogênio molecular ou à degradação de poluentes orgânicos (LOPES *et al.*, 2014). Porém, não existe na literatura, pesquisa da utilização do nióbio voltada para purificação do biogás, especificamente redução de H_2S .

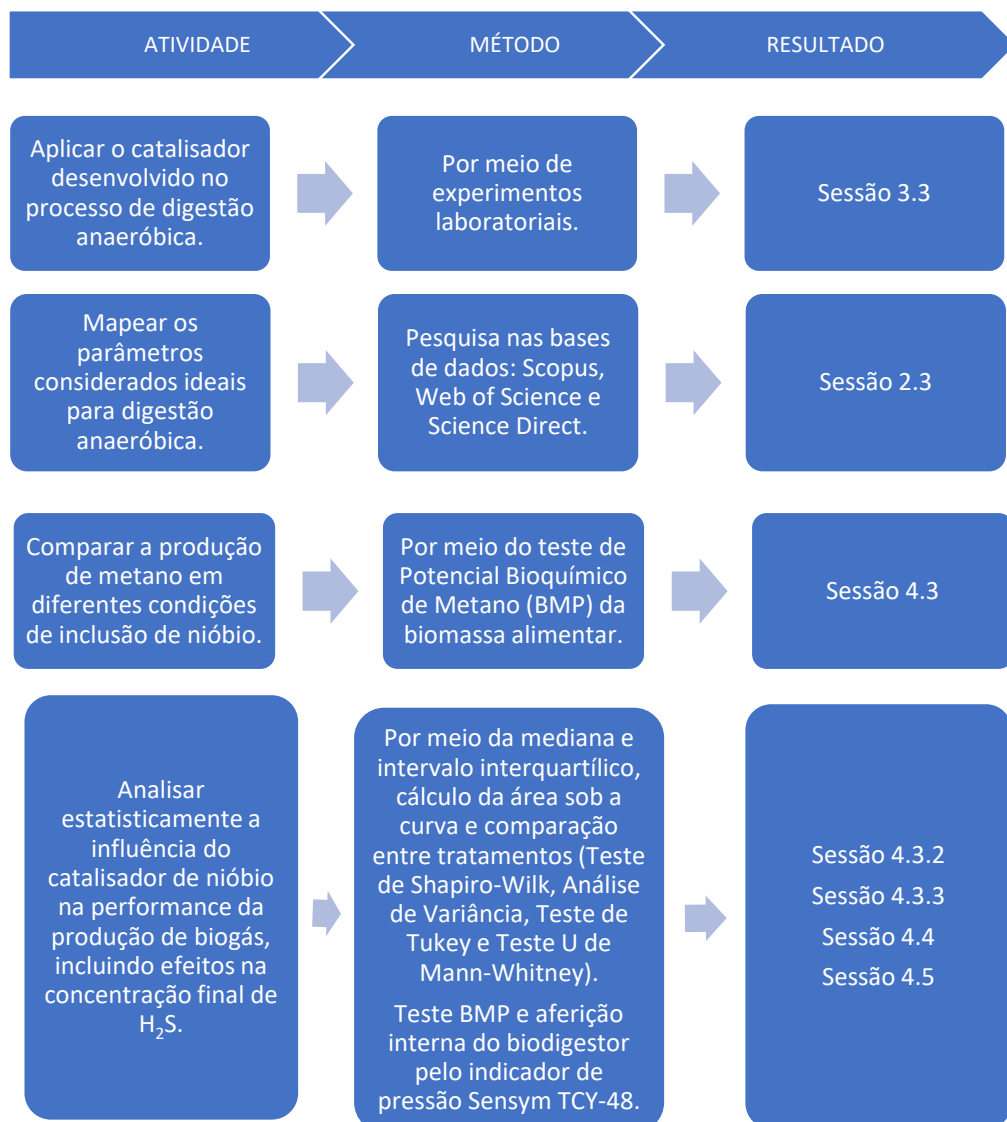
O método de preparação assim como o tipo de suporte é de fundamental importância para o desempenho do catalisador, pois o objetivo da preparação é a obtenção de um material com alta atividade e seletividade. Desta forma, neste trabalho, foi sintetizado catalisador a base de ferro suportado em nióbio pelo método da impregnação com excesso de solvente, com o objetivo de se avaliar a atividade catalítica na redução do gás H_2S . Para mais detalhes sobre o catalisador utilizado aqui, vide Apêndice B.

3 METODOLOGIA

Este capítulo tem por objetivo mostrar a metodologia utilizada para desenvolver um catalisador para obter biogás mais puro quanto ao H₂S que possam apoiar o desenvolvimento sustentável, bem como descrever os experimentos realizados em laboratório e a análise estatística dos mesmos.

Os procedimentos metodológicos realizados na tese, basearam-se nas fases demonstradas na Figura 6.

Figura 6 - Procedimentos metodológicos



Fonte: Autoria própria (2023)

3.1 Construção do portfólio da pesquisa

Com o objetivo de analisar as formas de catálise e identificar os parâmetros no processo do biogás que reduzam o H_2S , este estudo realizou uma revisão sistemática da literatura, utilizando a metodologia multicritério *Methodi Ordinatio* (Pagani *et al.* 2015; 2017). Foram seguidas as nove etapas da *Methodi Ordinatio*, conforme descrito.

Nas etapas 1 e 2 foram estabelecidas as intenções da pesquisa e efetuado buscas exploratórias nas bases de dados. Visto que o objetivo deste trabalho é avaliar a utilização de catalisadores para potencializar a produção do biogás, as palavras-chave utilizadas foram: “*Biogas Purification*”; “ H_2S ”; “*Biogas*”; “*Purification*”; “*Catalyst*”; “*Catalysis*” e “*Niobium*”. A partir dessa busca preliminar, as bases de dados Scopus, Science Direct e Web of Science foram selecionados por serem mais focadas no tema e por possuírem um grande número de artigos em sua base. As pesquisas nas bases de dados foram realizadas em fevereiro de 2022.

Nas etapas 3 e 4 foram definidas as combinações de palavras-chave e efetuado a pesquisa final nas bases de dados. No que tange a configuração dos bancos de dados a pesquisa se deu em título, resumo e palavra-chave com uso de operadores booleanos. A sintaxe de busca e os resultados da busca final são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Sintaxe de busca e os resultados

| Palavras-chave e Combinações | A | B | C | Total |
|--|--------|----------------|----------------|-------|
| | Scopus | Science Direct | Web of Science | |
| "Biogas Purification" AND " H_2S " | 130 | 96 | 9 | 235 |
| "Cataly*" AND "Biogas Purification" AND " H_2S " | 14 | 2 | 2 | 18 |
| "Cataly*" AND "Biogas" AND "Purification" AND " H_2S " | 21 | 13 | 2 | 36 |
| "Biogas Purification" AND "Niobium" | 0 | 0 | 0 | 0 |
| "Biogas Purification" AND " H_2S " AND " Niobium " | 0 | 0 | 0 | 0 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Na etapa 5 ocorreu os procedimentos de filtragem. Os procedimentos de filtragem foram realizados a fim de eliminar artigos duplicados; artigos de conferências, livros, capítulos de livros; e artigos com temática fora do escopo desta pesquisa, eliminados pela leitura do título, resumo e palavras-chave. Os resultados obtidos nos procedimentos de filtragem são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados obtidos nos procedimentos de filtragem

| Procedimento de Filtragem | Número de artigos excluídos |
|---|------------------------------------|
| Número inicial de artigo | 289 |
| Exclusão de artigos duplicados | 59 |
| Exclusão de artigos fora do tema | 36 |
| Exclusão de artigos com falta de métrica | 83 |
| Total de excluídos | 178 |
| Número resultante de artigos no portfólio | 111 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Na etapa 6 foi efetuada a identificação do Fator de Impacto (IF), Ano de publicação (AnoPub) e Número de Citações (Ci). As métricas dos artigos foram coletadas da CAPES e Scopus. O número de citações dos artigos foi obtido no Google Scholar.

Na etapa 7 aplicaram-se as variáveis coletadas à Equação 1, a qual quantifica o InOrdinatio (PAGANI *et al.*, 2015; 2017), resultando em um portfólio de artigos científicos ordenados.

Equação 1

$$InOrdinatio = (IF / 1000) + (\alpha * (10 - (AnoPesq - AnoPub))) + (Ci)$$

em que $1 \leq \alpha \leq 10$, a ser definido pelo pesquisador de acordo com a importância da novidade do tema, AnoPesq é o ano em que a pesquisa foi desenvolvida, AnoPub é o ano em que o artigo foi publicado. Para este estudo, o valor de α foi definido como 10, visto que o objeto deste estudo é publicado em artigos recentes

Assim, o portfólio final, ordenado por relevância científica, foi composto por 111 artigos, conforme apresentado no Apêndice A – Portfólio Final.

Nas etapas 8 e 9 se deu a localização dos artigos completos, para leitura e análise. Com o portfólio final organizado, os artigos completos foram coletados e arquivados para que pudessem ser realizadas leituras e análises sistemáticas. Desta forma, os artigos analisados na revisão sistemática foram avaliados a partir de i) tipo de catalisador utilizado; ii) principais resultados alcançados a partir da utilização do catalisador; iii) país de aplicação da pesquisa; e iv) limitações encontradas na aplicação. As análises de mapas visuais para quantificar e analisar a literatura serão realizadas pelo software VOSviewer.

3.2 Catalisador de Fe/Nb₂O₅

Os precursores metálicos empregados para preparar o catalisador suportado foram: pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) doado pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração); nitrato de ferro (Fe (NO₃)₃), da Synth, pureza > 99,8%. O solvente usado na preparação destes catalisadores foi a água deionizada.

Para preparar o catalisador de ferro suportado em nióbio com carga metálica nominal de 1,7% em peso, o pentóxido de nióbio, foi transferido para um balão de 1000 ml, que se ajusta a um sistema de um evaporador rotatório. O pentóxido de nióbio foi umedecido com água deionizada, com leve agitação, formando uma pasta, em seguida a esta pasta foi adicionado o nitrato de ferro, dissolvidos em água. Após a adição da solução aquosa de níquel o balão do rotaevaporador foi mantido em rotação constante por 24 horas, tempo suficiente para impregnar o suporte, na temperatura ambiente. O excesso de solvente é eliminado por evaporação a vácuo, no evaporador rotatório com aquecimento de aproximadamente 80°C.

O balão contendo o precursor do catalisador foi retirado da haste do rotaevaporador e transferido para uma estufa a 60°C, por 20 horas, para secagem em ar, obtendo assim o precursor hidratado.

Para obtenção dos precursores óxidos todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico de calcinação. A calcinação tem por objetivo a desidratação do sólido e a formação de óxidos metálicos e exerce grande influência sobre a dispersão final do agente ativo depositado sobre o suporte. O semiconductor foi tratado termicamente por meio de rampas de calcinação em mufla (QUIMIS, Q318), em temperatura de 500°C.

Para imobilização do catalisador, foi utilizada metodologia adaptada de Dalponte (2016), utilizando o alginato de sódio como matriz polimérica.

Os métodos de caracterização físico-química do catalisador se encontram detalhados no Apêndice B - Caracterização do catalisador Fe/Nb₂O₅.

3.3 Experimentos laboratoriais

Para analisar a influência de diferentes combinações de catalisadores de nióbio no processo da digestão anaeróbica, foram feitos três experimentos laboratoriais. O primeiro, sendo um experimento piloto, com duração de sete dias para caracterizar a cinética da biodigestão em diferentes condições de nióbio, o segundo,

sendo o experimento principal, com duração de 25 dias para identificar as potencialidades e a viabilidade da inclusão de nióbio em bioprocessos de tratamentos de resíduos e o terceiro com duração de 25 dias para determinar o potencial técnico de produção de biogás do substrato.

Para ambos os experimentos o meio de cultura selecionado (biomassa) foi um resíduo orgânico misto oriundo de mercados, panificadores, restaurantes e indústria de grãos. Este resíduo misto foi tratado conforme as condições apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Descrição dos experimentos

| Tratamento | Descrição | Experimento Piloto | Experimento Principal | Potencial Técnico de Produção de Biogás |
|------------|-----------------------------|---|---|---|
| I | Branco | 7 dias, 5 réplicas por tratamento | 25 dias, 3 réplicas tratamento I, III e V | 25 dias, 2 réplicas por tratamento |
| II | Celulose | | | |
| III | Celulose e Nióbio | | | |
| IV | Celulose e Ferro | | | |
| V | Celulose, Ferro e Nióbio | | | |

Fonte: Autoria própria (2023)

3.3.1 Experimento piloto

Para o experimento piloto, no que diz respeito aos procedimentos realizados, a biomassa foi separada com antecedência de cinco dias, caracterizada quanto aos sólidos (totais e voláteis), separada em frascos de vidro com capacidade de 100 ml. Em seguida foi adicionado os catalisadores.

O ensaio um (1) foi em branco (somente biomassa), o ensaio dois (2) foi biomassa com celulose (controle padrão), o ensaio três (3) foi com nióbio, o ensaio quatro (4) foi celulose com ferro e o ensaio cinco (5) foi celulose com ferro e nióbio. Em todos os ensaios foi utilizado 1g de catalisador e realizado quintuplicatas.

Com o sistema devidamente isolado, iniciou-se o processo de biodigestão e consequente produção de biogás. Durante o processo (sete dias), a pressão interna do biodigestor foi aferida pelo indicador de pressão Sensym TCY-48. Como o modo de operação utilizado foi o de batelada, o sistema foi isolado e nenhum material foi inserido até o final da biodigestão.

3.3.2 Experimento principal

Para a realização do experimento principal foi utilizado resíduo orgânico misto enriquecido com sulfato de sódio (NaSO_4^{2-}) para que a produção de biogás rico em sulfeto de hidrogênio fosse garantida durante todo o período (25 dias). Os substratos utilizados para os ensaios foram: celulose microcristalina, sacarose, leite em pó e gelatina incolor. O cálculo das proporções foi realizado a fim de se obter uma massa final de 5g de sólidos voláteis (SV). O inóculo foi adicionado em volume para concentração final de 10 gSV, com volume final de 450 ml.

Foram utilizados 9 frascos com volume reacional de 600 ml, considerando o meio reacional de 450 ml, o volume de *headspace* foi de 150 ml. Para auferir a pressão interna do biodigestor foi utilizado o indicador de pressão Sensym TCY-48, nesse experimento o controle da pressão se dará como forma de controle para análise de gás e não para estimar a produção do biogás.

Como controle positivo foi realizada a triplicata inóculo, substratos e sulfato de sódio para verificação do potencial de produção de sulfeto. As amostras com substrato como controle teve dois objetivos: (i) controle positivo de produção de biogás para verificar a otimização/inibição da adição dos sais nos ensaios, e (ii) verificação da concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás para verificação da atuação dos catalisadores na remoção de H_2S .

Os frascos contendo os catalisadores foram planejados também com o acréscimo de sulfato de sódio para relação Demanda Química de Oxigênio (DQO)/Sulfato de 2,0, considerando a DQO do mix, desta forma para cada frasco foi adicionado 1,25 g de Na_2SO_4 . Os sais utilizados como catalisadores foram cloreto de ferro (FeCl_3) e óxido de nióbio (NbO_5). Os catalisadores foram adicionados para concentração de 18,7 $\mu\text{mol/L}$ de Ferro e Nióbio. A Tabela 4 apresenta as amostras e as frações adicionadas.

Tabela 4 - Tratamentos e frações adicionadas experimento principal

(continua)

| Tratamentos | Inóculo (g) | Sacarose | Leite em pó | Celulose (g) | Sulfato NaSO_4 (g) | Catalisador (g) |
|-------------|-------------|----------|-------------|--------------|-----------------------------|-----------------|
| I | 400,0 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 0 |
| I | 400,0 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,26 | 0 |
| I | 400,0 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,26 | 0 |

Tabela 4 - Tratamentos e frações adicionadas experimento principal (conclusão)

| Tratamentos | Inóculo (g) | Sacarose | Leite em pó | Celulose (g) | Sulfato NaSO ₄ (g) | Catalisador (g) |
|-------------|-------------|----------|-------------|--------------|-------------------------------|-----------------|
| III | 400,0 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,26 | 0,623 |
| III | 400,0 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,26 | 0,625 |
| III | 400,0 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,26 | 0,620 |
| V | 400,0 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,250 |
| V | 400,0 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,250 |
| V | 400,0 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 0 |

Fonte: Autoria própria (2023)

3.3.3 Determinação do Potencial Técnico de Produção de Biogás do substrato

Para a caracterização da biomassa em digestores anaeróbios existem métodos para testar a atividade metanogênica específica. Tais testes são realizados em reator fechado e monitoram ao longo do tempo uma variável indicadora da atividade (a produção de metano e não o consumo de substrato). Os primeiros métodos utilizados na medição do metano baseiam-se por deslocamento de líquido, ou por deslocamento de êmbolos de seringas de vidro com agulhas inseridas diretamente no frasco através da rolha de borracha (OWEN *et al.*, 1979).

Testes de laboratório para a quantificação do metano produzido tornaram-se conhecidos por ensaios de BMP (*Biochemical Methane Potential*) e vem sendo utilizados em pesquisas laboratoriais. O ensaio de Potencial Bioquímico de Metano, tem por finalidade avaliar a biodegradabilidade de resíduos mediante a produção total de metano realizada sob condições ótimas de degradação. O resultado do ensaio é reportado em termos de milímetros de CH₄ (Nml) ou biogás por grama de sólidos voláteis (Nml gSV-1) nas condições normais de temperatura e conforme apresentado na VDI 4630 (OWEN *et al.*, 1979).

A norma alemã VDI 4630 de 2006 (*Verein Deutscher Ingenieure* – Associação de Engenheiros Alemães) estabelece a metodologia para a digestão anaeróbica de materiais orgânicos (caracterização, amostragem e coleta de substratos) tanto para testes em digestão anaeróbica em batelada como para processos contínuos.

Esta norma estabeleceu o ponto de interrupção do experimento que deve ser até a produção diária de gás ser igual ou inferior a 1% da produção total de gás. Esta abordagem é aplicável para qualquer tipo de substrato e ocorre mais frequentemente para experimentos em batelada (KOCH; DREWES, 2014).

O procedimento para realizar ensaios de BMP consiste em utilizar uma pequena quantidade de resíduos, colocando-a em um frasco de vidro, juntamente com um inoculo, para garantir a existência de células viáveis de bactérias metanogênicas, promovendo a aceleração de degradação de matéria orgânica (ALVES, 2008; MACIEL, 2009).

O ambiente interno do frasco é mantido em anaerobiose estrita, por meio da injeção de nitrogênio no interior do frasco. Nessas condições, a amostra permanece incubada por certo período, mantido sob temperatura, pelos quais se obtêm o volume de gás gerado (ALVES, 2008; MACIEL, 2009).

A determinação do potencial de geração de metano consiste em um método biológico sujeito a grandes variações, pois os inóculos utilizados não são padronizados e os resíduos têm composição heterogênea, denotando a necessidade da existência de procedimentos que permitam repetitividade e reprodutibilidade dos experimentos (HANSEN *et al.*, 2004).

3.3.3.1 Descrição do equipamento

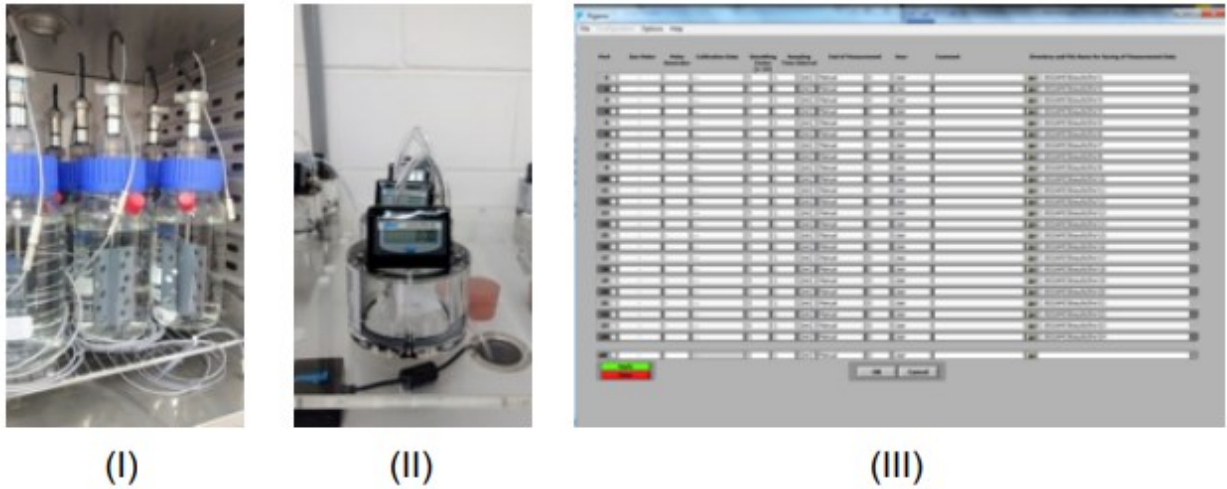
O ensaio de potencial metanogênico foi realizado no Sistema de Fermentação em Batelada da Ritter, conforme ilustrado na Fotografia 1, que é dividido em três unidades de acordo com a Figura 7.

