



Utilização de Resina de Troca Aniônica no Tratamento de Água Proveniente da Purificação do Biogás

Use of Anion Exchange Resin in the Treatment of Water From Biogas Purification

Samuel Fernandes de Arruda ¹, Ilton José Baraldi ²

RESUMO

O aumento de energias renováveis na matriz energética mundial se faz necessário, visando mitigar a emissão de gases causadores do efeito estufa. A biodigestão anaeróbica de resíduos orgânicos produz biogás e biofertilizante. O biogás para ser comercializado como biometano precisa ser purificado, e seu componente indesejado em maior produção é o CO₂. O método mais tradicional para remover o CO₂ do biogás é a absorção deste componente em solução aquosa, que se dissocia na forma de (HCO₃)⁻. Como possibilidade de remover os íons (HCO₃)⁻ de solução aquosa, utilizou-se a resina de troca aniônica A-400 (Purolite®) condicionada com NaOH. Utilizando-se método espectrofotométrico com o indicador fenolftaleína, foi possível calcular a quantidade de íon (HCO₃)⁻ em solução aquosa contendo a resina A-400. Determinou-se que a adsorção específica de íon (HCO₃)⁻ ficou na faixa de 0,08 a 0,39 mg por g da resina. Portanto o material testado remove íons (HCO₃)⁻ de solução aquosa.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; troca iônica; purificação de biogás

ABSTRACT

The increase in renewable energy in the global energy matrix is necessary, aiming to mitigate the emission of greenhouse gases. Anaerobic biodigestion of organic waste produces biogas and biofertilizer. To be sold as biomethane, biogas needs to be purified, and its unwanted component in greater production is CO₂. The most traditional method for removing CO₂ from biogas is the absorption of this component in an aqueous solution, which dissociates in the form of (HCO₃)⁻. As a possibility to remove (HCO₃)⁻ ions from an aqueous solution, the anion exchange resin A-400 (Purolite®) conditioned with NaOH was used. Using the spectrophotometric method with the phenolphthalein indicator, it was possible to calculate the amount of (HCO₃)⁻ ion in an aqueous solution containing the A-400 resin. It was determined that the specific adsorption of (HCO₃)⁻ ion was in the range of 0.08 to 0.39 mg per g of resin. Therefore, the tested material removes (HCO₃)⁻ ions from aqueous solution.

KEYWORDS: adsorption; ion exchange; biogas purification

INTRODUÇÃO

Políticas governamentais estão buscando o desenvolvimento de tecnologia que produzam energia de forma sustentável, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis, visando minimizar a dependência do petróleo e as emissões de gases causadores do efeito estufa (KORBERG; SKOV; MATHIESEN, 2020).

O incremento de fontes renováveis da matriz energética, como energias fotovoltaica e eólica, apesar das vantagens, porém são fortemente sazonais, sendo consideradas

¹ Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil, e-mail: sf9359764@gmail.com.

² Docente do Departamento Acadêmico de Alimentos e do Programa de pós-graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil, e-mail: baraldi@utfpr.edu.br, ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1989626876274601>



fontes não despacháveis. Necessitam-se de avanços tecnológicos como sistemas de armazenamento, para equilibrar oferta e demanda (ARUTYUNOV et al., 2021).

O biogás é uma fonte de energia renovável, proveniente do tratamento anaeróbico de dejetos orgânicos. A biodigestão anaeróbica transforma um passivo ambiental em biogás (fonte de energia) e em adubo orgânico. O biogás possui em sua composição aproximadamente 65% de metano (CH_4) e 35% de dióxido de carbono (CO_2), e traços de outros compostos, por exemplo o sulfeto de hidrogênio (H_2S), e siloxanos (ZIGLIOLI et al., 2021).

Para a conversão do biogás em biometano, necessita-se remover CO_2 , H_2S e siloxanos, para obter biometano que atenda as especificações da Agência Nacional do Petróleo (ANP), que resumidamente especifica mínimo de 90% de CH_4 , máximo 3,0% de CO_2 e máximo de 10 mg.m^{-3} de H_2S . (ANP, 2022).

