



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI – UNIVATES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO

**ESTUDO DA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS EM UMA EMPRESA
DO RAMO ALIMENTÍCIO: APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE AERAÇÃO
E SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO**

Bruna Carolina Horn

Lajeado, junho de 2023

Bruna Carolina Horn

**ESTUDO DA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS EM UMA EMPRESA
DO RAMO ALIMENTÍCIO: APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE AERAÇÃO
E SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, da Universidade do Vale do Taquari – Univates, como parte da exigência para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Desenvolvimento, na área de concentração Ciências Exatas e da Terra.

Orientador: Prof. Dr. Mont. Odorico Konrad

Lajeado, junho de 2023

Bruna Carolina Horn

**ESTUDO DA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS EM UMA EMPRESA
DO RAMO ALIMENTÍCIO: APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE AERAÇÃO
E SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO**

A Banca examinadora abaixo aprova a Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, da Universidade do Vale do Taquari - Univates, como parte da exigência para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Desenvolvimento, na área de concentração Espaço, Ambiente e Sociedade e linha de pesquisa Tecnologia e Ambiente:

Prof. Odorico Konrad - orientador
Universidade do Vale do Taquari – Univates

Profa. Lucélia Hoehne
Universidade do Vale do Taquari – Univates

Prof. Eduardo Miranda Ethur
Universidade do Vale do Taquari – Univates

Profa. Maria Cristina de Almeida Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Lajeado, junho de 2023

RESUMO

O biogás é oriundo da degradação anaeróbia da matéria orgânica capaz de originar um ativo energético interessante do ponto de vista econômico e ambiental, considerando seu potencial de reaproveitamento de resíduos e também de utilização como substituto dos combustíveis fósseis, os quais são fortes contribuintes para a emissão de gases do efeito estufa (GEE), estando portanto de acordo com a proposta dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Sua composição varia de acordo com as condições em que é gerado e com o material de origem, no entanto é essencialmente composto por CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2O , O_2 e H_2S . Para que o biogás possa ser utilizado, este precisa passar por um processo de purificação, tendo em vista que possui uma série de impurezas capazes de reduzir seu poder calorífico (CO_2) e degradar as instalações, motores e tubulações aos quais são submetidos (H_2S). Este último, em específico, ainda tem como características ser um gás incolor, tóxico, inflamável, tornando a redução de sua concentração necessária por questões ambientais, de saúde e também operacionais. Neste contexto, este trabalho teve por objetivo verificar a possibilidade de implementação de um sistema de dessulfurização de biogás gerado por uma empresa do ramo de processamento de ovos. Para isso, a metodologia global do presente trabalho consistiu em duas etapas que ocorreram de forma sequencial e complementar. A primeira metodologia se baseou na implementação de um sistema de aeração no biodigestor da empresa, com foco na remoção preliminar deste componente. Como metodologia de polimento, a segunda etapa consistiu na elaboração e testagem de um sistema de biofiltração utilizando bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) como meio suporte. A resposta do sistema de aeração no biodigestor foi positiva em relação à redução da concentração de H_2S , apresentando eficiência de até 71,63% quando foram utilizados os valores extremos obtidos, e remoção de 61,23% quando o período selecionado foi considerado. O sistema de biofiltração mostrou-se promissor de forma que atingiu eficiência máxima de remoção de 100%, além de ter ficado perceptível o depósito de enxofre tanto na superfície da bucha vegetal quanto no efluente de passagem utilizado como fonte de nutrientes, através de Análise de Microscopia de Varredura (MEV) para a primeira amostra e análise de Enxofre Total para o segundo.

Palavras-chave: Biogás. Digestão anaeróbia. Dessulfurização. Biodigestor.

ABSTRACT

Biogas is originating from the anaerobic degradation of organic matter capable of originating an interesting energy asset from the economic and environmental point of view, considering its potential for reuse of waste and also for use as a substitute for fossil fuels, which are strong contributors to the emission of greenhouse gases (GHG), and therefore in accordance with the proposal of the Sustainable Development Goals (SDGs). Its composition varies according to the conditions in which it is generated and the source material, however it is essentially composed of CH₄, CO₂, N₂, H₂O, O₂ and H₂S. For biogas to be used, it needs to go through a purification process, since it has a number of impurities capable of reducing its calorific value (CO₂) and degrading the facilities, engines and pipes to which they are subjected (H₂S). This last, in particular, still has the characteristics of being a colorless, toxic, and flammable gas, making the reduction of its concentration necessary for environmental, health, and operational reasons. In this context, this work aimed to verify the possibility of implementing a desulfurization system for biogas generated by an egg processing company. To this end, the overall methodology of this work consisted of two steps that occurred in a sequential and complementary manner. The first methodology was based on the implementation of an aeration system in the company's biodigester, focusing on the preliminary removal of this component. As a polishing methodology, the second step consisted in the development and testing of a biofiltration system using vegetable sponge (*Luffa cylindrica*) as a support medium. The response of the aeration system in the biodigester was positive in relation to the reduction of H₂S concentration, presenting efficiency of up to 71.63% when the extreme values obtained were used, and removal of 61.23% when the selected period was considered. The biofiltration system showed promise in such a way that it reached maximum removal efficiency of 100%, besides having become noticeable the deposit of sulfur both on the surface of the vegetable bush and in the effluent used as a nutrient source, through Scanning Microscopy Analysis (SEM) for the first sample and Total Sulfur analysis for the second.