Fotografia 1 - Sistema de Fermentação em Batelada



Fonte: Centro de Análises, Planejamento e Desenvolvimento de Recursos Energéticos da USP (2023)

Figura 7 - Unidades do Sistema de Fermentação em Batelada: (I) Reator, (II) Medidor de gás e (III) Software de aquisição de dados



Fonte: Centro de Análises, Planejamento e Desenvolvimento de Recursos Energéticos da USP (2023)

(I) No Reator, ocorre o processo de biodigestão do substrato a ser testado. O Sistema completo conta com 15 unidades de reação de 1000 ml, agitadas e com saída de gás.

(II) No Medidor de Gás, o volume de biogás resultante dos reatores é quantificado por meio de um aparato de deslocamento. Neste dispositivo, o líquido contido dentro das células (HCl) é expulso pelo biogás. Assim que um volume suficiente de gás produzido é capaz de levantar a borda da célula coletora, esta libera o volume de forma que a célula retorne à posição original. Cada unidade de captura é dotada de um sistema automático de registro, conectado à unidade (III). Portanto, pequenos volumes de gás podem ser contabilizados ao longo da duração do teste.

(III) O Software de aquisição de dados é um sistema eletrônico ligado ao banco de unidades medidoras de gás a fim de registrar, exibir e gerenciar os dados de produção de biogás, que são visualizados em tempo real no monitor do computador ligado ao sistema (D'AQUINO, 2018).

3.3.3.2 Produção do gás

A produção de biogás foi medida através do dispositivo MilliGasCounter da Ritter (Figura 8), que é um medidor de fluxo de gás com precisão de 3%, vazão mínima de leitura de 1 ml/h e máxima de 1 l/h.

Figura 8 - Dispositivo para medição de pequenas vazões de gás da Ritter - MilliGasCounter



Fonte: Ritter (2023)

O volume observado no software já está normalizado de acordo com a Equação 2, proposta pelo fabricante, descrita a seguir.

Equação 2

$$V_N = V_i \times \frac{P_a - P_v + P_L}{P_N} \times \frac{T_N}{T_a}$$

Onde,

V_N = volume do gás seco no estado normal, em L_N

V_i = volume de gás produzido observado no dispositivo, em L

P_a = pressão da fase gasosa no momento da leitura, mbar

P_v = pressão parcial de vapor da água, mbar

P_L = Pressão da coluna de líquido acima do recipiente de medição, 1 mbar

P_N = pressão normal, $p_0 = 1013$ mbar

T_N = temperatura normal, $T_0 = 273,15$ K

T_a = temperatura do gás no interior do reator, em K

A temperatura de operação foi na faixa mesofílica de 35° C.

3.3.3.3 Descrição do ensaio

Para a montagem do ensaio de BMP, foram utilizados 12 frascos, realizadas duplicatas dos tratamentos. O tratamento branco compreende uma mistura de água destilada e inóculo, para verificação da produção do lodo por endogenia ou pela

presença de substrato remanescente. O volume produzido pelo tratamento “Branco” deve ser descontado do volume de produção de cada amostra.

As amostras analisadas foram os ensaios com a adição de Cloreto Férrico e Pentóxido de Nióbio. As quantidades de inóculo e substrato foram calculadas de acordo com a Norma VDI 4630, com proporção entre os Sólidos Voláteis do substrato e os Sólidos Voláteis do inóculo utilizada em cada reator de 0,5. O substrato utilizado para os ensaios foi a celulose microcristalina, com valor de produção de biogás conhecido, de 740 a 750 LN.kgSV⁻¹ pela norma VDI 4630.

Como controle positivo foi realizada uma triplicata, mistura de celulose microcristalina, inóculo, água destilada e sulfato de sódio para verificação do potencial de produção de sulfeto. As amostras com celulose como controle tiveram como objetivos o controle positivo de produção de biogás para verificar a otimização/inibição da adição dos sais nos ensaios.

Os frascos contendo os sais foram planejados também com o acréscimo de sulfato de sódio para relação Demanda Química de Oxigênio (DQO)/Sulfato de 2,0, considerando a DQO da celulose, desta forma para cada frasco foi adicionado 1,25 g de Na₂SO₄. Os sais utilizados como catalisadores foram FeCl₃ e NbO₅. A Tabela 5 apresenta as amostras e as frações adicionadas. Os catalisadores foram adicionados para concentração de 7,5 µmol/L de Ferro e Nióbio.

Tabela 5 - Tratamentos e frações adicionadas BMP

| Tratamentos | Inóculo (g) | Água destilada (ml) | Celulose (g) | Sulfato NaSO ₄ (g) | Catalisador (g) |
|-------------|-------------|---------------------|--------------|-------------------------------|-----------------|
| I | 377,87 | 522,13 | 0 | 0 | 0 |
| I | 377,87 | 522,13 | 0 | 0 | 0 |
| II | 377,87 | 522,13 | 4,51 | 1,25 | 0 |
| II | 377,87 | 522,13 | 4,51 | 1,26 | 0 |
| III | 377,87 | 517,63 | 4,51 | 1,26 | 1,990 |
| III | 377,87 | 515,61 | 4,53 | 1,26 | 1,990 |
| IV | 377,87 | 516,37 | 4,51 | 1,26 | 1,255 |
| IV | 377,87 | 516,35 | 4,51 | 1,26 | 1,275 |
| V | 377,87 | 515,63 | 4,50 | 1,25 | 1,990 |
| V | 377,87 | 516,60 | 4,53 | 1,27 | 1,990 |

Fonte: Autoria própria (2023)

3.3.3.4 Inibição do processo de produção do biogás

O Baixo rendimento de metano e instabilidade do processo são frequentemente encontrados em meio biológicos (digestão anaeróbica). Dependendo da origem, o fluxo de resíduos pode conter substâncias inibitórias ou mesmo substâncias tóxicas como amônia, sulfeto, metais pesados, e orgânicos. O acúmulo dessas substâncias pode causar perturbação do reator, conforme indicado pela produção reduzida de biogás e/ou conteúdo de metano do biogás (CHEN, CHENG e CREAMER, 2008).

Quando uma etapa de pré-tratamento é adicionada ao processo de biodigestão, a população metanogênica tende a ter maior facilidade de conversão do substrato em metano. No entanto, deve existir um planejamento adequado desse pré-tratamento para evitar inibição dessa população metanogênica devido a sua elevada sensibilidade a diversos fatores (D'AQUINO, 2018).

De acordo com VDI 4630 (2006), valores esperados de BMP para um experimento realizado em condições normais estão entre 650 e 700 mg/gSV. Caso o BMP médio de um dos grupos testados esteja abaixo do limite inferior de BMP encontrado na literatura, diz-se que houve possível inibição durante o bioprocessamento. Neste sentido, testa-se o seguinte teste de hipóteses:

H_0 : BMP inferior \leq Média do grupo \leq BMP superior

H_1 : Média do grupo $<$ BMP inferior ou Média do grupo $>$ BMP superior

Se a média de BMP de um grupo está contida entre os BMP inferior e superior, então diz-se que a produção é normal, ou seja, não há evidências de possível inibição.

3.4 Descrição das análises estatísticas

Para as análises estatísticas foi utilizado o ambiente de desenvolvimento integrado e livre R Studio. Um conjunto de análises descritivas e inferenciais foi realizada neste trabalho, assim como está descrito nas subseções a seguir.

3.4.1 Mediana e Intervalo Interquartilício

Uma vez que a pressão dentro do biorreator é uma medida indireta da produção de biogás durante o bioprocessamento, foram calculados para cada tratamento e tempo de biorreação a mediana, o primeiro e o terceiro quartis de cinco amostras. Um gráfico da mediana e intervalo interquartilício da pressão por tempo de bioprocessamento

será apresentado para cada tratamento do experimento piloto e do experimento principal.

3.4.2 Cálculo da área sob a curva

Dado que os dados coletados são uma série temporal, para comparar diferentes tratamentos a área sob a curva de cada amostra de cada tratamento foi calculada por meio de um método de integração numérica, que neste caso é a regra dos trapézios.

A regra do trapézio consiste em aproximar a área sob a curva, dada por uma integral, pela área de um trapézio. Geometricamente, a curva que está sendo usada para estimar a integral é uma linha poligonal (um grupo de segmentos de linhas conectadas) que divide a região abaixo da integral em diversos trapézios. A área total se dá pela soma das áreas das partições, como descrito na Equação 3 :

Equação 3

$$AUC_{[0,t_{max}]} = \int_0^{t_{max}} f(t)dt \approx \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{(f(t_i) + f(t_{i-1}))(t_i - t_{i-1})}{2},$$

em que $AUC_{[0,t_{max}]}$ indica a área sob a curva de 0 até t_{max} dias, $0 \leq t \leq t_{max}$, $f(t)$ é uma função do tempo, por exemplo, a pressão avaliada no tempo t .

3.4.3 Comparação entre tratamentos

Para comparar o efeito de diferentes tratamentos na produção total de biogás, o teste de Shapiro-Wilk para normalidade foi realizado de acordo com o seguinte teste de hipóteses, dado pela Equação 4:

Equação 4

$$\begin{cases} H_0: X \sim N(\mu, \sigma^2) \\ H_1: X \not\sim N(\mu, \sigma^2) \end{cases}$$

em que X representa uma variável qualquer, μ e σ^2 são a média e a variância de uma distribuição normal. Se o valor-p deste teste for maior que o nível de significância, não há evidências suficientes para rejeitar a hipótese nula. Em outras palavras, seja $\alpha =$

0,05 o nível de significância, se $\text{valor} - p > \alpha$, então a variável testada segue uma distribuição normal.

Quando se comparam os efeitos de diferentes tratamentos, se as variáveis de teste seguem uma distribuição normal, o teste de comparação de médias pode ser realizado. Nesta tese, a comparação de médias será feita por meio da Análise de Variância (ANOVA). Se a variabilidade dos tratamentos for significativa para explicar a variabilidade da variável resposta, uma análise post-hoc será realizada, por exemplo, o teste de Tukey para comparações múltiplas de médias, dado pela Equação 5:

Equação 5

$$\begin{cases} H_0: \bar{X}_1 = \bar{X}_2 = \dots = \bar{X}_p \\ H_1: \bar{X}_1 = \bar{X}_2 = \dots \neq \bar{X}_p \end{cases},$$

em que $\bar{X}_i, i = 1, 2, \dots, p$ é a média das amostras em um tratamento i .

Caso a hipótese de normalidade seja rejeitada, o teste U de Mann-Whitney para comparação de medianas será realizado de acordo com Equação 6.

Equação 6

$$\begin{cases} H_0: P(\text{Med}(X_1) > \text{Med}(X_2)) = P(\text{Med}(X_2) > \text{Med}(X_1)) \\ H_1: P(\text{Med}(X_1) > \text{Med}(X_2)) \neq P(\text{Med}(X_2) > \text{Med}(X_1)) \end{cases},$$

sendo Med a mediana de um conjunto de amostras de um determinado tratamento e $P(\text{Med}(X_i) > \text{Med}(X_j))$ indica a probabilidade de a mediana de um tratamento ser maior que a mediana de outro.

Neste sentido, dependendo da distribuição das variáveis coletadas, as seguintes comparações serão feitas para o experimento piloto:

- a) Efeitos da adição de nióbio em experimentos com celulose na produção de biogás;
- b) Efeitos da adição de ferro em experimentos com celulose na produção de biogás;
- c) Diferenças entre ferro e nióbio na produção de biogás;
- d) Efeitos da adição de ferro em experimentos com nióbio na produção de biogás.

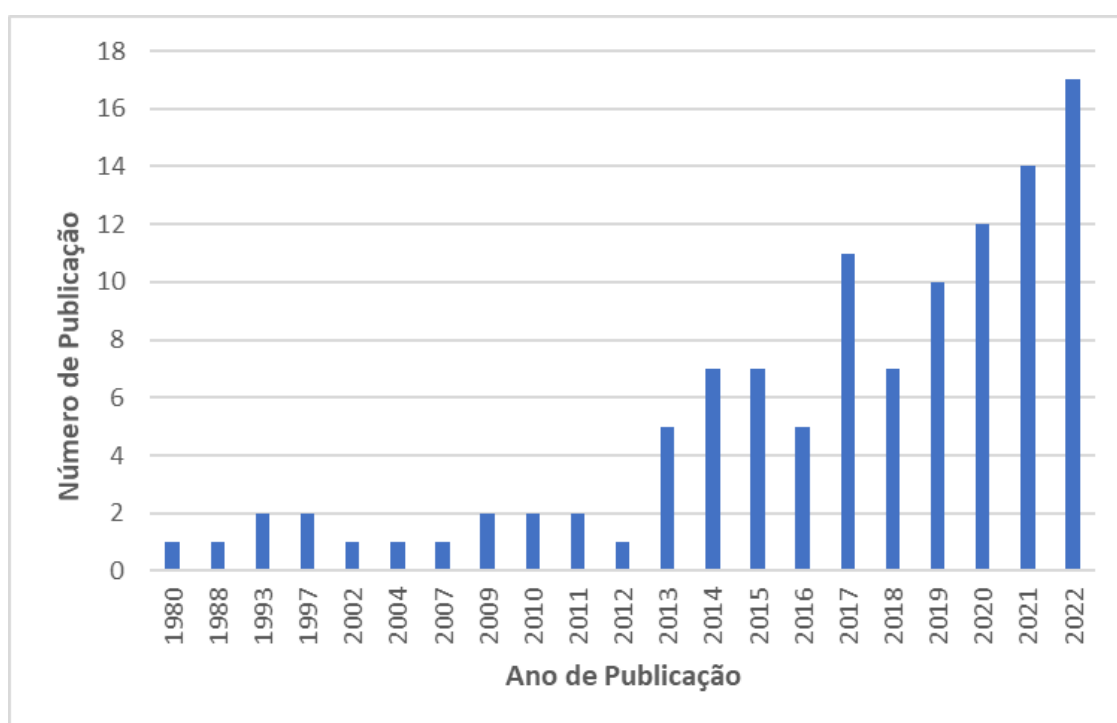
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos. A análise bibliométrica, a análise de conteúdo e a análise dos experimentos. A primeira contendo a análise temporal, as principais revistas, os principais autores e palavras-chave da temática. A segunda um levantamento da literatura referente ao uso de catalisador para remoção de H₂S da produção do biogás e a terceira os principais resultados práticos obtidos nos experimentos.

4.1 Análise bibliométrica

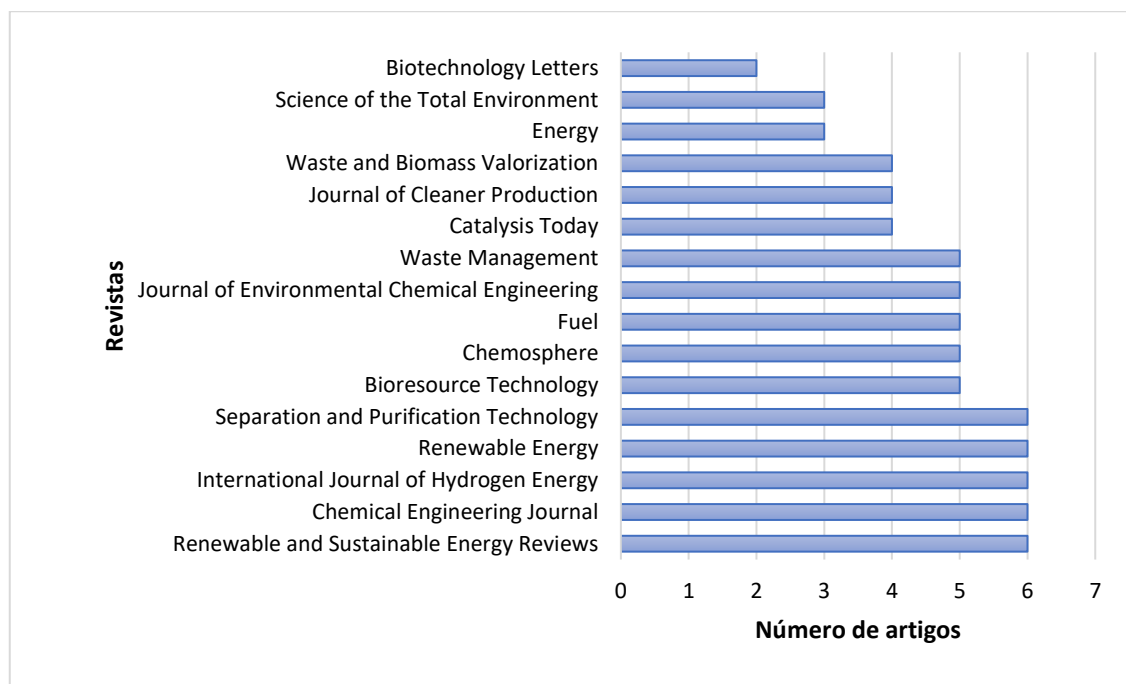
A análise temporal das publicações pode ser observada no Gráfico 1. O ano de 2022 apresenta maior número de publicações, com cerca de 15,18% dos artigos do portfólio, seguidos do ano de 2021 e 2020 com 12,50% e 10,71% respectivamente. Sendo assim, é possível observar que o tema desperta cada vez mais interesse científico.

Gráfico 1 - Análise temporal das publicações do portfólio



Fonte: Autoria própria (2022)

Os periódicos que publicaram um maior número de artigos com as combinações de palavras-chave para este portfólio são mostrados no Gráfico 2.