O método mais simples para purificar biogás, é a absorção de CO_2 e H_2S em solução aquosa, produzindo uma corrente enriquecida com CH_4 , enquanto o CO_2 e H_2S ficam dissolvidos em solução aquosa. Porém necessita-se de uma grande quantidade de água para atingir as especificações da ANP, ou trabalhar com absorção de CO_2 pressurizada e dessorção por redução de pressão, que tem elevado consumo de energia (ANGELIDAKI et al., 2018).

O CO_2 que é a principal impureza do biogás, quando absorvido converte-se em ácido carbônico (H_2CO_3), que em seguida ioniza-se para $(\text{HCO}_3)^-$ e H^+ . Uma alternativa para reduzir o consumo de água seria a remoção destes íons da solução aquosa (FERNANDO-FONCILLAS et al., 2021).

Neste contexto, o presente trabalho objetivou testar a resina de troca aniônica A-400 (Purolite®) na remoção de bicarbonato $(\text{HCO}_3)^-$ de solução aquosa, para uma possível utilização no tratamento da água proveniente da absorção de CO_2 , e utilizar a água de absorção em ciclo fechado: Absorção de CO_2 , remoção de CO_2 na forma de $(\text{HCO}_3)^-$ por resina de troca aniônica, seguido de novo ciclo de absorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

A resina de troca aniônica A-400 (Purolite®), que possui grupo funcional quaternário de amônia, foi inicialmente hidratada em água ultrapura (UP) (condutividade $< 0,05 \mu\text{S.cm}^{-1}$), na razão de 10 g de A-400 para 100 mL de UP, seguida de filtração com papel de filtro semi-analítico nº 4.

Preparou-se solução 6% m/v de NaOH (Dinâmica), e adicionou-se a resina previamente hidratada em 100 mL de solução de NaOH, permanecendo por um período de 4,0 horas.

Em seguida a resina foi lavada com UP em abundância, até que o pH da água de enxague ficasse neutro (monitorado com solução de fenolftaleína).



Colocou-se massa de resinas após o enxague em tubos falcon de capacidade 50 mL, na faixa de 0,10 g a 0,70 g e adicionou-se 55 mL de solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) (Dinâmica) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de modo a minimizar o *headspace*. E também se manteve um tubo sem a resina A-400, somente com a solução de NaHCO_3 (amostra controle).

Fechou-se os tubos falcon com a tampa, e permaneceram em agitador à 150 RPM e 25°C por 8 horas.

Quantificou-se os íons $(\text{HCO}_3)^-$ em solução usando método espectrofotométrico (Elmer Perkins- UU-VIS) em solução de fenolftaleína no comprimento de onda 553 nm, que foi adaptado de (DUKES, 2020).

Sabendo-se que a fenolftaleína se converte de incolor para a cor rosa com $\text{p}K_a$ 9,7 (K_a de $2 \cdot 10^{-10}$), calculou-se a $[\text{H}^+]$ nas amostras em equilíbrio nas amostras a partir da Eq. (1), que foi adaptada do estudo de (DUKES, 2020) utilizando a Lei de Lambert-Beer.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot (Abs^b - Abs^a)}{Abs^a} \quad (1)$$

Onde: Abs^b – absorvância da fenolftaleína quando ela está na forma não dissociada, Abs^a – absorvância da amostra, ambas em 553 nm e K_a – constante de equilíbrio da fenolftaleína.

Preparou-se solução de diluindo 150 μL de fenolftaleína 1% (Dinâmica) em 15 mL de água UP. Para determinar Abs^b , adicionou-se 1 mL de solução diluída de fenolftaleína em 4 mL de solução da NaOH $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, e efetuou-se a medida de absorvância a 553 nm.

Para determinar Abs^a utilizou-se solução com 1 mL da solução de fenolftaleína previamente diluída e 3 mL da amostra onde se necessita quantificar $[\text{H}^+]$, e efetuou-se a medida de absorvância a 553 nm.

Como a resina A-400 troca ânions, substituirá os íons $(\text{HCO}_3)^-$ da solução por OH^- presente na resina, sendo cada mol de $(\text{HCO}_3)^-$ adsorvido correspondente a um mol de OH^- liberado para a solução. E calcula-se a $[\text{OH}^-]$, utilizando-se o produto iônico da água, $[\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Finalmente $[(\text{HCO}_3)^-]$ é calculada pela subtração da concentração inicial da solução de NaHCO_3 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) da $[\text{OH}^-]$ do meio, após o equilíbrio com a resina.

E a adsorção específica (q_E) de $[(\text{HCO}_3)^-]$ foi calculada pela Eq. (2)

$$q_E = \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_0 - [\text{HCO}_3^-]_{eq}}{m_{ads}} \right) \cdot V \quad (2)$$

Onde: $[\text{HCO}_3^-]_0$ – concentração de $(\text{HCO}_3)^-$ no início (mol.L^{-1}), $[\text{HCO}_3^-]_{eq}$ – concentração de $(\text{HCO}_3)^-$ no equilíbrio com a resina (mol.L^{-1}), V – volume de solução de $(\text{HCO}_3)^-$ adicionada na resina (L), m_{ads} – massa do adsorvente (resina A-400) em gramas, q_E – adsorção específica mol.g^{-1} .



Para terminar os cálculos, a adsorção específica foi convertida para unidade mg de (HCO_3^-) absorvido por g de resina adsorvente, multiplicando-se o resultado da Eq. 2 pela massa molar do (HCO_3^-) ($61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e multiplicando-se por 10^3 .

E os experimentos foram realizados em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a execução dos experimentos de adsorção de íons (HCO_3^-) em batelada, conforme descritos em materiais e métodos, obteve-se os resultados expressos no Quadro 1.

Quadro 1 – Resultado da Adsorção de (HCO_3^-) em Resina de Troca iônica A-400

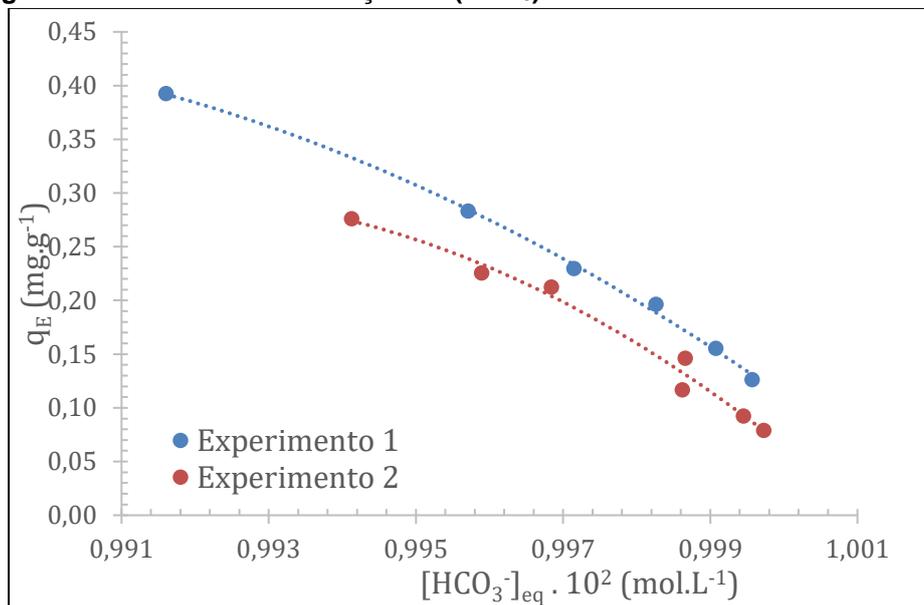
Experimento	Amostras	m_{ads} (g)	$[\text{HCO}_3^-]_{eq} \times 10^2$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	q_E ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	1	0,1043	0,9996	0,13
	2	0,1923	0,9991	0,16
	3	0,2906	0,9983	0,20
	4	0,4115	0,9971	0,23
	5	0,5047	0,9957	0,28
	6	0,7030	0,9916	0,39
2	1	0,1070	0,9997	0,08
	2	0,1907	0,9995	0,09
	3	0,3033	0,9987	0,15
	4	0,3904	0,9986	0,12
	5	0,4978	0,9968	0,21
	6	0,6145	0,9959	0,23
	7	0,7128	0,9941	0,28