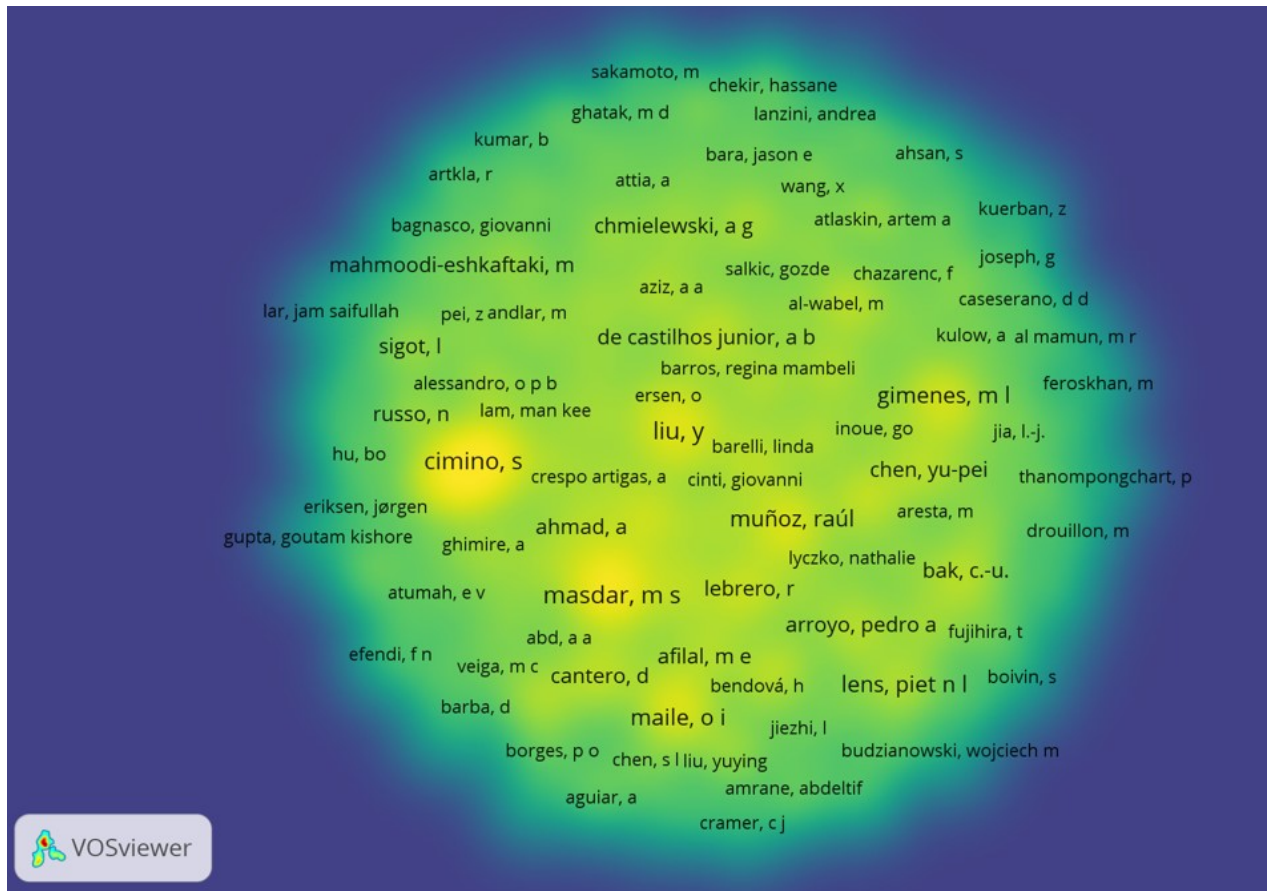
Gráfico 2 - Principais revistas das publicações do portfólio

Fonte: Autoria própria (2022)

As revistas com maior número de artigos no portfólio foram: Renewable and Sustainable Energy Reviews, Chemical Engineering Journal, International Journal of Hydrogen Energy, Renewable Energy e Separation and Purification Technology com seis artigos cada. Sendo o Fator de Impacto 3,678; 16,774; 7,139; 8,634 e 9,136 respectivamente. Dos demais periódicos, 22,50% apresentam cinco artigos, 10,80% apresentam quatro artigos, 5,40% apresentam três artigos, 9,00% apresentam dois artigos e 25,30% apresentam um artigo cada. A partir da análise, percebe-se que a maioria dos artigos é publicado em periódicos com foco principal nas áreas de engenharia química, energia renovável, tecnologia de biorecursos, gestão de resíduos e sustentabilidade.

Para encontrar os autores do portfólio, foi utilizada a funcionalidade de mapa de densidade do software VOSviewer, e os resultados são mostrados na Figura 9.

Figura 9 - Principais autores das publicações do portfólio



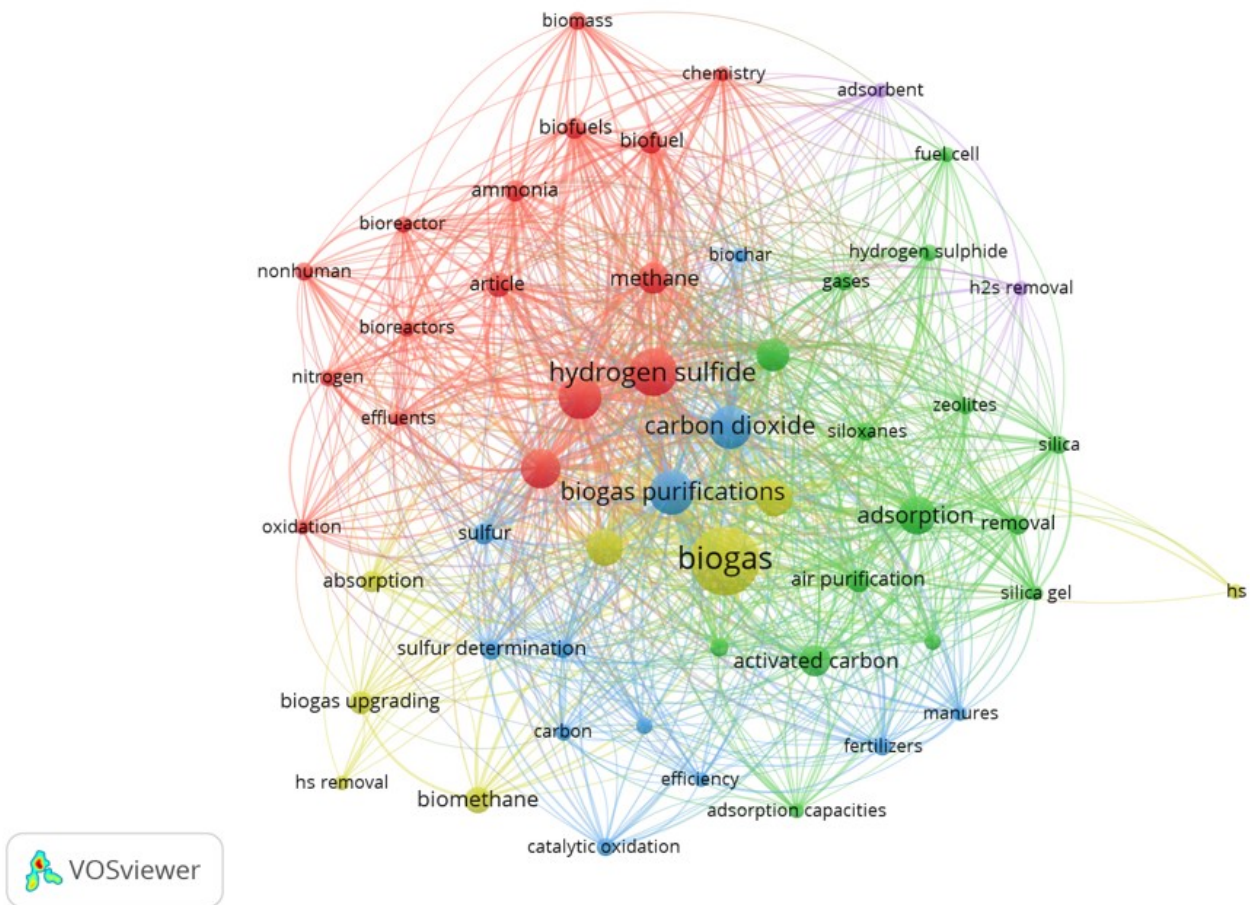
Fonte: Autoria própria via VOSviewer (2022)

A análise de todo o portfólio totaliza 766 autores. Estes de acordo com a força da ligação (número de documentos que o autor possui e o número de ligações que faz com outros autores) são agrupados em 152 redes.

Os principais autores são Cimino, S. e Lisi, L com citações em quatro documentos cada, totalizando uma força de ligação de 23. Na sequência está Liu, Y. com citações em quatro documentos e uma força de ligação de 22. Masdar, M.S. e Zulkefli, N.N apresentam também citações em quatro documentos cada, tendo uma força de ligação de 18.

A Figura 10 mostra a análise realizada com o VOSviewer quanto às palavras-chave dos artigos, agrupadas em redes.

Figura 10 - Principais palavras-chave das publicações do portfólio



Fonte: Autoria própria via VOSviewer (2022)

Os artigos do portfólio contêm 1382 palavras-chave. A principal palavra-chave do portfólio é “Biogás” tendo 114 ocorrências nos artigos, seguida de “Sulfato de Hidrogênio” com 56 ocorrências e “Purificação de Biogás” presentes em 49 ocorrências nos artigos, revelando que os temas estão interligados. Na sequência a palavra “Dessulfuração” e seus derivados também apresentam considerável força. Esses resultados evidenciam que o portfólio final está alinhado ao objetivo da pesquisa, confirmando a eficácia da metodologia utilizada.

Após a análise bibliométrica, verificou-se que 42 artigos estavam extremamente alinhados ao conteúdo e com os objetivos desta pesquisa.

Com base nos resultados obtidos na análise, pode-se concluir que o portfólio está alinhado ao objetivo principal deste trabalho. O portfólio aborda principalmente a questão de catalisadores que potencializam a produção do biogás. As principais

palavras-chave e termos, mapeados nos artigos, abordam estratégias e ferramentas que podem ser exploradas para obter biogás mais puro.

4.2 Análise do conteúdo

4.2.1 Tipo de catalisadores utilizados na literatura

A ferroquelada catalisada por Fe/EDTA utilizada no experimento de Horikawa *et al* (2004) foi preparada com FeBr_2 , um sal diferente dos relatados em literatura.

No trabalho de Osorio e Torres (2009), o catalisador utilizado foi filtro de carvão ativado (AC), o que também foi utilizado na pesquisa de Hernández *et al.* (2011), porém, pela primeira vez, um carvão ativado, funcionalizado com nanopartículas de ZnO, foi testado em temperatura ambiente para a remoção simultânea de H_2S e moléculas organocloradas. Dois carvões ativados comerciais diferentes, adquiridos da NORIT, foram testados: Norit ROZ₃ e Norit RB₄W. O primeiro é um AC impregnado (com uma concentração de KI entre 2 e 5% em peso) que é usado especificamente para a remoção de sulfeto de hidrogênio. Este último, em vez disso, é um AC virgem, que é usado especificamente para a remoção de compostos halogenados. Sitthikhankaew, *et al.* (2014) utilizaram carvão ativado de baixo teor que foi aprimorado por ativação a vapor para melhorar suas propriedades de superfície e ainda impregnado com hidróxido de potássio (KOH) para promover a quimissorção de H_2S para aplicações de dessulfuração. Zulkefli *et al.* (2021) também utilizaram em seu trabalho carvão ativado como catalisador para adsorção de H_2S .

Já no trabalho de Tippayawong e Thanompongchart (2010), foram utilizadas as soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e monoetanolamina (MEA).

Micoli, Bagnasco e Turco (2014) fizeram uso de zeólitas 13X modificadas com Cu e Zn preparadas por troca iônica ou impregnação e carvões ativados (ACs) tratados com soluções de KOH, NaOH ou Na_2CO_3 . Zeólita ETS-2 foi utilizada em trabalho de Ozekmekci, Salkic e Fellah (2015) por ter boa capacidade de carga de enxofre, boa regenerabilidade e estrutura estável, entendido como um adsorvente de sucesso para remoção de sulfeto de hidrogênio. O estudo de Hao *et al* (2016) fez uso de um reator fotocatalítico tubular preenchido com zeólita/ TiO_2 com o objetivo de remoção seletiva de H_2S de gás sintético, bem como remoção in situ de biogás bruto

e sua melhoria na produção de metano via digestão anaeróbica de lodo de resíduos com 25% de adição de dejetos suínos.

No trabalho de Sigot *et al.* (2017) três tipos de adsorventes foram testados: um carvão ativado, uma sílica gel e uma zeólita. Na pesquisa de Bareschino *et al.* (2020) a zeólita Na-X também foi usada como material do leito.

O estudo desenvolvido por Ruiz-Rosdriguez *et al.* (2019) apresentou a síntese, caracterização e desempenho catalítico de catalisadores de óxidos mistos V-Cu-O.

No trabalho realizado por Gargiulo, *et al.* (2019), a estrutura orgânica metálica MIL-101 à base de cromo foi sintetizada e investigada como um sorvente totalmente regenerável e de alta capacidade para siloxanos, que são contaminantes comuns em biogás bruto de digestão anaeróbica.

Bak *et al.* (2019) utilizaram em seu estudo adsorventes comercialmente disponíveis como óxido de ferro, hidróxidos de óxido de ferro, carvão ativado, carvão ativado impregnado, gel de sílica.

Peluso *et al.* (2019) focaram seu trabalho em estudar materiais nanoporosos como adsorventes de H₂S para processos de purificação de biogás.

Li *et al.* (2020) fizeram uso de nanopartículas de chá escuro-ferro (DT-Fe NPs) foram preparadas usando extratos de folhas de chá escuro como agente redutor.

Bahraminia; Anbia; Koohsaryan, (2020) utilizaram o nano H₂S zeólito NaA sintetizado hidrotermicamente e modificado por íons Ag⁺.

Cimino *et al.* (2020) estudaram a adsorção reativa de H₂S em CuO-ZnO disperso em carvão ativado, foi investigada em diferentes correntes gasosas, contendo O₂, H₂O ou O₂/H₂O, à temperatura ambiente e em um reator de leito fixo em escala laboratorial. O objetivo da pesquisa de Kaplan, *et al.* (2021) foi avaliar a dessulfuração do biogás agrícola produzido no processo de fermentação mesofílica do metano a partir de um substrato polidisperso, com a utilização de um leito adesivo colocado no fermentador. A essência desse processo é passar o biogás através de uma coluna de filtro preenchida com um adsorvente de carbono, mineral e mineral-carbono. O carvão ativado é um dos adsorventes mais conhecidos e versáteis que apresenta alta eficiência de adsorção de poluentes e baixo custo de aplicação. Uma novidade é a utilização de uma mistura de carvão desenvolvido (carvão ativado) com minério de turfa (compostos de ferro), que permite a dessulfurização de 100% do biogás agrícola bruto em condições de processo de fermentação mesofílica.

Cristiano *et al.* (2020) estudaram a adsorção de H₂S em óxido de ferro nanoestruturado, para aplicações na limpeza de gases de aterros sanitários.

O trabalho de Quan *et al.* (2021) estudou a remoção de H₂S do biogás, uma mistura gasosa contendo CO₂, sobre materiais de carbono dopados com nitrogênio oriundos da carbonização de ZIF-8.

Trabalho proposto por Lee, *et al.* (2021) apresentou um novo método de preparação para sintetizar nanocatalisadores V₂O₅-TiO₂ para melhorar o desempenho da dessulfuração.

Zulkefli, *et al.* (2021) utilizaram em seu estudo o catalisador H₂S sintetizado a partir de carvão ativado comercial (CAC) impregnando com acetato de zinco (ZnAc₂).

Estudo realizado por Zhang, *et al.* (2021), avaliou dois sistemas de purificação de biogás para uma remoção eficiente simultânea de H₂S e decametilciclopentasiloxano (D5), e para isso utilizaram adsorventes comerciais à base de óxido de ferro (IOBAs) e carvão ativado (AC).

Trabalho de Zulkefli *et al.* (2022) relataram o uso da impregnação de adsorventes bimetálicos à base de carvão ativado comercial de coco (CAC), modificado superficialmente com acetato metálico (ZnAc₂), óxido metálico (ZnO e TiO₂) e o composto básico hidróxido de potássio (KOH) com potencial para ser utilizado e comercializado para purificação de biogás para remoção de H₂S.

A tendência de pesquisa de Yan *et al.* (2022) foi utilizar óxido metálico misto como adsorvente seletivo para gás H₂S, por isso ele avaliou o desempenho do adsorvente Zn-Fe/Al₂O₃ na adsorção de H₂S como uma das etapas do processo de purificação do biogás.

No trabalho de Dong *et al.* (2022) foi apresentado um método de dessulfurização de biogás verde e eficiente usando sais de aminoácidos naturais como adsorvente. As características cinéticas da reação de absorção de H₂S com três tipos de sais de aminoácidos naturais, incluindo β-alaninato de potássio, sarcosinato de potássio e l-prolinato de potássio são primeiramente estudadas.

4.2.2 Principais resultados alcançados a partir da utilização dos catalisadores

Os catalisadores são substâncias que aceleram a eficiência das reações químicas, seu uso é importante pois viabiliza processos que demorariam para ser realizados. Eles formam um “caminho” alternativo para que a reação ocorra com uma energia de ativação menor, ou seja, a reação ocorre em condições menos extremas

(temperatura, pressão, etc.) e com menor custo. Outra vantagem dos catalisadores é que eles não são consumidos durante o processo, sendo facilmente reutilizados. O Quadro 2 apresenta diferentes catalisadores, e os resultados que eles obtiveram.

Quadro 2 - Apresentação dos principais resultados obtidos a partir da utilização de catalisadores

| Resíduo/Material | Catalisador | Técnica/Característica | Resultados | Referência |
|--|---|--|--|-------------------------------------|
| Efluentes e resíduos sólidos. | Solução ferroquelada catalisada por Fe/EDTA. | Absorção química; temperatura ambiente; proporção adequada de vazão de gás para líquido. | Remoção completa do H ₂ S; solução catalítica absorveu mais CO ₂ do que a água pura; transformação do H ₂ S em S. | Horikawa <i>et al.</i> (2004) |
| Soluções à base de águas residuais. | Soluções à base de NaOH. | Dessulfuração química; torres de lavagem de gás; carvão ativado. | Concentração de H ₂ S inferior a 1 ppm e valores nulos ou indetectáveis para até 58 oligoelementos. | Osorio; Torres (2009) |
| Resíduos biológicos. | Solução de hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂) e monoetanolamina. | Absorção química; método para depuração de biogás e enriquecimento de CH ₄ . | Soluções aquosas eficazes na reação com CO ₂ no biogás (mais de 90% de eficiência de remoção); criação de combustível enriquecido em CH ₄ ; remoção de H ₂ S abaixo do limite de detecção. | Tippayawong; Thanompongchart (2010) |
| Aterro. | Material sintetizado com 10% de ZnO/ROZ ₃ . | Adsorção multifuncional. | Capacidade de adsorção maior do que o material de carvão ativado comercial ROZ ₃ , para remoção de H ₂ S, devido à presença de nanopartículas de ZnO bem dispersas na superfície do carvão ativado; Os resultados da desalogenação do biogás confirmam que o uso de dois leitos adsorventes em série: RB ₄ W + ZnO/ROZ ₃ foi uma solução interessante. | Hernández <i>et al.</i> (2011) |
| Gado. | Ferro ferroso, ferro férrico e ferro total. | Processo químico-biológico em escala piloto. | Eficiência de remoção de 95% foi alcançada com tempo de retenção de gás de 288 s; desempenho robusto durante a operação com parâmetros estáveis. | Lin; Chen; Tseng (2013) |
| Células de combustível de carbonato fundido. | Zeólitas 13X modificadas por Cu e Zn. | Adsorção; Troca iônica ou impregnação e carvões ativados tratados com soluções de KOH, NaOH ou Na ₂ CO ₃ . | A adição de Cu ou Zn melhora as propriedades de adsorção de H ₂ S da zeólita 13X; melhores desempenhos com um tempo de ruptura de 580 min a 0,5 ppm H ₂ S, que é 12 vezes maior que a zeólita original; O tratamento de carvão ativado com soluções de | Micoli; Bagnasco; Turco (2014) |

| | | | | |
|---------------------------------------|---|--|---|-------------------------------------|
| | | | NaOH, KOH ou Na ₂ CO ₃ melhorou as propriedades de adsorção de H ₂ S: AC tratado com Na ₂ CO ₃ foi o sorvente mais eficaz, mostrando um tempo de ruptura de 1222 min a 0,5 ppm, que é o dobro do tempo do AC original. | |
| Resíduos orgânicas. | Carvões ativados impregnados com KOH. | Adsorção. | A presença de O ₂ na corrente de gás aumenta muito o tempo de ruptura da adsorção de H ₂ S; a presença de umidade aumenta a capacidade de adsorção de H ₂ S; estes efeitos positivos estão relacionados com a promoção da oxidação do H ₂ S para enxofre elementar e dissociação do H ₂ S. Em contraste, a presença de CO ₂ inibiu fortemente a adsorção de H ₂ S devido à adsorção competitiva e reação entre CO ₂ e H ₂ S, para as amostras impregnadas com KOH. | Sitthikhankaew <i>et al.</i> (2014) |
| Efluente de fábrica de óleo de palma. | Zeólita ETS-2. | Adsorção em leito fixo, adsorção por oscilação de pressão e métodos de leito sequencial. | Zeólitos que têm capacidade de enxofre aumentando com modificações de metais ou óxidos metálicos são materiais promissores devido à sua alta relação superfície-volume. | Ozekmekci, Salkic; Fellah (2015) |
| Lodo residual esterco suínos. | A (contendo zeólita). B (contendo filme de TiO ₂). C (contendo zeólita/TiO ₂). D (contendo zeólita/TiO ₂ e filme de TiO ₂). | Métodos fotocatalíticos. | No experimento C a taxa de remoção de H ₂ S atingiu 98,1% e nenhum SO ₂ foi detectado; aumentou a produção de biogás em 4,5% e a produção de biometano em 16,1%, em comparação com o tratamento controle; a taxa de remoção de H ₂ S de 97% e baixa seletividade de SO ₂ em torno de 9,2%. | Hao <i>et al.</i> (2016) |
| Gás poluído sintético. | Carvão ativado à base de coco (AC). Gel de sílica (SG). Zeólito 13X (Z). | Dinâmicas de adsorção em escala laboratorial. | Zeólita provou ser o melhor adsorvente para remoção de H ₂ S, com quantidade adsorvida superior ao limite de tolerância das células de combustível de óxido sólido; NA remoção de octametilciclotetrassiloxano, o gel sílica foi o adsorvente mais eficiente, com uma quantidade adsorvida de cerca de 184 mgD4/gSG no | Sigot <i>et al.</i> (2017) |

| | | | | |
|--|--|---|--|--------------------------------------|
| | | | limite de tolerância da SOFC. | |
| Cozinha, vegetais, alimentos e esterco de gado. | Soluções à base de CaO. | Combinação de absorção e adsorção química. | Redução da concentração de CO ₂ (>6%). A combinação de absorção e adsorção química apresentou uma possibilidade de enriquecimento acima de 95% em biogás. | Mamun; Torii (2017) |
| Cafeteria (alimentos), vegetais, frutas e esterco de gado. | Soluções à base de CaO. | Combinação absorção e adsorção em escala laboratorial. | Remoção de CO ₂ , H ₂ S e H ₂ O depende da massa do agente de remoção e do pH. | Mamun; Torii (2017) |
| Gás industrial poluente. | Bronzes de óxidos mistos V-Cu-O. | Síntese hidrotérmica e oxidação. Técnicas: DRX, UV-vis, Raman, TPR e XPS. | Óxidos de vanádio promovidos por Cu foram preparados hidrotermalmente e ativados em N ₂ a 500 °C. Os catalisadores resultantes são mais ativos e seletivos do que os catalisadores V ₂ O ₅ puros exibindo um baixo decaimento de atividade. | Ruiz-Rodriguez <i>et al.</i> (2018) |
| Estação de tratamento de resíduos. | Metal MIL-101 à base de cromo. | Adsorção. | Estrutura orgânica de metal MIL-101 à base de cromo foi sintetizada e investigada como um sorvente totalmente regenerável e de alta capacidade para siloxanos e notável adsorvente de H ₂ S. | Gargiulo <i>et al.</i> (2019) |
| Esterco de vaca, lixo municipal e lixo de cozinha. | NaOH e H ₂ O ₂ . | Pré tratamento; Misturador pneumático. | Sob condições não ótimas/ ótimas pode, respectivamente, aumentar o CH ₄ em cerca de 20,65 e 18,75%, reduzir o H ₂ S em mais de 21% e 312% e diminuir o O ₂ em cerca de 28 e 141%. A estratégia aumentou a produção de CH ₄ em até 123%, diminuiu H ₂ S em até 300% e CO em até 28% com o aumento das comunidades microbianas anaeróbicas em mais de 3000%, levando-os à conclusão de que o uso do misturador pneumático em condições ótimas, o CH ₄ pode ser muito bem enriquecido mesmo com uma comunidade microbiana menos anaeróbica. | Mahmoodi-Eshkaftaki; Ebrahimi (2019) |

| | | | | |
|--------------------------|---|--|---|--------------------------------------|
| Lodo de esgoto. | Hidróxido de óxido de ferro. Gel Sílica. Carvão ativado. | Sorção física e química. | Apresentou as melhores capacidades de adsorção para H ₂ S (539mg/g) e COS (32mg/g) entre os adsorventes estudados, bem como capacidades de adsorção relativamente boas para siloxanos D4 e D5. Carvão ativado e carvão ativado impregnado apresentaram a maior eficiência de remoção de CS ₂ . Gel de sílica demonstrou capacidades de adsorção extremamente altas para siloxanos D4 e D5, ou seja, 1055 e 1968mg/g, respectivamente. | Bak <i>et al.</i> (2019) |
| Resíduo de cozinha. | | Dessulfurização biológica. | Concluíram que resíduos de cozinha são ácidos, tem alto teor de água, alto teor de matéria orgânica, alta relação carbono-nitrogênio e é adequado para digestão anaeróbica. Através da análise dos métodos de descarte desses resíduos, a utilização abrangente de pré-tratamento, solução úmida, separação óleo-água e fermentação em temperatura média, pode ser alcançada com a utilização total dos recursos de resíduos de cozinha. | Wang; Xu; Sheng, (2019) |
| Aterros sanitários. | Nanopartículas de ferro tratadas termicamente sintetizadas usando polifenóis do chá. | Técnicas de dessulfurização; Tratamento térmico. | A capacidade de remoção de H ₂ S é de 14,72 mgH ₂ S/g para a amostra não tratada, mas aumentou para 183,50 mgH ₂ S/g para uma amostra tratada termicamente a 300°C. Uma capacidade ótima de remoção de H ₂ S de 408,30 mg H ₂ S/g é observada quando a temperatura do tratamento térmico atinge 400°C. A remoção efetiva de H ₂ S da amostra tratada a 400°C é devida à formação de γ-Fe ₂ O ₃ altamente ativo. | Li <i>et al.</i> (2020) |
| Células de combustíveis. | Nanozeólita NaA sintetizada e modificada por íons de prata usando o processo de troca iônica. | Testes dinâmicos de adsorção em escala de laboratório. | A nanozeólita AgNaA apresentou a maior capacidade de adsorção (33,24 mg H ₂ S/g de sorvente) e o maior tempo de penetração (310 min). Os resultados são | Bahraminia; Anbia; Koohsaryan (2020) |

| | | | | |
|--|---|---|---|--------------------------------|
| | | | comparados com os do nanozeólito NaA não modificado e do zeólito 4A comercial de tamanho micrométrico. | |
| Diferentes correntes de gás, contendo O ₂ , H ₂ O ou O ₂ /H ₂ O. | CuO-ZnO disperso em carvão ativado. | Adsorção reativa. Análises de Dessorção Programada por Temperatura. | A co-presença de O ₂ e H ₂ O provocou um aumento notável na capacidade de adsorção de H ₂ S, em particular para sorventes contendo Cu. | Cimino <i>et al.</i> (2020) |
| Gás sintético. | Óxido de ferro nanoestruturado. | Testes de adsorção foram realizados em escala de laboratório. | Sob menor GHSV (1.250 h ⁻¹), menores concentrações de entrada de H ₂ S (200 ppm) e gás seco, a maior capacidade de ruptura foi registrada em 2,5 mg H ₂ S por grama de óxido de ferro nanoestruturado. Devido à boa eficiência na remoção de H ₂ S em condições ambientais, o NIO pode ser considerado uma alternativa promissora e econômica para a dessulfurização de biogás. | Cristiano <i>et al.</i> (2020) |
| Esterco bovino. | Pó de ferro e nanopartículas de óxido de ferro. | Suplementação do processos de digestão anaeróbica em microescala. | A adição de ferro na forma de pó de ferro residual em microescala (gerado a partir do corte a laser de ferro e aço) nas concentrações de 100mg/L, 500mg/L e 1000mg/L melhorou os rendimentos de metano em 36,99%, 39,36% e 56,89%, respectivamente. Em comparação, as dosagens equivalentes de nanopartículas de óxido de ferro melhoraram os rendimentos em 19,74%, 18,14% e 21,11%, respectivamente. A maior dose de pó de ferro residual (1000mg/L) alcançou a melhora máxima na taxa de hidrólise que foi 1,25 vezes maior do que nas reações de controle, e uma taxa máxima de produção de biometano de 0,045 L/gVS/d de acordo com os modelos de análise cinética. A taxa de produção de H ₂ S também foi significativamente reduzida (em 45,20%, 58,16% e 77,24%) usando as três concentrações de | Farghali <i>et al.</i> (2020) |

| | | | | |
|---|---|---|---|-------------------------------|
| | | | pó de ferro residual em comparação com nanopartículas de óxido de ferro (que obtiveram reduções de 33,59%, 46,30% e 53,52%, respectivamente). | |
| Águas residuais. | ZnAc ₂ /CAC. | Metodologia de Superfície de Resposta para Preparação de Adsorventes e planejamento experimental Box-Behnken. | O ponto ótimo de molaridade foi solução de 0,22 M de ZnAc ₂ , o período de embebição foi de 48,82 min e a temperatura de embebição foi de 95,08 °C obtida a partir do ponto ótimo com maior capacidade de adsorção de H ₂ S (2,37 mg H ₂ S/g) e o BET ótimo área de superfície (620,55 m ² /g). A comparação dos adsorventes catalíticos otimizados e não otimizados mostrou um aumento na capacidade de adsorção de H ₂ S de até 33%. | Zulkefli <i>et al.</i> (2021) |
| Biogás agrícola com a utilização de dejetos suínos. | Mistura de carvão (carvão ativado) com turfa (compostos de ferro). | Técnica de adsorção-absorção. | A técnica aplicada de dessulfuração do biogás agrícola bruto contribui significativamente para o tratamento do biogás purificado; O método de utilização de leito granular nos dessulfurizadores melhora significativamente o processo de dessulfuração do biogás bruto, para biogás altamente calórico 100% dessulfurado e em cogeração em eletricidade e calor; O biogás bruto pode ser limpo de forma fácil e confiável e produzido próximo ao galpão de criação de gado. | Kaplan <i>et al.</i> (2021) |
| Biogás contendo alta concentração CO ₂ . | Materiais de carbono dopados com nitrogênio derivados da carbonização de ZIF-8. | Adsorção de N ₂ , XRD, XPS, FT-IR e STEM-EDS. | O bom desempenho de sorção de H ₂ S, incluindo a alta capacidade de sorção de H ₂ S (por exemplo, tão alta quanto 77,8 mg/g) e a seletividade em misturas de gases contendo CO ₂ indicam que os CNs são sorventes promissores para a remoção de H ₂ S do biogás. A capacidade de sorção de H ₂ S é independente das | Quan <i>et al.</i> (2021) |

| | | | | |
|---|---|---|--|-------------------------------|
| | | | concentrações de CO ₂ examinadas (até 40 vol%) em sorventes derivados de ZIF-8. | |
| Gás de alimentação usada para o teste catalítico. | V ₂ O ₅ suportado em TiO ₂ . | Método integrado sol-gel e hidrotérmico. | A oxidação seletiva do H ₂ S é significativamente influenciada pelo método de preparação V ₂ O ₅ -TiO ₂ ; o método pode aumentar as atividades catalíticas em comparação com o método convencional de sol-gel ou de impregnação úmida; o SGHT-100 apresenta o melhor desempenho catalítico por remover principalmente H ₂ S por meio de oxidação seletiva em S elementar mesmo a 50 °C. | Lee <i>et al.</i> (2021) |
| Lodo de esgoto. | Óxido de ferro e carvão ativado. | Sistema BTF (filtro biotrickling ácido) e adsorção. | Em termos da razão de concentração de D5 e H ₂ S (RD5: H ₂ S) e pH do líquido de reciclagem, que são parâmetros operacionais cruciais do filtro biotrickling ácido (BTF), alta eliminação para H ₂ S (1,86 kg/(m ³ ·d)) e D5 (0,282 kg/(m ³ ·d)) foi alcançado em RD5: H ₂ S de 3,7:16 e pH de 0,86. o BTF-AC foi mais lucrativo do que a adsorção de IOBA-AC ao longo de uma vida útil de 10 anos porque a pré-remoção de D5 por um BTF diminuiu significativamente os custos de IOBAs e AC, apesar dos BTFs exigirem um maior investimento de capital inicial. Em termos do benefício econômico da produção de biogás de 1200 Nm ³ /h, o custo anual competitivo de 90,5 k\$/ano indicou que o BTF era mais lucrativo, gerando economia de custos e o benefício de fornecer calor. A vantagem da adsorção BTF-AC foi um D5-abatament mais radical, permitindo lucro com a venda da eletricidade produzida a partir do biogás para a rede. | Zhang <i>et al.</i> (2021) |
| Gás misturado comercial. | Carvão ativado comercial de coco. | Desempenho de adsorção-dessorção. | Verificou-se que ZnAc ₂ /TiO ₂ /CAC_DCM apresentou um aumento significativo na | Zulkefli <i>et al.</i> (2022) |

| | | | | |
|-----------------------------|---|--|--|----------------------------------|
| | <p>Acetato metálico ($ZnAc_2$).</p> <p>Óxido metálico (ZnO e TiO_2).</p> <p>Composto básico hidróxido de potássio (KOH).</p> | | <p>capacidade de adsorção com as diferentes temperaturas aplicadas para a dessorção no segundo ciclo: 1,67 mgH₂S/g a 50°C, 1,84 mgH₂S/g a 100°C e 1,96 mgH₂S/g a 150°C.</p> <p>ZnAc₂/ZnO/CAC_DCM pareceu produzir a menor porcentagem de degradação nos três ciclos para todas as temperaturas utilizadas no processo de adsorção-dessorção.</p> <p>Portanto, ZnAc₂/ZnO/CAC_DCM tem potencial para ser utilizado e comercializado para purificação de biogás para remoção de H₂S.</p> | |
| <p>Materiais orgânicos.</p> | <p>Zn-Fe/Al₂O₃.</p> | <p>Adsorção e Impregnação úmida assistida por micro-ondas.</p> | <p>A velocidade espacial do biogás, a concentração de entrada de H₂S e a umidade do biogás, tiveram influência óbvia no desempenho de adsorvedo o gás. Em baixa velocidade espacial horária do gás (GHSV) de 1750 h⁻¹, baixo H₂S na entrada (100 ppm) e sem umidade no biogás, a maior capacidade de ruptura foi alcançada com 3,23 mg de H₂S por grama de adsorvente. O bom desempenho na remoção de H₂S em condições ambientais, espera-se que o Zn-Fe/Al₂O₃ seja um adsorvente promissor para adsorção de H₂S no processo de purificação de biogás.</p> | <p>Yan <i>et al.</i> (2022)</p> |
| <p>Biomassa.</p> | <p>Sais de aminoácidos naturais.</p> | <p>Método de dessulfurização; Tecnologia Higea (alta gravidade).</p> | <p>Sais de aminoácidos naturais apresentam bom potencial para dessulfurização de biogás. Os efeitos das condições de operação na eficiência de remoção de H₂S foram avaliados e o l-prolinato de potássio apresentou o melhor desempenho de dessulfurização. O l-prolinato de potássio e seu sulfeto de sal apresentam fitotoxicidade relativamente baixa e suas concentrações de alimentação agrícola</p> | <p>Dong <i>et al.</i> (2022)</p> |

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| | | | permitidas estão abaixo de 0,08 M e 0,04 M, respectivamente. | |
|--|--|--|--|--|

Fonte: Autoria própria (2022)

Os catalisadores baseados em metais nobres como rutênio (Ru), rênio (Re), ródio (Rh), paládio (Pd), platina (Pt) e irídio (Ir), os metais não nobres como níquel (Ni), monóxido de carbono (Co) e ferro (Fe) e carbetos e metais de transição têm demonstrado atividade na transformação de metano em gás de síntese (ZHU *et al.*, 2012). Enquanto metais como cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au) são muito endotérmicos (absorvem calor) e precisam de muita energia para dissociar o metano (ZHAO *et al.*, 2020).

Os catalisadores baseados em metais nobres demonstram uma alta atividade para as reações de reforma de metano e da oxidação parcial do metano, porém, apresentam um custo elevado e baixa disponibilidade no mercado. Já os catalisadores baseados em metais não nobres, são de baixo custo e alta disponibilidade, têm demonstrado uma atividade catalítica semelhante àqueles baseados em metais nobres (SONG *et al.*, 2020).

Nos últimos anos têm sido testados diferentes suportes catalíticos (zircônia, cério, magnésio, alumínio, silício, peneiras moleculares entre outros), materiais que sustentam a fase ativa em um catalisador suportado. Diferentes materiais de suporte tendem a aumentar a produção de biogás, facilitando o crescimento microbiano, via transferência de elétrons, evitando concentrações tóxicas de amônia, formação de biofilme/lodo granular anaeróbico, suplementos nutricionais, promovendo a remoção do H₂S e CO₂ (ARIF; LIAQUAT; ADIL, 2018).

Segundo Arif, Liaquat e Adil (2018) os materiais de suporte imobilizam e enriquecem a comunidade microbiana diversa e estabilizam a digestão anaeróbica. O aditivo melhora a produção de biogás por meio de suplementos nutricionais, remoção de amônia, adsorção de metais pesados, remoção de H₂S e bioaugmentação. As propriedades dos materiais naturais e sintéticos são cruciais para o sucesso da digestão anaeróbica.

Zain e Mohamed (2018) concluíram que com o aprimoramento do processo e também com o envolvimento de formuladores de políticas e setores privados, as tecnologias de conversão podem ajudar a mitigar a emissão de gases de efeito estufa e os produtos obtidos a partir da conversão podem ser usados como fontes de combustível e energias renováveis.

4.2.3 Limitações encontradas na aplicação dos catalisadores

O trabalho de Ozekmekci, Salkic e Fellah (2015) relata que a zeólita ETS-2 não tem sido muito estudado. Portanto, mais estudos devem ser feitos experimentalmente e teoricamente para examinar a remoção de sulfeto de hidrogênio em excelentes formas de troca metálica de ETS-2.

Um levantamento da literatura realizado por Zain e Mohamed (2018), indica que, apesar do alto potencial dos constituintes do biogás para serem convertidos em produtos de valor agregado, muitos problemas em termos de maturidade tecnológica e viabilidade econômica precisam ser abordados antes que o processo possa ser explorado em escala industrial. Questões como desativação do catalisador, purificação do biogás e remoção de H₂S do biogás precisam ser evitadas.

Na opinião de Peluso *et al.* (2019) as sílicas mesoporosas ordenadas amino-funcionalizadas produziram resultados muito interessantes, tanto em termos de desempenho de adsorção quanto de capacidade de regeneração, mas não são amplamente testadas em aplicações “da vida real” em larga escala e merecem mais investigações, em particular para discriminação de H₂S e CO₂. Ao contrário, apesar de relatar resultados muito bons, existem poucos trabalhos que tratam da adsorção de H₂S em estruturas orgânicas metálicas nanoporosas.

No trabalho de Bareschino *et al.* (2020) os resultados experimentais mostram que a saturação completa do leito nunca poderia ser alcançada, uma vez que a concentração de H₂S de saída se aproxima de um valor assintótico sempre menor que o de entrada, como consequência houveram reações de oxidação catalítica do sulfeto de hidrogênio.

Para Kaplan *et al.* (2021), a desvantagem do método proposto no estudo pode ser o meio (leito) para a remoção do sulfeto de hidrogênio na produção de biogás bruto no processo de fermentação anaeróbica. O meio de adsorção é regenerado ou substituído por um novo – esta é uma característica importante devido à natureza árdua das atividades de regeneração realizadas. Além disso, o uso de carvão ativado em uma modificação para um leito de dessulfuração pode ser um problema econômico. O preço, em comparação com outros leitos de dessulfuração disponíveis no mercado, pode ser uma desvantagem, mas com a excelente eficácia de adsorção de H₂S ao mesmo tempo - o tempo de uso do cogenerador deve ser maior, o que nos permitirá retardar a substituição de os componentes do cogenerador usados.

Foi observado no trabalho de Lee, *et al.* (2021) que a temperatura durante a reação hidrotérmica afetou severamente o desempenho catalítico dos nanocatalisadores $V_2O_5-TiO_2$ e por isso, este estudo reforça a importância das condições de preparação para a manipulação das propriedades físico-químicas e desempenho dos catalisadores.

No trabalho desenvolvido por Zulkefli, *et al.* (2021), com base no ciclo de adsorção-dessorção, foi revelado que o adsorvente se degradou levemente, referindo-se à capacidade de adsorção de H_2S calculada até 16% e 23% para adsorventes otimizados e não otimizados, respectivamente, ao longo dos ciclos. Sugere-se que a degradação pode ser devido ao processo de dessorção insuficiente, ou seja, condições não otimizadas, e provavelmente devido a mecanismos complexos que acontecem durante o processo de adsorção-dessorção. Assim, estudos abrangentes são necessários no futuro para analisar a degradação do adsorvente otimizando as condições do processo de dessorção e analisar o mecanismo de adsorção-dessorção de H_2S no adsorvente.