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Observa-se que a adsorção de íons carbonatos na resina de troca iônica A-400 esteve na faixa de $0,08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $0,39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, cujas isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 1.



Figura 1 – Isotermas de Adsorção de $(\text{HCO}_3)^-$ em Resina de Troca iônica A-400



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Observa-se que os experimentos apresentam resultados na mesma ordem de grandeza, porém a adsorção não permite ser modelada pelos tradicionais modelos de Langmuir e Freundlich. Como a adsorção de íons $(\text{HCO}_3)^-$ causam aumento de pH, e em mais alcalino (acima de 9,0) temos a formação de CO_3^{2-} , fazendo que somente um íon CO_3^{2-} seja trocado com dois íons OH^- que estão ligados à resina.

Em estudos para remoção de íons nitrato (NO_3^-) de águas, utilizando-se resina de troca aniônica A520E (Purolite®), se obteve adsorção específica na faixa de 5,0 a 7,4 mg.g^{-1} que foi superior aos resultados encontrados para o $(\text{HCO}_3)^-$ na resina A-400 (ABAYIE; LEIVISKÄ, 2022).

CONCLUSÕES

A presença de íons carbonato em água pode ser quantificada por espectrometria UV-VIS, utilizando-se fenolftaleína como indicador, portando o pH da solução deve estar na faixa 8,0 a 10,0.

A resina de troca aniônica A-400 possui capacidade de remover íons $(\text{HCO}_3)^-$ existentes em solução aquosa, porém a eficiência de remoção dos íons $(\text{HCO}_3)^-$ é reduzida com o aumento da concentração de íons $(\text{HCO}_3)^-$ em equilíbrio.

Agradecimentos

Agradecimento à Fundação Araucária pelo fornecimento de bolsa de iniciação científica ao aluno, e a CEANMED (Central Analítica Multiusuário de Medianeira) pelo suporte técnico e equipamentos utilizado nas análises.



Conflito de interesse

Não há conflito de interesses

REFERÊNCIAS

ABAYIE, S. O.; LEIVISKÄ, T. Removal of nitrate from underground mine waters using selective ion exchange resins. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108642, dez. 2022.

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

ANP. **RESOLUÇÃO Nº 886, DE 29 DE JUNHO DE 2022**. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-886-2022-estabelece-a-especificacao-e-as-regras-para-aprovacao-do-controle-da-qualidade-do-biometano-oriundo-de-aterros-sanitarios-e-de-estacoes-de-tratamento-de-esgoto-destinado-ao-uso-veicular-e-as-instalacoes>>. Acesso em: 1 dez. 2022.

ARUTYUNOV, V. et al. Utilization of renewable sources of biogas for small-scale production of liquid fuels. **Catalysis Today**, v. 379, p. 23–27, nov. 2021.

DUKES, A. D. Measuring the Henry's law constant for carbon dioxide and water with UV-visible absorption spectroscopy. **Analytical Sciences**, v. 36, n. 8, p. 971–975, 2020.

FERNANDO-FONCILLAS, C. et al. Highly selective recovery of medium chain carboxylates from co-fermented organic wastes using anion exchange with carbon dioxide expanded methanol desorption. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124178, jan. 2021.

KORBERG, A. D.; SKOV, I. R.; MATHIESEN, B. V. The role of biogas and biogas-derived fuels in a 100% renewable energy system in Denmark. **Energy**, v. 199, p. 117426, maio 2020.

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