No estudo realizado por Zulkefli *et al.* (2022) foi verificado que a presença de umidade mínima no adsorvente também afetou a capacidade de adsorção para o gás H_2S . As porcentagens diminuídas de perda de peso para os adsorventes $ZnAc_2/TiO_2/CAC_DCM$ e $ZnAc_2/KOH/CAC_DCM$ na terceira derivada de temperatura, para a qual a temperatura foi superior a $400\text{ }^\circ\text{C}$, indicaram uma maior perda de peso em comparação com outros adsorventes. Isso mostra que os adsorventes não apresentam bons desempenhos em altas temperaturas.

Dong *et al.* (2022) descreveu em seu trabalho que o processo de adsorção geralmente consiste em dois módulos adsorventes paralelos operados em uma configuração de adsorção-regeneração e que o alto custo de regeneração e material adsorvente limita sua aplicação em digestão em pequena escala.

Através da revisão da literatura verificou-se que os países que mais estudam e pesquisam o uso de catalisadores no processo do biogás são: Japão, China, Irã, Polônia e Malásia.

4.3 Análise dos experimentos laboratoriais

4.3.1 Análise qualitativa (aspectos visuais do experimento)

No experimento de Determinação do Potencial Técnico de Produção de Biogás foi observado ao final dos testes, a presença de sedimento e de partículas aderidas no *headspace* dos frascos.

Os frascos contendo o tratamento IV apresentaram ao final partículas escuras aderidas as paredes dos frascos (Fotografia 2). Esse fato pode ocorrer devido o cloreto de ferro reagir com o H_2S formando sulfeto de ferro insolúvel (FeS) através da reação de precipitação do sal de ferro.

Nos frascos contendo o tratamento II e III, ocorreu aparente precipitação de enxofre elementar na saída de biogás dos frascos para quantificação, conforme apresenta a Fotografia 3. A precipitação pode ter ocorrido devido a oxidação parcial do H_2S pela baixa concentração de oxigênio presente no *headspace*.

A reação de precipitação do enxofre é dependente do pH, sendo menos eficiente em condições ácidas e a falta de seletividade dos reagentes com o enxofre possibilita a ocorrência de reações paralelas, resultando na redução da eficiência de remoção do H_2S (DEVAI; DELAUNE, 2002).

Fotografia 2 - Aspecto visual tratamento IV (celulose e ferro)



Fonte: Autoria própria (2023)

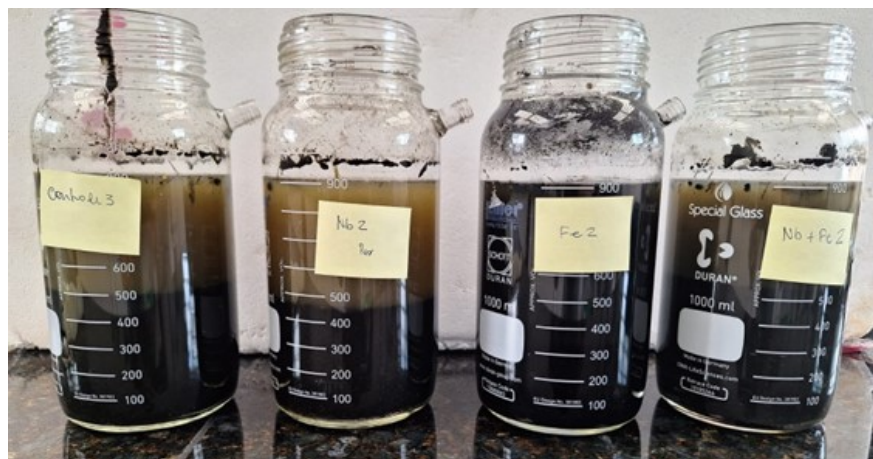
Fotografia 3- Enxofre elementar na saída de biogás



Fonte: Autoria própria (2023)

Quanto as características dos experimentos, o tratamento II apresentou odor característico de presença de H_2S e formação de partícula de enxofre elementar na saída do biogás, o tratamento III mostrou presença de sedimento no fundo do frasco e partículas claras aderidas a parede do frasco, partículas de enxofre elementar na saída do biogás também foram identificadas. O tratamento IV estava sem odor e com partículas escuras aderidas a parede do frasco, já o tratamento V apresentou presença de sedimento no fundo do frasco e partículas claras aderidas a parede do frasco, além de partículas de enxofre elementar na saída do biogás. A Fotografia 4 apresenta o aspecto visual dos tratamentos II, III, IV e V.

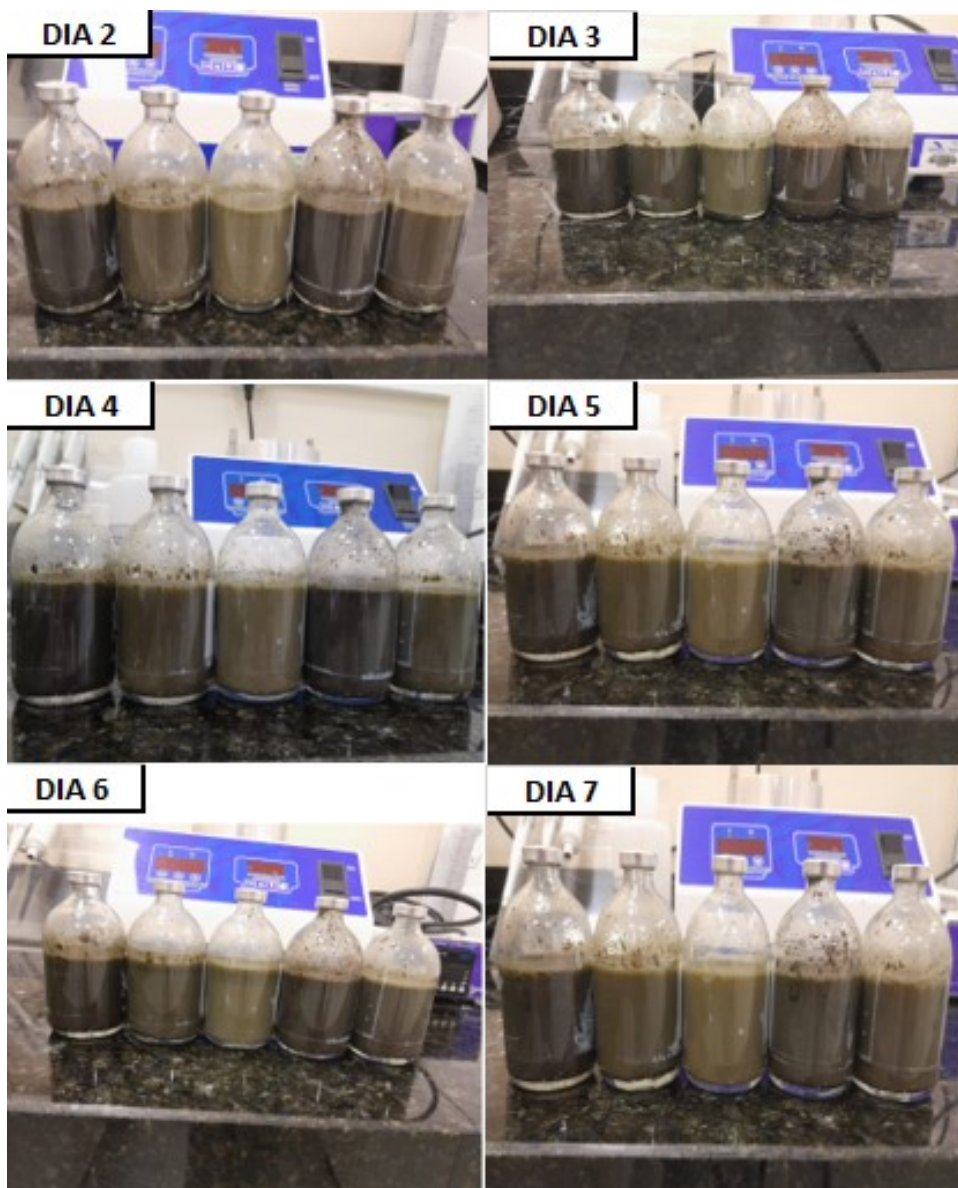
Fotografia 4 - Aspecto visual dos tratamentos II, III, IV e V



Fonte: Autoria própria (2023)

No experimento piloto, quanto ao aspecto visual dos experimentos, o tratamento I manteve uma cor escura, o tratamento II não sofreu variação de coloração, o tratamento III apresentou uma coloração mais clara com sedimento no fundo das amostras, o tratamento IV apresentou formação de espuma e o tratamento V apresentou coloração mais clara com mínima quantidade de sedimento no fundo das amostras. A Fotografia 5 apresenta a aparência dos tratamentos na sequência descrita (I, II, III, IV e V) nos respectivos dias de experimento.

Fotografia 5 - Aparência dos tratamentos e dias de experimento



Fonte: Autoria própria (2023)

A Fotografia 6 retrata visualmente o experimento principal, no qual não se encontram evidências visuais que detectam diferenças colorimétricas em tratamentos distintos, sendo necessário realizar futuras análises qualitativas para melhor descrever o aspecto visual no experimento principal.

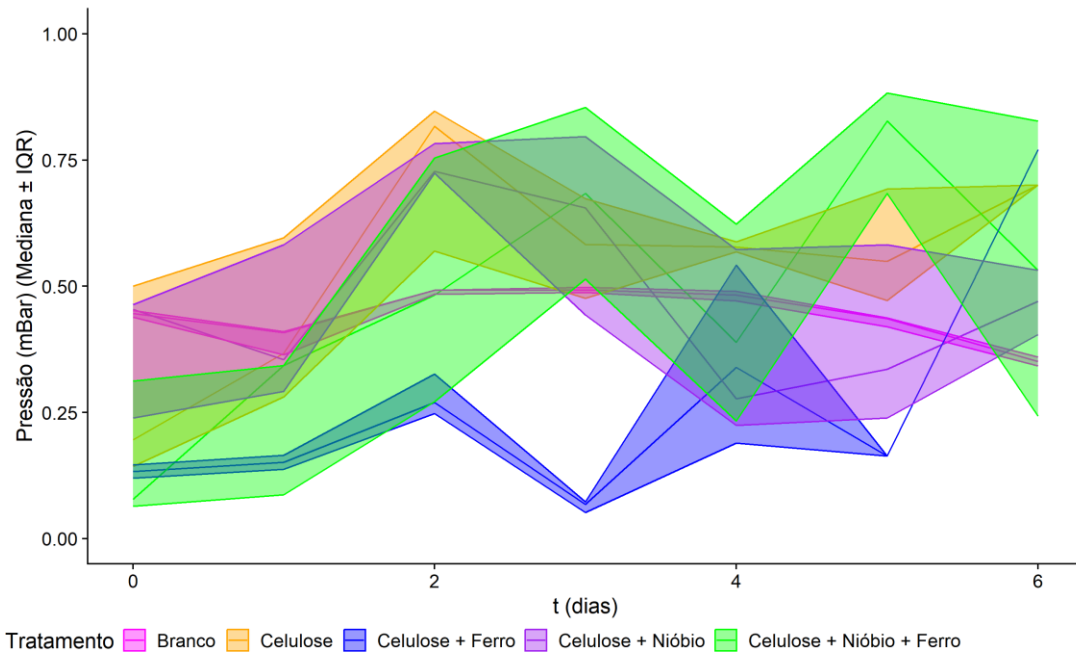
Fotografia 6 - Experimento principal (aspecto visual)



Fonte: Autoria própria (2023)

4.3.2 Experimento piloto

A produção de biogás foi medida indiretamente por meio da pressão do biorreator em todos os experimentos. Curvas de pressão mediana e intervalos interquartílicos da produção do biogás no experimento piloto realizado em sete dias são apresentadas no Gráfico 3.

Gráfico 3 - Produção de biogás no experimento piloto (sete dias)

Nesse sentido, é possível perceber visualmente, que o tratamento celulose + nióbio + ferro foi o menos homogêneo entre todos os tratamentos e que o tratamento celulose + ferro foi o que mais se difere em produção de biogás dos demais, com menor produção observada no 3º dia.

4.3.2.1 Análise da Normalidade

Para a verificação dos resultados obtidos no experimento piloto foi aplicado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, ao nível de significância de 5% com a utilização do *software* R. Esse teste busca comprovar se os dados provêm de uma distribuição normal. Aceita como variável normal, aquelas que apresentam valores superiores ao nível de significância escolhido, nesse caso, o valor de p deve ser $>0,05$.

No Tabela 6 pode-se observar o teste de normalidade feito e os respectivos resultados encontrados para cada tratamento.

Tabela 6 - Teste de Shapiro-Wilk para normalidade da variável AUC do experimento piloto (continua)

| Tratamento | Estatística W | p-valor | Desvio da Normalidade? |
|------------|---------------|---------|------------------------|
| I | 0,9572 | 0,7880 | Não |
| II | 0,8622 | 0,2362 | Não |

Tabela 6 - Teste de Shapiro-Wilk para normalidade da variável AUC do experimento piloto (conclusão)

| Tratamento | Estatística W | p-valor | Desvio da Normalidade? |
|------------|---------------|---------|------------------------|
| III | 0,9455 | 0,7047 | Não |
| IV | 0,6223 | 0,0012 | Sim |
| V | 0,9327 | 0,6149 | Não |

Fonte: Aatoria própria (2023)

Diante do exposto no teste de normalidade, as comparações realizadas com os tratamentos foram: o teste das médias para os tratamentos I, II e III para verificar os efeitos da adição de nióbio à celulose; o teste das médias para os tratamentos III e V para verificar os efeitos da adição de ferro no nióbio; o teste das medianas para os tratamentos I, II e IV para verificar a adição de ferro à celulose e o teste das medianas para os tratamentos III e IV para verificar as diferenças entre ferro e nióbio.

Para a comparação das médias das áreas sob a curva (AUC) do experimento piloto foi utilizado o Teste de Tukey e para a comparação de medianas de AUC do experimento piloto foi utilizado o Teste U de Mann-Whitney.

4.3.2.2 Efeitos da adição de nióbio à celulose

Para comparar a performance da adição de nióbio em um ensaio com celulose foram testadas as condições I, II e III. Uma vez que AUC para cada um desses tratamentos segue uma distribuição normal, a diferença entre os tratamentos foi analisada por uma ANOVA. Os resultados da análise de variância (Tabela 7) mostram que os tratamentos conseguem explicar bem a variabilidade da variável AUC ($F \gg 1$) e, portanto, uma análise mais robusta pode ser feita como segue na Tabela 8.

Tabela 7 - Análise de variância para adição de nióbio à celulose

| Fonte de Informação | Graus de Liberdade | Soma de Quadrados | Quadrado Médio | Estatística F | Valor-p |
|---------------------|--------------------|-------------------|----------------|---------------|----------|
| Tratamento | 3 | 96,418 | 32,139 | 45,835 | 7,57E-07 |
| Resíduos | 12 | 8,414 | 0,701 | | |

Fonte: Aatoria própria (2023)

Tabela 8 - Teste de Tukey para comparação de médias de AUC do experimento piloto - efeito da adição de Ni à celulose

| Comparação | Diferença | Intervalo de Confiança 95% | p-valor | Existe diferença significativa? |
|------------|-----------|----------------------------|---------|---------------------------------|
| II - I | 0,0159 | (-1,3970; 1,4288) | 0,9995 | Não |
| III - I | -0,5642 | (-1,9771; 0,8487) | 0,5522 | Não |
| III - II | -0,5801 | (-1,9930; 0,8328) | 0,5347 | Não |

Fonte: Aatoria própria (2023)

Ao comparar os tratamentos I e II observa-se que não há uma diferença significativa entre as médias desses dois grupos (p -valor $> 0,05$), ou seja, em média os reatores com tratamento branco e os reatores com tratamento celulose produzem o mesmo volume de biogás. De acordo com a Tabela 8, não existem diferenças significativas quando se compara nióbio x branco e nióbio x celulose para AUC da produção de biogás. O fato de não haver diferenças significativas na adição de nióbio à celulose gera a seguinte indagação: Não existem realmente efeitos significativos ou o experimento necessita de um maior tempo de processo?

4.3.2.3 Efeitos da adição de ferro ao nióbio

Analogamente ao item 4.3.2.2 realizou-se uma análise de variância (Vide Tabela 9) seguida de um teste de Tukey (Tabela 10), uma vez que os efeitos de tratamento se mostraram mais significativos para explicar a variabilidade da variável AUC em comparação a efeitos aleatórios ($F \gg 1$).

Tabela 9 - Análise de variância para adição de ferro ao nióbio

| Fonte de Informação | Graus de Liberdade | Soma de Quadrados | Quadrado Médio | Estatística F | Valor-p |
|---------------------|--------------------|-------------------|----------------|---------------|----------|
| Tratamento | 2 | 57,828 | 28,9139 | 17,263 | 1,25E-03 |
| Resíduos | 8 | 13,399 | 1,6749 | | |

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 10 - Teste de Tukey para comparação de médias de AUC do experimento piloto - efeito da adição de Fe ao Nb

| Comparação | Diferença | Intervalo de Confiança 95% | p-valor | Existe diferença significativa? |
|------------|-----------|----------------------------|---------|---------------------------------|
| III - IV | -0,504 | (-2,3914; 1,3834) | 0,5551 | Não |

Fonte: Autoria própria (2023)

A partir dos resultados da Tabela 10, observa-se que não existe diferença significativa entre as médias de produção de biogás em meios que contenham ferro na ausência ou presença de nióbio. Novamente, a ausência de efeitos significativos pode estar associada ao tempo do bioprocessamento. Visto isto, nas próximas seções apresentam-se resultados também de um experimento de 25 dias.

4.3.2.4 Efeitos da adição de ferro à celulose

De acordo com os testes de normalidade da Tabela 6, para comparar os efeitos da adição de ferro à celulose optou-se pelo teste U de Mann-Whitney como teste não paramétrico. Os resultados deste teste se encontram na Tabela 11.

Tabela 11 - Teste U de Mann-Whitney para comparação de medianas de AUC do experimento piloto - efeito da adição de Fe à celulose

| Comparação | Mediana 1 | Mediana 2 | Diferença | Intervalo de Confiança 95% | Estatística do teste (W) | p-valor | Existe diferença significativa? |
|------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|--------------------------|---------|---------------------------------|
| I e II | 2,714 | 2,479 | 0,2350 | (-1,3085; 0,6550) | 15 | 0,6905 | Não |
| I e IV | 2,714 | 0,459 | 2,2125 | (0,0865; 2,3385) | 24 | 0,01587 | Sim |
| II e IV | 2,479 | 0,459 | 1,7315 | (-0,1485; 3,5635) | 22 | 0,05556 | Não |

Fonte: Autoria própria (2023)

Na comparação dos experimentos I e II não existe diferença significativa entre medianas, ou seja, a produção de biogás mediana relacionada ao tratamento branco é estatisticamente igual a produção de biogás mediana do tratamento celulose. Ao se comparar reatores tratados apenas com celulose e reatores tratados com mistura de celulose e ferro, não se encontraram diferenças significativas na mediana desses dois tratamentos. Isto indica que, para sete dias de experimento, adicionar ferro no experimento não melhora a performance da produção de biogás. Por outro lado, na comparação dos experimentos I e IV foram observadas diferenças significativas, de modo que a mediana da AUC do tratamento branco é superior em 2,2125 unidades em relação ao tratamento celulose + ferro.

4.3.2.5 Diferenças entre ferro e nióbio

Analogamente ao item 4.3.2.4, compararam-se os efeitos do tratamento celulose + ferro e celulose + nióbio por meio de um teste U de Mann-Whitney, cujos resultados são descritos na Tabela 12.

Tabela 12 - Teste U de Mann-Whitney para comparação de medianas de AUC do experimento piloto - diferenças entre Fe e Nb

| Comparação | Mediana 1 | Mediana 2 | Diferença | Intervalo de Confiança 95% | Estatística do teste (W) | p-valor | Existe diferença significativa? |
|------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|--------------------------|---------|---------------------------------|
| III e IV | 1,933 | 0,459 | -1,3015 | (-3,4700; 0,6945) | 3 | 0,05556 | Não |

Fonte: Autoria própria (2023)

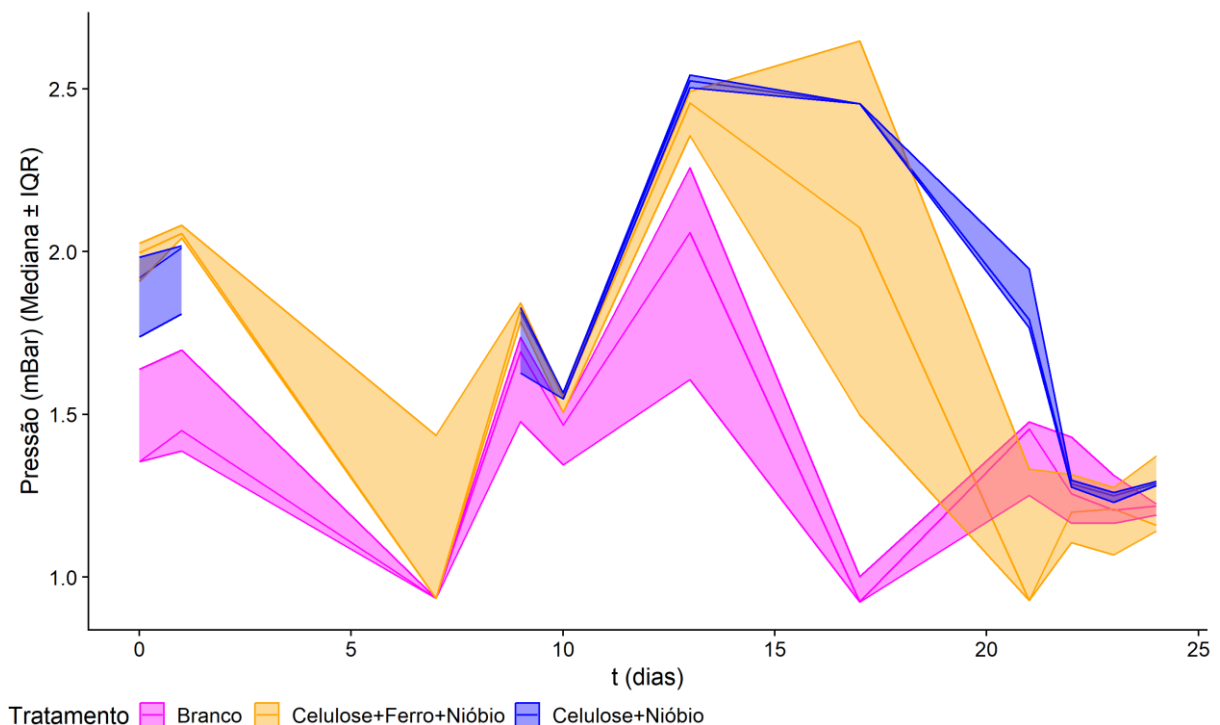
Para um nível de significância de 5% não existem diferenças significativas entre produção mediana de biogás em reatores tratados com celulose + ferro e celulose + nióbio. É importante ressaltar que, existe a necessidade de se obter um conjunto de amostras maior para que as dúvidas em relação ao p-valor próximo a 5% sejam respondidas. Além disso, os resultados desta seção e das seções anteriores levam a criação de uma nova hipótese: Realmente não existem efeitos relacionados

a adição de nióbio ou é necessário que se prolongue o tempo do bioprocesso. Visto isto, apresentam-se resultados a seguir do experimento de 25 dias.

4.3.3 Experimento principal

A avaliação da produção de biogás do experimento principal foi realizada através da medição da pressão nos biorreatores e curvas medianas com intervalos interquartílicos para 25 dias de produção são apresentadas no Gráfico 4.

Gráfico 4- Produção de biogás no experimento principal (25 dias)



Fonte: Autoria própria (2023)

Uma vez que não foi possível medir a pressão de biogás no sétimo dia de experimento para o tratamento Celulose + Nióbio, um segmento da curva está omissa. Observa-se que no tratamento apenas com Nióbio a variabilidade por dia da triplicata é bem menor quando comparada com os outros tratamentos. Além disso, o tratamento Celulose + Ferro + Nióbio obteve a máxima produção no 13º dia e sua mínima produção no 21º dia. Já o tratamento Celulose + Nióbio gerou a máxima quantidade de biogás no 13º dia e a mínima no 23º dia.

4.3.3.1 Análise da Normalidade

Do mesmo modo realizado no item 4.3.2.1 o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, ao nível de significância de 5% também foi utilizado para avaliar se os dados obtidos no experimento principal seguem uma distribuição normal.

A Tabela 13 apresenta os resultados do teste de normalidade feito e os respectivos resultados encontrados para os tratamentos.

Tabela 13 - Teste de Shapiro-Wilk para normalidade da variável AUC do experimento principal

| Tratamento | Estatística W | p-valor | Desvio da Normalidade? |
|------------|---------------|---------|------------------------|
| I | 0.9713 | 0.6753 | Não |
| III | 0.9348 | 0.5070 | Não |
| V | 0.7568 | 0.0151 | Sim |

Fonte: Autoria própria (2023)

Em consideração ao teste de normalidade, como o valor-p foi $>0,05$ nos tratamentos I e III, diz-se que a AUC dos tratamentos I e III seguem uma distribuição normal. Por outro lado, ao testar a AUC do tratamento V para a normalidade, há evidências de que a AUC deste tratamento desvia de uma distribuição Gaussiana.

Deste modo, para a comparação das médias da AUC dos tratamentos I e III, utilizou-se o teste t-Student e para comparar a performance dos tratamentos III e V foi realizado um teste U de Mann-Whitney.

4.3.3.2 Diferença entre o tratamento branco e celulose + nióbio

Para comparar a performance entre o tratamento I e III realizou-se o teste t-Student. Os resultados deste teste se encontram na Tabela 14.

Tabela 14 - Teste t-Student para comparação de médias de AUC do experimento principal – diferença entre tratamento branco e celulose + nióbio

| Comparação | Diferença | Intervalo de Confiança 95% | p-valor | Existe diferença significativa? |
|------------|-----------|----------------------------|---------|---------------------------------|
| I - III | -0,5642 | (-0,9307; -2,0591) | 0.3546 | Não |

Fonte: Autoria própria (2023)

O teste indicou que não existem diferenças significativas entre estes grupos, apesar de o tratamento celulose + nióbio apresentar uma média 0,5642 unidades inferiores comparada ao branco. Este resultado corrobora com resultados obtidos no experimento piloto. A primeira conclusão que se obteve no experimento piloto é que a ausência de diferenças pudesse ter sido por causa do tempo de execução do

bioprocesso, porém, observa-se aqui que um aumento no tempo de execução não promoveu crescimento na AUC média de experimentos com nióbio.

4.3.3.3 Diferença entre o tratamento celulose + ferro + nióbio e celulose + nióbio

Para comparar a diferença do tratamento celulose + ferro + nióbio e celulose + nióbio foi utilizado o teste U de Mann-Whitney, cujos resultados são descritos na Tabela 15.

Tabela 15 - Teste U de Mann-Whitney para comparação de medianas de AUC do experimento principal – diferença entre tratamento celulose + ferro + nióbio e celulose + nióbio

| Comparação | Mediana III | Mediana V | Diferença | Intervalo de Confiança 95% | Estatística do teste (W) | p-valor | Existe diferença significativa? |
|------------|-------------|-----------|-----------|----------------------------|--------------------------|---------|---------------------------------|
| III e V | 1,9330 | 2,4725 | 0,5395 | (-1,4565; 2,6680) | 16 | 0,5476 | Não |

Fonte: Autoria própria (2023)

O teste das medianas indicou que não existe diferenças significativas entre as medianas do tratamento celulose + ferro + nióbio e o tratamento celulose + nióbio, o que indica que a adição de ferro em um tratamento com nióbio não foi eficaz para aumentar a produção mediana do biogás.

4.4 Teste de inibição (BMP)

Para verificar o rendimento do metano e possíveis instabilidades no processo, o teste de inibição foi realizado. O mesmo tem por objetivo saber se os tratamentos adicionados ao processo de biodigestão, inibiram ou não, a produção do biogás. A Tabela 16 apresenta os efeitos inibitórios nos tratamentos.

Tabela 16 - Efeito inibitório nos tratamentos

| Tratamento | Média de BMP mg/gSV | Desvia da norma VDI 4630? |
|------------|---------------------|---------------------------|
| I | - | - |
| II | 696,6 | Não |
| III | 679,7 | Não |
| IV | 697,1 | Não |
| V | 703,6 | Não |

Fonte: Autoria própria (2023)

Segundo a norma VDI 4630 a produção eficiente de biogás é indicada por valores de BMP entre 650 e 700 mg/gSV. Como observada na Tabela 16, a produção

de biogás dos tratamentos I, II, III e IV foi normal, enquanto que a produção no tratamento V foi 1,0051% superior ao limite superior normal de BMP. Esses resultados indicam que não foram observados efeitos inibitórios em nenhum dos tratamentos. Portanto, a partir desse experimento, conclui-se que a adição de nióbio em um bioprocessamento para produção de biogás não possui efeitos inibitórios.

4.5 Análise da pressão total de H₂S

As concentrações de H₂S não foram reduzidas ao final do processo como esperado, apresentando concentrações acima de 1.000 ppm no biogás. Uma vez que o limite superior de quantificação do indicador de pressão Sensym TCY-48 é equivalente a 1.000 ppm, não foi possível realizar nenhuma conclusão adequada sobre a qualidade e a quantidade de sulfeto de hidrogênio nas amostras. A Tabela 17 apresenta os dados obtidos quanto ao H₂S no experimento principal.

Tabela 17 - Análise do H₂S no experimento principal

| Tratamento | Mínimo | Q1 | Mediana | Q3 | Máximo | Média | Variância | CV |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|
| Branco | 0,00 | 1000,00 | 1000,00 | 1000,00 | 1000,00 | 858,09 | 126876,19 | 4151,00 |
| Fe + Nb | 130,00 | 160,00 | 635,00 | 1000,00 | 1000,00 | 592,27 | 177188,21 | 7107,00 |
| Nb | 1000,00 | 1000,00 | 1000,00 | 1000,00 | 1000,00 | 1000,00 | 0,00 | 0,00 |

Fonte: Autoria própria (2023)

Observa-se ainda que o coeficiente de variação do grupo branco foi de 41,51%, indicando que a produção de H₂S neste tratamento não foi homogênea. Ainda sobre o coeficiente de variação, o tratamento celulose + ferro + nióbio apresentou resultados bastante heterogêneos (CV= 71,07%), enquanto o tratamento celulose + nióbio foi extremamente homogêneo (CV=0,00%). A explicação mais plausível para tal comportamento do coeficiente de variação é que o número amostral (em média 19 amostras por tratamento) precisa ser aumentado e talvez o equipamento utilizado necessita de uma calibração.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Esse capítulo apresenta as considerações finais sobre o estudo. Também apresenta as limitações do estudo, onde são expostas algumas sugestões que podem servir de base para trabalhos futuros.

5.1 Consideração final

O objetivo geral de desenvolver e aplicar um catalisador baseado em nióbio foi atingido, porém, conclui-se que adicionar nióbio durante o bioprocessamento de biodigestão não foi eficaz para a remoção do H_2S . Portanto, em relação à viabilidade da adição de nióbio em bioprocessos de tratamento de resíduo, diz-se que para um período de até 25 dias de biodigestão não é necessária a incorporação desse metal.

Nas análises de comparação realizada, constatou-se que o fato de não existir diferenças significativas quando se compara nióbio x branco e nióbio x celulose para AUC da produção de biogás não está relacionada ao tempo de processo, bem como quando não existe diferença significativa entre as médias de produção de biogás em meios que contenham ferro na ausência ou presença de nióbio. O experimento piloto com duração de sete dias corroborou com o experimento principal de 25 dias onde o maior tempo de experimento não promoveu o crescimento da área sob a curva média do tratamento com nióbio.

O levantamento bibliográfico realizado apontou que os parâmetros operacionais influenciam significativamente na formação e na qualidade do biogás. Corroboramos com Glivin e Sekhar (2019) e Zamri *et al.* (2021) ao realizar os experimentos laboratoriais e ressaltamos a necessidade de manter os equipamentos higienizados, calibrados e em estado perfeito de funcionamento.

Resultados indicam que a adição de nióbio em um bioprocessamento para produção de biogás não possui efeitos inibitórios. Concordamos com D'Aquino (2018) que ao adicionar uma etapa de pré-tratamento ao processo de biodigestão deve existir um planejamento adequado para evitar inibição dessa população metanogênica devido a sua elevada sensibilidade a diversos fatores.

Através desse trabalho podemos conhecer sobre a cinética da incorporação de compostos com nióbio em bioprocessos de tratamentos de resíduos e explorar a viabilidade da inclusão de compostos de nióbio em bioprocessos.

5.2 Limitação da pesquisa

Ao longo do desenvolvimento da pesquisa, algumas limitações foram encontradas, dentre elas, destacam-se:

- Não ter realizado experimentos com mais de 25 dias.
- A instabilidade encontrada em processos biológicos (digestão anaeróbica).
- A quantidade e qualidade de biogás dependem dos ingredientes e suas composições no biorresíduo.
- A variação dos parâmetros operacionais (físicos e químicos) afeta o desempenho dos digestores e estes devem ser monitorados para manter o processo de digestão em boa performance.

5.3 Sugestão para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros almeja-se calibrar parâmetros físico-químicos da biodigestão em um reator de resíduos complexos na ausência e presença de metais pesados.

REFERÊNCIAS

- ABOUDI, K.; ÁLVAREZ-GALLEGO, C.J.; ROMERO-GARCÍA, L. I. Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: effect of the organic loading rate (OLR) on process performance. **Bioresource technology**, v. 194, p. 283-290, 2015.
- AHORSU, R.; MEDINA, F.; CONSTANTÍ, M. Significance and challenges of biomass as a suitable feedstock for bioenergy and biochemical production: A review. **Energies**, v. 11, n. 12, p. 3366, 2018.
- ALI, S.; et al. Effect of different initial low pH conditions on biogas production, composition, and shift in the acetoclastic methanogenic population. **Bioresource technology**, v. 289, p. 121579, 2019.
- ALLEGUE, L. B.; HINGE, J. Biogas upgrading – Evaluation of methods for H₂S removal. **Danish Technological Institute**, 31p., December, 2014.
- AL MAMUN, M. R.; TORII, S. Enhancement of methane concentration by removing contaminants from biogas mixtures using combined method of absorption and adsorption. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2017, 2017.
- AL-SHETWI, A. Q.; et al. Grid-connected renewable energy sources: Review of the recent integration requirements and control methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, p. 119831, 2020.
- AL-SHETWI, A. Q. Sustainable development of renewable energy integrated power sector: Trends, environmental impacts, and recent challenges. **Science of The Total Environment**, p. 153645, 2022
- ANYAOKU, C. C.; BAROUTIAN, S. Decentralized anaerobic digestion systems for increased utilization of biogas from municipal solid waste. **Renewable and sustainable Energy reviews**, v. 90, p. 982-991, 2018.
- APPELS, L.; et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4295-4301, 2011.
- 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.
- ARIF, S.; LIAQUAT, R.; ADIL, M. Applications of materials as additives in anaerobic digestion technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 97, p. 354-366, 2018.
- BAK, C-U.; et al. Removal of sulfur compounds and siloxanes by physical and chemical sorption. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 542-549, 2019.
- BARAMA, S.; et al. Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 141, n. 3-4, p. 385-392, 2009.

BATEL, S. Research on the social acceptance of renewable energy technologies: Past, present and future. **Energy Research & Social Science**, v. 68, p. 101544, 2020.

BATSTONE, D. J.; VIRDIS, B. The role of anaerobic digestion in the emerging energy economy. **Current opinion in biotechnology**, v. 27, p. 142-149, 2014.

BHATIA, S. K.; et al. An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies. **Fuel**, v. 285, p. 117-119, 2020.

BAHRAMINIA, S.; ANBIA, M.; KOOHSARYAN, E. Hydrogen sulfide removal from biogas using ion-exchanged nanostructured NaA zeolite for fueling solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 55, p. 31027-31040, 2020.

BARESCHINO, P.; et al. Biogas purification on Na-X Zeolite: Experimental and numerical results. **Chemical Engineering Science**, v. 223, p. 115744, 2020.

BISWAS, R.; et al. Improving biogas yields using an innovative concept for conversion of the fiber fraction of manure. **Water science and technology**, 66(8), 1751-1758, 2012.

BRAGANÇA, I.; et al. Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and removal technologies. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, p. 105878, 2020.

BYSTRICKY, M.; et al. Comparing environmental impacts of electricity, heat and fuel from energy crops: Evaluating biogas utilization pathways by the basket of benefit methodology. **Engineering in Life Sciences**, v. 10, n. 6, p. 570-576, 2010.

CABRERA-TOBAR, A.; et al. Review of advanced grid requirements for the integration of large-scale photovoltaic power plants in the transmission system. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 971-987, 2016.

CAMACHO-OTERO, J.; BOKS, C.; PETTERSEN, I. N. Consumption in the circular economy: A literature review. **Sustainability**, v. 10, n. 8, p. 2758, 2018.

CAPODAGLIO, A. G.; CALLEGARI, A.; LOPEZ, M. V. European framework for the diffusion of biogas uses: emerging technologies, acceptance, incentive strategies, and institutional-regulatory support. **Sustainability**, v. 8, n. 4, p. 298, 2016.

CARVALHO, N. B.; et al. How likely is Brazil to achieve its NDC commitments in the energy sector? A review on Brazilian low-carbon energy perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 133, p. 117-119, 2020.

CHATLA, A.; et al. An experimental and first principles DFT investigation on the effect of Cu addition to Ni/Al₂O₃ catalyst for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 602, p. 117699, 2020.

CHEN, Ye; CHENG, Jay J.; CREAMER, Kurt S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.

CHO, Y.; YAMAGUCHI, A.; MIYAUCHI, M. Photocatalytic methane reforming: Recent advances. **Catalysts**, v. 11, n. 1, p. 18, 2020.

- CHUNG, W-C.; TSAO, I-Yu.; CHANG, M-B. Novel plasma photocatalysis process for syngas generation via dry reforming of methane. **Energy Conversion and Management**, v. 164, p. 417-428, 2018.
- CHUM, H.; et al. Bioenergy. In: **Renewable energy sources and climate change mitigation: Special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, 2011. p. 209-332.
- CIMINO, S.; et al. Role of H₂O and O₂ during the reactive adsorption of H₂S on CuO-ZnO/activated carbon at low temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 295, p. 109949, 2020.
- CRISTIANO, D. M.; et al. H₂S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy. **Renewable Energy**, v. 154, p. 151-160, 2020.
- CRISTÓBAL, J.; et al. Techno-economic and profitability analysis of food waste biorefineries at European level. **Bioresource Technology**, v. 259, p. 244-252, 2018.
- DALPONTE, I.; MATHIAS, A.L.; JORGE, R.M.M.; WEINSCHUTZ, R. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato. **Quím. Nova** [online]. V. 39, n.10, p. 1165-1169, 2016.
- D'AQUINO, C. A. **Geração de energia por biogás a partir de resíduos orgânicos: estudo de caso da Cidade Universitária da USP**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- DEVAI, I.; DELAUNE, R. D. Effectiveness of selected chemicals for controlling emission of malodorous sulfur gases in sewage sludge. **Environmental technology**, v. 23, n. 3, p. 319-329, 2002.
- DÍAZ, I.; RAMOS, I.; FDZ-POLANCO, M. Economic analysis of microaerobic removal of H₂S from biogas in full-scale sludge digesters. **Bioresource Technology**, v.192, p.280 - 286, 2015.
- DONG, Y-N.; et al. Sulfur recycle in biogas production: Novel Hige desulfurization process using natural amino acid salts. **Chemosphere**, v. 297, p. 134215, 2022.
- DONNER, M.; et al. Critical success and risk factors for circular business models valorizing agricultural waste and by-products. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 165, p. 105236, 2021.
- DONNER, M.; GOHIER, R.; DE VRIES, H. A new circular business model typology for creating value from agro-waste. **Science of the Total Environment**, v. 716, p. 137065, 2020.
- DOS SANTOS FERREIRA, J.; et al. Enzymatic pretreatment and anaerobic co-digestion as a new technology to high-methane production. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 104, n. 10, p. 4235-4246, 2020.
- DU, J.; et al. Catalytic performance of Mo₂C supported on onion-like carbon for dehydrogenation of cyclohexane. **RSC Advances**, v. 4, n. 96, p. 53950-53953, 2014.

MACARTHUR, E. A circular economy in Brazil: an initial exploration. **Ellen MacArthur Foundation**, 2017.

FAGUNDES, G. M.; et al. Tannin as a natural rumen modifier to control methanogenesis in beef cattle in tropical systems: friend or foe to biogas energy production? **Research in Veterinary Science**, v. 132, p. 88-96, 2020.

FARGHALI, M.; et al. Prospects for biogas production and H₂S control from the anaerobic digestion of cattle manure: The influence of microscale waste iron powder and iron oxide nanoparticles. **Waste Management**, v. 101, p. 141-149, 2020.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical reviews**, v. 108, n. 3, p. 845-910, 2008.

FITAMO, T.; et al. Optimizing the anaerobic co-digestion of urban organic waste using dynamic bioconversion mathematical modelling. **Water Research**, v. 106, p. 283-294, 2016.

FRARE, L. M.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; PEREIRA, N. C.; GIMENES, M. L. Hydrogen sulfide removal from biogas using Fe/EDTA solution: Gas/Liquid contacting and sulfur formation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 29, n.1, p.34-41, 2010.

GAO, X.; et al. Recent developments in dielectric barrier discharge plasma-assisted catalytic dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Catalysts**, v. 11, n. 4, p. 455, 2021.

GARCÍA-DIÉGUEZ, M.; et al. RhNi nanocatalysts for the CO₂ and CO₂+ H₂O reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 136-142, 2011.

GARGIULO, N.; et al. Chromium-based MIL-101 metal organic framework as a fully regenerable D4 adsorbent for biogas purification. **Renewable Energy**, v. 138, p. 230-235, 2019.

GEF Biogás Brasil (Fundo Global para o Meio Ambiente). **Guia técnico: tecnologias para dessulfurização de biogás** / Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial; Centro Internacional de Energias Renováveis. – Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, 2022.

GEORGE, A.; et al. A Review of Non-Thermal Plasma Technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 109702, 2021.

Global Status Report, 2021. **Global Status Report Renewables**, 2021. Global Status Report-REN21 (2021).

GONG, W.; et al. Application of A/O-MBR for treatment of digestate from anaerobic digestion of cow manure. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 85(10), 1334-1339, 2010.

GONZÁLEZ-CORTÉS, J. J.; et al. Anoxic biogas biodesulfurization promoting elemental sulfur production in a Continuous Stirred Tank Bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123785, 2021.

GLIVIN, G.; et al. Conversion of biowaste to biogas: A review of current status on techno-economic challenges, policies, technologies and mitigation to environmental impacts. **Fuel**, v. 302, p. 121153, 2021.

GLIVIN, G.; SEKHAR, S. J. Studies on the feasibility of producing biogas from rice waste. **Rom Biotechnol. Lett**, v. 24, p. 728-735, 2019.

HAMID, R. G.; BLANCHARD, R. E. An assessment of biogas as a domestic energy source in rural Kenya: Developing a sustainable business model. **Renewable Energy**, v. 121, p. 368-376, 2018.

HANSEN, T. L. et al. Method for determination of methane potentials of solid organic wastes. **Waste Management**, v. 24, n. 04, p. 393-400, 2004.

HAO, X.; et al. H₂S in-situ removal from biogas using a tubular zeolite/TiO₂ photocatalytic reactor and the improvement on methane production. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 105-110, 2016.

HARTMANN, H.; AHRING, B. K. Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview. **Water science and technology**, v. 53, n. 8, p. 7-22, 2006.

HEFFELS, T.; MCKENNA, R.; FICHTNER, W. Direct marketing of electricity from biogas and biomethane: an economic analysis of several business models in Germany. **Journal of Management Control**, v. 23, n. 1, p. 53-70, 2012.

HERNÁNDEZ, S. P.; et al. A novel ZnO-based adsorbent for biogas purification in H₂ production systems. **Chemical engineering journal**, v. 176, p. 272-279, 2011.

HORIKAWA, M. S.; et al. Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 415-422, 2004.

HORSCHIG, T.; et al. From Paris agreement to business cases for upgraded biogas: Analysis of potential market uptake for biomethane plants in Germany using biogenic carbon capture and utilization technologies. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 313-323, 2019.

HUNTER, M. **High-quality leads: Powerful strategies to find the best leads and motivate an instant change in your sales**. AMACOM, 2016.

HUSSAIN, F.; et al. Microalgae an ecofriendly and sustainable wastewater treatment option: Biomass application in biofuel and bio-fertilizer production. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110603, 2021.

INDREN, M.; et al. Effect of total solids content on anaerobic digestion of poultry litter with biochar. **Journal of environmental management**, v. 255, p. 109744, 2020.

International Renewable Energy Agency, 2021. **IRENA Renewable Power Capacity Growth**. IRENA, 2021. Renewable Energy and Jobs – Annual Review 2021.

JAIN, S.; et al. A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 142-154, 2015.

KALAISELVAN, N.; et al. A waste to energy technology for Enrichment of biomethane generation: A review on operating parameters, types of biodigesters, solar assisted heating systems, socio economic benefits and challenges. **Chemosphere**, p. 133486, 2022.

KALAN R.E.; YAPARATNE S.; AMIRBAHMAN A.; TRIPP C. P. P25 titanium dioxide coated magnetic particles: preparation, characterization and photocatalytic activity, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 249–258, 2016.

KAPLAN, Magdalena et al. Raw Biogas Desulphurization Using the Adsorption-Absorption Technique for a Pilot Production of Agricultural Biogas from Pig Slurry in Poland. **Energies**, v. 14, n. 18, p. 5929, 2021.

KARLSSON, N. PE. Business models and business cases for financial sustainability: Insights on corporate sustainability in the Swedish farm-based biogas industry. **Sustainable Production and Consumption**, v. 18, p. 115-129, 2019.

KAZA, S.; et al. **What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050**. World Bank Publications, 2018.

KEGL, T. Consideration of biological and inorganic additives in upgraded anaerobic digestion BioModel. **Bioresource Technology**, v. 355, p. 127252, 2022.

KHOJA, A. H.; TAHIR, M.; AMIN, N. A. S. Recent developments in non-thermal catalytic DBD plasma reactor for dry reforming of methane. **Energy conversion and management**, v. 183, p. 529-560, 2019.

KIM, M.; AHN, Y-H.; SPEECE, R. E. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. **Water research**, v. 36, n. 17, p. 4369-4385, 2002.

KOCH, K.; DREWES, J. E. Alternative approach to estimate the hydrolysis rate constant of particulate material from batch data. **Applied Energy**, v. 120, p. 11-15, 2014.

KOMEMOTO, K.; et al. Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste. **Waste management**, v. 29, n. 12, p. 2950-2955, 2009.

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

KULANDAIVALU, T.; et al. Photocatalytic carbon dioxide reforming of methane as an alternative approach for solar fuel production-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110363, 2020.

KUMAR, M. Social, economic, and environmental impacts of renewable energy resources. **Wind Solar Hybrid Renewable Energy System**, v. 1, 2020.

LAKHAPATRI, S. L.; ABRAHAM, M. A. Analysis of catalyst deactivation during steam reforming of jet fuel on Ni-(PdRh)/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 405, n. 1-2, p. 149-159, 2011.

- LAUTERBÖCK, B.; et al. Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor. **Water research**, v. 46, n. 15, p. 4861-4869, 2012.
- LEE, H. S.; et al. Integrated sol-gel and hydrothermal synthesis of V₂O₅-TiO₂ nanocatalysts for enhanced catalytic removal of H₂S. **Journal of Cleaner Production**, v. 329, p. 129791, 2021.
- LEÓN, E. S.; et al. Anaerobic digestion of municipal sewage under psychrophilic conditions. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 931-939, 2018.
- LOGANATH, R.; MAZUMDER, D. Performance study on organic carbon, total nitrogen, suspended solids removal and biogas production in hybrid UASB reactor treating real slaughterhouse wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 3474-3484, 2018.
- LOPES, O. F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: **A mechanistic study. Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800-808, 2014.
- LOVATO, G.; ALVARADO-MORALES, M.; KOVALOVSKI, A.; PEPRAH, M.; KOUGIAS, P. G.; Rodrigues, J. A. D.; & Angelidaki, I. In-situ biogas upgrading process: modeling and simulations aspects. **Bioresource technology**, 245, 332-341, 2017.
- LI, D.; et al. Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 319-326, 2015.
- LI, X.; et al. Sequestration of Sulphide from Biogas by thermal-treated iron nanoparticles synthesized using tea polyphenols. **Environmental Technology**, v. 41, n. 6, p. 741-750, 2020.
- LIN, W-C.; CHEN, Y-P.; TSENG, C-P. Pilot-scale chemical-biological system for efficient H₂S removal from biogas. **Bioresource technology**, v. 135, p. 283-291, 2013.
- LIU, W-J.; et al. Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 9, p. 6367-6398, 2017.
- LIU, Y.; et al. Biofuels for a sustainable future. **Cell**, v. 184, n. 6, p. 1636-1647, 2021.
- LV, Z.; et al. Effect of one step temperature increment from mesophilic to thermophilic anaerobic digestion on the linked pattern between bacterial and methanogenic communities. **Bioresource technology**, v. 292, p. 121968, 2019.
- MACIEL, F. J. **Geração de biogás e energia em aterro experimental de resíduos sólidos urbanos**. 2009. 333 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

MAGOMNANG, A-A. S. M.; VILLANUEVA, E. P. Utilization of the uncoated steel wool for the removal of hydrogen sulfide from biogas. **International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering**, v.3, n.3, p.2320-4060, 2015.

MAO, C.; et al. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.

MARDER, M.; et al. Effect of the acclimated inoculant on improving the potential for biogas production at room temperature ($\sim 28^\circ \text{C}$) subjected to daily variations. **Journal of Cleaner Production**, v. 292, p. 125959, 2021.

MELANI, N. B.; TAMBOURGI, E. B.; SILVEIRA, E. Lipases: from production to applications. **Separation & Purification Reviews**, v. 49, n. 2, p. 143-158, 2020.

MAHMOODI-ESHKAFTAKI, M.; EBRAHIMI, R. Assess a new strategy and develop a new mixer to improve anaerobic microbial activities and clean biogas production. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 797-807, 2019.

MIAO, X.; MA, Y.; CHEN, Z.; GONG, H. Oxidative degradation stability and hydrogen sulfide removal performance of dual-ligand iron chelate of Fe-EDTA/CA. **Environmental Technology**, v.23, p.3006-3012, 2018.

MICOLI, L.; BAGNASCO, G.; TURCO, M. H_2S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 4, p. 1783-1787, 2014.

MORONE, P.; IMBERT, E. Food waste and social acceptance of a circular bioeconomy: the role of stakeholders. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 23, p. 55-60, 2020.

MUHAMMAD, A.; et al. Template free synthesis of graphitic carbon nitride nanotubes mediated by lanthanum (La/g-CNT) for selective photocatalytic CO_2 reduction via dry reforming of methane (DRM) to fuels. **Applied Surface Science**, v. 504, p. 144177, 2020.

MU'MIN, G. F.; et al. Municipal solid waste processing and separation employing wet torrefaction for alternative fuel production and aluminum reclamation. **Waste Management**, v. 67, p. 106-120, 2017.

MWENE-MBEJA, T. M.; et al. Enzymatic reactions in the production of biomethane from organic waste. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 132, p. 109410, 2020.

NEGA, D. T.; YIRGU, B. M.; DEMISSIE, S. W. Improved biogas 'Injera' bakery stove design, assemble and its baking pan floor temperature distribution test. **Energy for Sustainable Development**, v. 61, p. 65-73, 2021.

NEVES, L.; et al. Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 91-96, 2009.

NSAIR, A.; et al. Optimizing the performance of a large-scale biogas plant by controlling stirring process: A case study. **Energy conversion and management**, v. 198, p. 111931, 2019.

OH, S. T.; MARTIN, A. D. Long chain fatty acids degradation in anaerobic digester: thermodynamic equilibrium consideration. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 3, p. 335-345, 2010.

OSORIO, F.; TORRES, J. C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. **Renewable energy**, v. 34, n. 10, p. 2164-2171, 2009.

ØSTERGAARD, P. A.; et al. Sustainable development using renewable energy technology. **Renewable Energy**, v. 146, p. 2430-2437, 2020.

OWEN, W. F. et al. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v. 13, n. 06, p. 485-492, 1979.

OZEKMEKCI, M.; SALKIC, G.; FELLAH, M. F. Use of zeolites for the removal of H₂S: a mini-review. **Fuel Processing Technology**, v. 139, p. 49-60, 2015.

PAGANI, R.N.; KOVALESKI, J.L.; RESENDE, L.M. Tics na composição da methodi ordinatio: construção de portfólio bibliográfico sobre modelos de Transferência de Tecnologia. **Ciência da Informação**, v. 46, n. 2, 2017.

PAGANI, R.N.; KOVALESKI, J.L.; RESENDE, L.M. Methodi Ordinatio: a proposed methodology to select and rank relevant scientific papers encompassing the impact factor, number of citation, and year of publication, **Scientometrics**, v. 105, n. 3, p. 2109-2135, 2015.

PALATSI, J.; et al. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. **Bioresource technology**, v. 100, n. 20, p. 4588-4596, 2009.

PARKS G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. **Chemical Reviews**, v. 65, p. 177- 198, 1965.

PATTERSON, T.; et al. An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. **Energy policy**, v. 39, n. 3, p. 1806-1816, 2011.

PATRIZIO, P.; et al. Biomethane as transport fuel—a comparison with other biogas utilization pathways in northern Italy. **Applied Energy**, v. 157, p. 25-34, 2015.

PELUSO, A.; et al. Nanoporous materials as H₂S adsorbents for biogas purification: a review. **Separation & Purification Reviews**, v. 48, n. 1, p. 78-89, 2019.

PENG, W.; et al. Digestate management for high-solid anaerobic digestion of organic wastes: A review. **Bioresource technology**, v. 297, p. 122485, 2020.

PETERSSON, A.; et al. Biogas upgrading technologies—developments and innovations. **IEA bioenergy**, v. 20, p. 1-19, 2009.

PRICE, C. A. H.; et al. Catalytic upgrading of a biogas model mixture via low temperature DRM using multicomponent catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 63, n. 3, p. 281-293, 2020.

PUYUELO, B.; et al. Determining C/N ratios for typical organic wastes using biodegradable fractions. **Chemosphere**, v. 85, n. 4, p. 653-659, 2011.

QUAN, Wenying et al. Hydrogen sulfide removal from biogas on ZIF-derived nitrogen-doped carbons. **Catalysis Today**, v. 371, p. 221-230, 2021.

RAMOS, M. D. N.; et al. Enzymatic catalysis as a tool in biofuels production in Brazil: Current status and perspectives. **Energy for Sustainable development**, v. 68, p. 103-119, 2022.

RAHMAN, M. A.; et al. Optimal ratio for anaerobic co-digestion of poultry droppings and lignocellulosic-rich substrates for enhanced biogás production. **Energy for Sustainable Development**, v. 39, p. 59-66, 2017.

RUIZ-RODRÍGUEZ, L.; et al. Partial oxidation of H₂S to sulfur on V-Cu-O mixed oxides bronzes. **Catalysis Today**, v. 333, p. 237-244, 2019.

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

SAEED, M. A.; AHMED, Z.; ZHANG, W. Wind energy potential and economic analysis with a comparison of different methods for determining the optimal distribution parameters. **Renewable Energy**, v. 161, p. 1092-1109, 2020.

SAMANI MAJD, S.; et al. Effect of physical and chemical operating parameters on anaerobic digestion of manure and biogas production: A review. **Journal of Environmental Health and Sustainable Development**, v. 2, n. 1, p. 235-247, 2017.

SENA, Maiana Pinheiro et al. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Cobalt and Niobium Oxide Solids Modified with Alkaline Earth Metals. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 25, 2020.

SIDDIQUE, M. N. I.; WAHID, Z. A. Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. **Journal of cleaner production**, v. 194, p. 359-371, 2018.

SIGOT, L.; et al. Comparison of adsorbents for H₂S and D4 removal for biogas conversion in a solid oxide fuel cell. **Environmental technology**, v. 37, n. 1, p. 86-95, 2016.

SINSEL, S. R.; RIEMKE, R. L.; HOFFMANN, V. H. Challenges and solution technologies for the integration of variable renewable energy sources -a review. **Renewable Energy**, v. 145, p. 2271-2285, 2020.

SISTO, R.; et al. Organic fraction of municipal solid waste valorisation in southern Italy: the stakeholders` contribution to a long-term strategy definition. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 302-310, 2017.

SITTHIKHANKAEW, R.; et al. Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. **Fuel processing technology**, v. 124, p. 249-257, 2014.

SONG, Z.; et al. Improved effect of Fe on the stable NiFe/Al₂O₃ catalyst in low-temperature dry reforming of methane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 39, p. 17250-17258, 2020.

STATISTA, 2021. **Global Outlook on Waste to Energy Market Value (2021)**.

STÜRMER, B.; et al. Agricultural biogas production: A regional comparison of technical parameters. **Renewable Energy**, v. 164, p. 171-182, 2021.

SYAICHURROZI, I.; SUHIRMAN, S.; HIDAYAT, T. Effect of initial pH on anaerobic co-digestion of *Salvinia molesta* and rice straw for biogas production and kinetics. **Biocatalysis and agricultural biotechnology**, v. 16, p. 594-603, 2018.

TANG, T-Y.; ZHOU, Y.; ARYA, G. Interfacial assembly of tunable anisotropic nanoparticle architectures. **ACS nano**, v. 13, n. 4, p. 4111-4123, 2019.

TANKSALE, A.; et al. Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts—A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 2, p. 366-377, 2008.

TAWFIK, A.; et al. Valorization of algal cells for biomass and bioenergy production from wastewater: Sustainable strategies, challenges, and techno-economic limitations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p. 112024, 2022.

TOUTIAN, V.; et al. Effect of temperature on biogas yield increase and formation of refractory COD during thermal hydrolysis of waste activated sludge. **Water research**, v. 171, p. 115383, 2020.

TYAGI, V. K.; et al. Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Progress and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 93, p. 380-399, 2018.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 4531-4535, 2010.

URBAN, W. Biomethane injection into natural gas networks. In: **The Biogas Handbook**. Woodhead Publishing, 2013. p. 378-403.

VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. **VDI 4630**: fermentation of organic materials: characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. Berlin: Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, 2016.

VUT - Vienna University of Technology. Promotion of bio-methane and its market development through local and regional partnerships. **A project under the Intelligent Energy** - Task 3.1.1. 15p., maio de 2012.

WANG, H.; XU, J.; SHENG, L. Study on the comprehensive utilization of city kitchen waste as a resource in China. **Energy**, v. 173, p. 263-277, 2019.

WANG, N.; et al. Long-term characterization and resource potential evaluation of the digestate from food waste anaerobic digestion plants. **Science of The Total Environment**, v. 794, p. 148785, 2021.

WANG, R.; et al. Deeper insights into effect of activated carbon and nano-zero-valent iron addition on acidogenesis and whole anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 324, p. 124671, 2021.

WANG, X.; et al. Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. **Bioresource technology**, v. 120, p. 78-83, 2012.

WATTER, H. **Regenerative energiesysteme**. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.

WU, B.; et al. Energetic-environmental-economic assessment of the biogas system with three utilization pathways: Combined heat and power, biomethane and fuel cell. **Bioresource technology**, v. 214, p. 722-728, 2016.

WU, C.; WILLIAMS, P. T. Hydrogen production by steam gasification of polypropylene with various nickel catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3-4, p. 152-161, 2009.

WU, H.; et al. Effect of HRT and BDPs types on nitrogen removal and microbial community of solid carbon source SND process treating low carbon/nitrogen domestic wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101854, 2021.

WU, Y.; et al. Change to biogas production in solid-state anaerobic digestion using rice straw as substrates at different temperatures. **Bioresource technology**, v. 293, p. 122066, 2019.

WU, Z.; et al. Lattice strained Ni-Co alloy as a high-performance catalyst for catalytic dry reforming of methane. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 4, p. 2693-2700, 2019.

XIA, A.; MURPHY, J. D. Microalgal cultivation in treating liquid digestate from biogas systems. **Trends in Biotechnology**, v. 34, n. 4, p. 264-275, 2016.

XIAO, C.; MA, Y.; JI, D.; ZANG, L. **Review of desulfurization process for biogas purification**. 1st International Global on Renewable Energy and Development - IGRED, 8p., 2017.

ZAIN, M. M.; MOHAMED, A. R. An overview on conversion technologies to produce value added products from CH₄ and CO₂ as major biogas constituents. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, p. 56-63, 2018.

YAN, M.; et al. Performance evaluation of Zn-Fe adsorbent for H₂S adsorption during biogas purification. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-11, 2022.

YAO, L.; et al. Mo-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 37, p. 23500-23507, 2017.

ZAMRI, M. F. M. A.; et al. A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110637, 2021.

YAN J.; WU G.; GUAN N.; LI L. Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: synthesis strategy and photocatalytic activity, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, p. 280–288, 2016.

ZENG, S.; et al. The impact and fate of clarithromycin in anaerobic digestion of waste activated sludge for biogas production. *Environmental Research*, v. 195, p. 110792, 2021.

ZHANG, C.; et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 383-392, 2014.

ZHANG, F.; et al. Stable acetate production in extreme-thermophilic (70 C) mixed culture fermentation by selective enrichment of hydrogenotrophic methanogens. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 1-9, 2014.

ZHANG, Y.; et al. Economic assessment of biogas purification systems for removal of both H₂S and siloxane from biogas. **Renewable Energy**, v. 168, p. 119-130, 2021.

ZHAO, Y-X.; et al. Photoassisted Selective Steam and Dry Reforming of Methane to Syngas Catalyzed by Rhodium–Vanadium Bimetallic Oxide Cluster Anions at Room Temperature. **Angewandte Chemie**, v. 132, n. 47, p. 21402-21409, 2020.

ZHOU, H.; et al. A single source method to generate Ru-Ni-MgO catalysts for methane dry reforming and the kinetic effect of Ru on carbon deposition and gasification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 233, p. 143-159, 2018.

ZIOLEK, M.; *Catal. Today*, v. 78, p. 47, 2003.

ZULKEFLI, N. N.; et al. Application of response surface methodology for preparation of ZnAC₂/CAC adsorbents for hydrogen sulfide (H₂S) capture. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 545, 2021.

ZULKEFLI, N. N.; et al. Effect of Bimetallic-Activated Carbon Impregnation on Adsorption–Desorption Performance for Hydrogen Sulfide (H₂S) Capture. **Materials**, v. 15, n. 15, p. 5409, 2022.

APÊNDICE A - Portfólio Final

| Title | InOrdinatio |
|--|-------------|
| Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation | 735,003678 |
| A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies | 500,003449 |
| Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO ₂ and H ₂ S in a packed column reactor | 369,008857 |
| Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment | 268,014224 |
| Use of zeolites for the removal of H ₂ S: A mini-review | 214,008129 |
| Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production | 176,008634 |
| Enhancement of nutrient removal from swine wastewater digestate coupled to biogas purification by microalgae <i>Scenedesmus</i> spp | 157,011889 |
| Renewable energy from biogas with reduced carbon dioxide footprint: Implications of applying different plant configurations and operating pressures | 155,003678 |
| Adsorption of hydrogen sulfide (H ₂ S) on zeolite (Z): Retention mechanism | 134,016774 |
| Prospects for biogas production and H ₂ S control from the anaerobic digestion of cattle manure: The influence of microscale waste iron powder and iron oxide nanoparticles | 134,008816 |
| Chemical absorption of H ₂ S for biogas purification | 132,001772 |
| Applications of materials as additives in anaerobic digestion technology | 131,003678 |
| Study on the comprehensive utilization of city kitchen waste as a resource in China | 130,008857 |
| Nanoporous Materials as H ₂ S Adsorbents for Biogas Purification: a Review | 125,007889 |
| Biogas utilization: Experimental investigation on biogas flameless combustion in lab-scale furnace | 124,011533 |
| An overview on conversion technologies to produce value added products from CH ₄ and CO ₂ as major biogas constituents | 121,003678 |
| Methane enrichment in biogas mixture using pressure swing adsorption: process fundamental and design parameters | 120,007244 |
| Removal of siloxanes from biogas upgraded to biomethane by Cryogenic Temperature Condensation System | 118,011072 |
| Promoting agricultural biogas and biomethane production: Lessons from cross-country studies | 115,003678 |
| Biochars as potential adsorbers of CH ₄ , CO ₂ and H ₂ S | 114,003889 |
| Biological biogas purification: Recent developments, challenges and future prospects | 112,00891 |
| Seasonal variation of biogas upgrading coupled with digestate treatment in an outdoors pilot scale algal-bacterial photobioreactor | 111,011889 |
| New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H ₂ S removal from biogas | 111,008816 |
| Pilot-scale chemical–biological system for efficient H ₂ S removal from biogas | 110,011889 |
| Economic assessment of biogas purification systems for removal of both H ₂ S and siloxane from biogas | 109,008634 |
| Biochar and hydrochar in the context of anaerobic digestion for a circular approach: An overview | 108,010753 |
| Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent | 108,009136 |
| Biogas purification with biomass ash | 108,008816 |

| | |
|--|------------|
| Effects of humidity, O ₂ , and CO ₂ on H ₂ S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons | 108,008129 |
| Removal of sulfur compounds and siloxanes by physical and chemical sorption | 106,009136 |
| Comprehensive experimental and theoretical insights into the performance of polysulfone hollow-fiber membrane modules in biogas purification process | 105,016774 |
| H ₂ S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy | 104,008634 |
| H ₂ S catalytic removal at low temperature over Cu- and Mg- activated carbon honeycombs | 104,006562 |
| Simulation and economic evaluation of process alternatives for biogas production and purification from sugarcane vinasse | 103,003678 |
| Evaluation of biogas upgrading technologies using a response surface methodology for process simulation | 102,011072 |
| Biogas cleaning: Trace compounds removal with model validation | 102,009136 |
| Preparation and characterization of cattle manure-based activated carbon for hydrogen sulfide removal at room temperature | 102,007968 |
| Porous metal–organic frameworks for methane storage and capture: status and challenges | 102,0037 |
| Amine-grafted mesoporous silica materials for single-stage biogas upgrading to biomethane | 101,016774 |
| Resilience of hollow fibre membrane bioreactors for treating H ₂ S under steady state and transient conditions | 101,008943 |
| Status and future trends of hollow fiber biogas separation membrane fabrication and modification techniques | 101,008943 |
| Design and operation of an industrial size adsorption-based cleaning system for biogas use in fuel cells | 101,008857 |
| H ₂ S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials | 101,007139 |
| Sulfur from biogas desulfurization: Fate of S during storage in manure and after application to plants | 100,010753 |
| A systematic review of the molecular simulation of hybrid membranes for performance enhancements and contaminant removals | 100,008943 |
| Sulfur recycle in biogas production: Novel Hige desulfurization process using natural amino acid salts | 100,008943 |
| Biogas desulfurization and calorific value enhancement in compact H ₂ S/CO ₂ absorption units coupled to a photobioreactor | 100,007968 |
| Simultaneous removal of H ₂ S and NH ₃ from raw biogas in hollow fibre membrane bioreactors | 100,007758 |
| Performance evaluation of Zn-Fe adsorbent for H ₂ S adsorption during biogas purification | 100,00405 |
| Biogas impurities: Environmental and health implications, removal technologies and future perspectives | 100,003776 |
| Effect of Bimetallic-Activated Carbon Impregnation on Adsorption–Desorption Performance for Hydrogen Sulfide (H ₂ S) Capture | 100,003748 |
| Novel biotechnologies for nitrogen removal and their coupling with gas emissions abatement in wastewater treatment facilities | 99,010753 |
| Selective removal of H ₂ S from biogas using a regenerable hybrid TiO ₂ /zeolite composite | 99,008035 |
| Enhancement of Methane Concentration by Removing Contaminants from Biogas Mixtures Using Combined Method of Absorption and Adsorption | 98,002729 |

| | |
|---|-----------|
| A single microbial electrochemical system for CO ₂ reduction and simultaneous biogas purification, upgrading and sulfur recovery | 97,011889 |
| Application of response surface methodology for preparation of ZnO/CAC adsorbents for hydrogen sulfide (H ₂ S) capture | 97,004501 |
| Assess a new strategy and develop a new mixer to improve anaerobic microbial activities and clean biogas production | 95,011072 |
| Identifying Promising Covalent-Organic Frameworks for Decarburization and Desulfurization from Biogas via Computational Screening | 95,001743 |
| Nanoporous Carbon Prepared from Palm Kernel Shell for CO ₂ /CH ₄ Separation | 94,003449 |
| Integrated sol-gel and hydrothermal synthesis of V ₂ O ₅ -TiO ₂ nanocatalysts for enhanced catalytic removal of H ₂ S | 93,011072 |
| Hydrogen sulfide removal from biogas on ZIF-derived nitrogen-doped carbons | 93,006562 |
| Role of H ₂ O and O ₂ during the reactive adsorption of H ₂ S on CuO-ZnO/activated carbon at low temperature | 93,005876 |
| Biogas Production Systems and Upgrading Technologies: A Review | 93,00233 |
| Optimization of photosynthetic biogas upgrading in closed photobioreactors combined with algal biomass production | 92,00734 |
| Complex chemical kinetic mechanism reduction for simultaneous catalytic oxidation and desulphurization of hydrogen sulphide | 91,008035 |
| Study on biochar as desulfurizer for SOFC application | 91,002948 |
| Influence of the diffuser type and liquid-to-biogas ratio on biogas upgrading performance in an outdoor pilot scale high rate algal pond | 90,008035 |
| Raw biogas desulphurization using the adsorption-absorption technique for a pilot production of agricultural biogas from pig slurry in Poland | 90,003252 |
| Adsorptive removal of H ₂ S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems | 89,007139 |
| Hydrogen sulfide removal from biogas using ion-exchanged nanostructured NaA zeolite for fueling solid oxide fuel cells | 89,007139 |
| Biogas purification on Na-X Zeolite: Experimental and numerical results | 89,004889 |
| H ₂ S Adsorption from Biogas with Thermal Treatment Residues | 88,003449 |
| Chromium-based MIL-101 metal organic framework as a fully regenerable D4 adsorbent for biogas purification | 85,008634 |
| Partial oxidation of H ₂ S to sulfur on V-Cu-O mixed oxides bronzes | 84,006562 |
| Energy balance and efficiency analysis for power generation in internal combustion engine sets using biogas | 83,007632 |
| Multi-stage adsorptive purification process for improving desulfurization performance of biogas | 81,009136 |
| Single-step purification of raw biogas to biomethane quality by hollow fiber membranes without any pretreatment – An innovation in biogas upgrading | 81,009136 |
| Sequestration of Sulphide from Biogas by thermal-treated iron nanoparticles synthesized using tea polyphenols | 81,003475 |
| Hydrogen sulfide removal from a biogas mimic by biofiltration under anoxic conditions | 80,007968 |
| Electrochemical sulfide removal by low-cost electrode materials in anaerobic digestion | 79,016774 |
| Removal of H ₂ S and CO ₂ from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution | 76,008634 |

| | |
|--|-------------|
| Laboratory-scale investigation of the removal of hydrogen sulfide from biogas and air using industrial waste-based sorbents | 74,007968 |
| Comparison of adsorbents for H ₂ S and D ₄ removal for biogas conversion in a solid oxide fuel cell | 74,003475 |
| One-Pot Synthesis of a Nitrogen-Doped Carbon Composite by Electrospinning as a Metal-Free Catalyst for Oxidation of H ₂ S to Sulfur | 73,005497 |
| Effects of industrial gas impurities on the performance of mixed matrix membranes | 72,01053 |
| GHG avoided emissions and economic analysis by power generation potential in posture aviaries in Brazil | 72,008634 |
| H ₂ S in-situ removal from biogas using a tubular zeolite/TiO ₂ photocatalytic reactor and the improvement on methane production | 71,016774 |
| Elimination of high concentration hydrogen sulfide and biogas purification by chemical-biological process | 69,008943 |
| Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO ₂ and H ₂ S | 69,008035 |
| A new multiple-stage electrocoagulation process on anaerobic digestion effluent to simultaneously reclaim water and clean up biogas | 68,014224 |
| Performance characterization of a novel Fe-based sorbent for anaerobic gas desulfurization finalized to high temperature fuel cell applications | 68,007139 |
| Performance of <i>Paracoccus pantotrophus</i> for H ₂ S removal in biotrickling filter | 65,007139 |
| The effect of the origin of MSWI bottom ash on the H ₂ S elimination from landfill biogas | 63,008816 |
| The use of an industrial by-product as a sorbent to remove CO ₂ and H ₂ S from biogas | 57,007968 |
| The selective removal of H ₂ S over CO ₂ from biogas in a bubble column using pretreated digester effluent | 50,009136 |
| MSW landfill biogas desulfurization | 46,007139 |
| H ₂ S purification from biogas by direct selective oxidation to sulfur on V ₂ O ₅ -CeO ₂ structured catalysts | 45,008035 |
| A novel ZnO-based adsorbent for biogas purification in H ₂ production systems | 43,016774 |
| Comparison of biogas purification by different substrates and construction of a biogas purification system | 40,003449 |
| Removal of H ₂ S using molten carbonate at high temperature | 22,008816 |
| Computational prediction of hydrogen sulfide and methane separation at room temperature by anatase titanium dioxide | 16,002719 |
| Design simulations for a biogas purification process using aqueous amine solutions | 14,002146 |
| On-site removal of H ₂ S from biogas produced by food waste using an aerobic sludge biofilter for steam reforming processing | 10,003386 |
| Removal of H ₂ S during Anaerobic Bioconversion of Dairy Manure | 0,003898 |
| A dual purpose packed-bed reactor for biogas scrubbing and methane-dependent water quality improvement applying to a wastewater treatment system consisting of UASB reactor and trickling filter | -74,988111 |
| Catalytic science and technology for environmental issues | -133,993438 |
| Potential of cofiring with biomass in Italy | -140,988467 |
| Biogas purification process using intensive microalgae cultures | -147,997284 |
| <i>Arthospira</i> sp. intensive cultures for food and biogas purification | -153,997284 |
| Anaerobic treatment using new technology for controlling H ₂ S toxicity | -219,999367 |
| Fuel gas purification with permselective membranes | -266,997201 |

APÊNDICE B - Caracterização do catalisador Fe/Nb₂O₅

Espectroscopia fotoacústica

O procedimento para análise técnica é baseado no efeito fotoacústico causado por uma amostra quando atingida por um feixe de luz modulada. Essa radiação é absorvida pela amostra e transformada em energia térmica.

O sinal fotoacústico aumenta conforme aumento da temperatura de calcinação. A energia de *band-gap* para o catalisador 1,7% Fe/Nb₂O₅ calcinado a 500°C foi de 3,85 eV e o comprimento de onda 281 nm.

Difração de raios X

Fornece informações importantes quanto à estrutura de catalisadores metálicos suportados, tais como, fases presentes e cristalinidade; forma aproximada do cristalito; presença de microtensões internas, estresses e defeitos na rede cristalina; parâmetros de rede; estimativas de distribuição de tamanhos e, calcinado a tamanho médio de cristalitos.

Os difratogramas indicaram que, o catalisador 1,7% Fe/Nb₂O₅ calcinado a 500°C apresentaram estrutura semicristalina (ICDD00-028-0317 e ICDD00-027-1313), com tamanhos de cristalito de 26 nm.

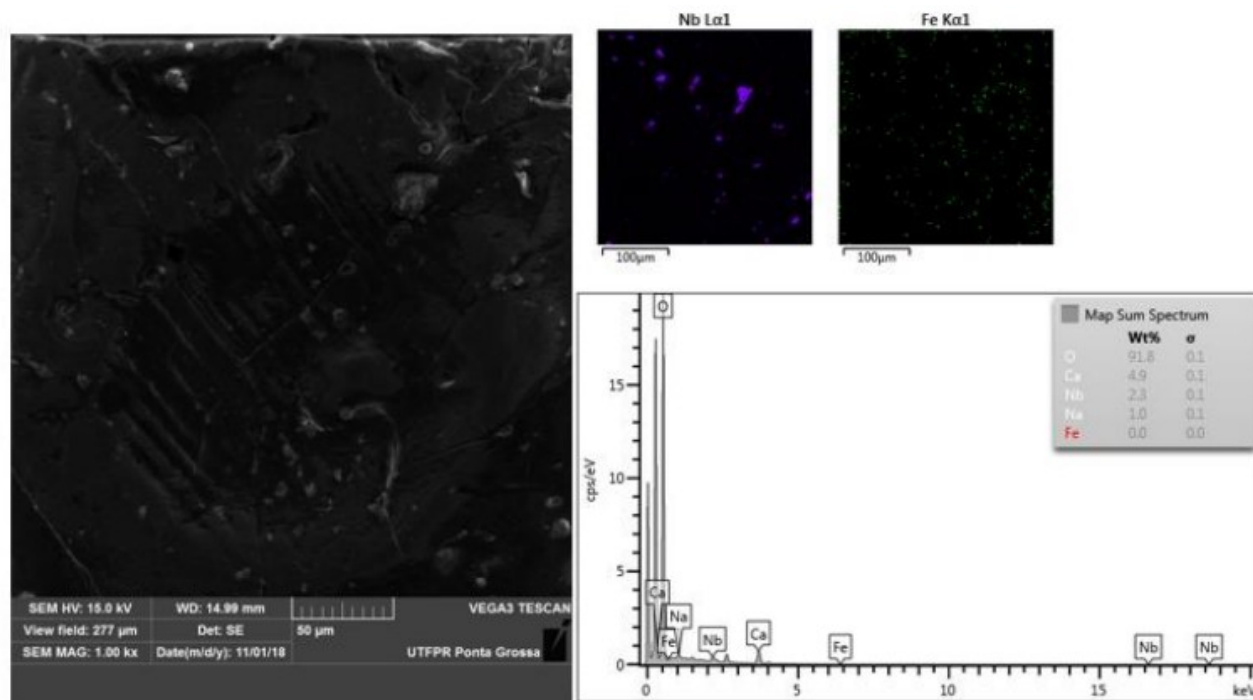
Determinação da área superficial e porosidade (B.E.T.)

A determinação da área superficial específica, do volume específico e do diâmetro médio de poros dos catalisadores, é importante para assegurar a acessibilidade dos reagentes à superfície cataliticamente ativa.

A área superficial específica do catalisador 1,7% Fe/Nb₂O₅ calcinado a 500°C foi de 43,444 m² g⁻¹, com volume de microporos de 0,01064 cm³ g⁻¹ e diâmetro de poros 33,25 Å.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

São utilizadas para a visualização micrográfica da estrutura superficial do suporte. A imagem abaixo apresenta a análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1,7%Fe/Nb₂O₅ a 500°C, com aproximação de 500x.



A partir das imagens de MEV, é possível observar que a dispersão dos catalisadores na superfície foi homogênea, visto que a formação de aglomerados de $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ se espalha por toda superfície da partícula. É possível verificar que o catalisador se distribui de maneira uniforme nas esferas de alginato e que todas as superfícies se apresentam com rugosidades, o que pode favorecer a interação entre adsorvato e adsorvente devido ao aumento na área superficial, beneficiando a atividade catalítica dos catalisadores. A análise de EDS indicou a presença de nióbio e ferro na superfície do catalisador.

Ponto de carga zero (PCZ)

Indica o valor de pH no qual um sólido apresenta, em sua superfície, carga eletricamente nula. Quando o pH da solução tem valor menor do que o PCZ, significa que a superfície do catalisador está carregada positivamente, quando o valor é maior, a superfície está carregada negativamente (PARKS, 1965). A amostra do catalisador $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, apresentou PCZ de 7,48