Keywords: Biogas. Anaerobic digestion. Desulfurization. Biodigester.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz energética (a) mundial e (b) brasileira.....	17
Figura 2 – Principal fonte de energia elétrica por estado brasileiro.....	17
Figura 3 – Fontes de biomassa, tecnologias de conversão e produtos energéticos resultantes.....	19
Figura 4 – Ciclo de produção e utilização dos produtos oriundos da degradação anaeróbia...	20
Figura 5 – Fases constituintes do processo metabólico de digestão anaeróbia.....	21
Figura 6 – Processos de purificação do biogás necessários para cada aplicação.....	25
Figura 7 – Ciclo do enxofre.....	36
Figura 8 – Desenho esquemático do sistema com soprador.....	40
Figura 9 – Cromatógrafo gasoso.....	41
Figura 10 – Desenho esquemático da vista superior do sistema.....	43
Figura 11 – Sistema de biofiltração desenvolvido.....	45
Figura 12 – Croqui do arranjo experimental do sistema de biofiltração.....	48
Figura 13 – Amostras do recheio da coluna para análise no MEV sendo (a) bucha vegetal <i>in natura</i> , (b) bucha avermelhada coletada a 25 cm da base e (c) bucha esbranquiçada coletada a 5 cm da base da coluna.....	49
Figura 14 – Amostragem final da bucha vegetal.....	50
Figura 15 – Sistema de aeração implementado na etapa de pré-avaliação (a) soprador e rotâmetro, (b) detalhe do rotâmetro e (c) ponto de injeção de ar no gasômetro.....	53
Figura 16 – Relação entre vazão de ar inserido e concentração de H_2S	54
Figura 17 – Variação da composição do biogás ao longo do período.....	55
Figura 18 – Relação entre as concentrações de O_2 e CH_4 presentes no biogás.....	56
Figura 19 – Relação entre as concentrações de CH_4 e CO_2 presentes no biogás.....	56
Figura 20 – Recorte da relação entre a concentração de H_2S e a temperatura do biogás.....	58

Figura 21 – Variação na concentração de H_2S em função das variáveis (a) CH_4 , (b) O_2 , (c) CO_2 , (d) temperatura do biogás e (e) vazão de biogás.....	59
Figura 22 – Relação entre as concentrações de O_2 e H_2S no biogás.....	60
Figura 23 –Variação da concentração de CH_4 do biogás de entrada e saída do sistema.....	61
Figura 24 –Variação da concentração de CO_2 do biogás de entrada e saída do sistema.....	62
Figura 25 –Variação da concentração de O_2 do biogás de entrada e saída do sistema.....	62
Figura 26 –Variação da concentração de H_2S do biogás de entrada e saída do sistema.....	64
Figura 27 – Eficiência de remoção de H_2S a partir da biofiltração.....	65
Figura 28 – Relação entre a eficiência de remoção de H_2S e a temperatura do ambiente.....	66
Figura 29 – Demarcação de quando houve passagem do efluente na coluna e sua troca.....	67
Figura 30 – Efluente utilizado para passagem na coluna de transferência sendo (a) efluente de entrada na coluna (inicial), (b) efluente de saída da coluna retirado no segundo dia e (c) efluente de saída da coluna (final).....	67
Figura 31 – Comparativo entre as características macroscópicas da coluna antes e após o experimento.....	68
Figura 32 – Comparativo entre o gasômetro (a) antes e (b) após o experimento.....	68
Figura 33 – Imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para as amostras de bucha vegetal.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constituintes indesejáveis no biogás e seus impactos.....	25
Tabela 2 – Fases de aplicação e respectivos processos tecnológicos para remoção de H ₂ S....	26
Tabela 3 – Desafios verificados na adição de FeCl ₃ /FeCl ₂	28
Tabela 4 – Caracterização dos efluentes de entrada e saída do biodigestor.....	39
Tabela 5 – Parâmetros de avaliação e respectivos sensores do equipamento Awiflex.....	42
Tabela 6 – Elementos detectados na superfície da bucha vegetal.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E FÓRMULAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
BEN	Balanço Energético Nacional
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
COREDES	Conselhos Regionais de Desenvolvimento
CO ₂	Dióxido de Carbono
CH ₄	Metano
ETE	Estações de Tratamento de Efluentes
GEE	Gases do Efeito Estufa
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N ₂	Nitrogênio
NH ₃	Amônia
O ₂	Oxigênio
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OIE	Oferta Interna de Energia
ONU	Organização das Nações Unidas
OPP	<i>Open-Pore Polyurethane</i> – Espuma de Poro Aberto de Poliuretano
PET	Polietileno Tereftalato
PVC	<i>Polyvinyl Chloride</i> – Cloreto de Polivinil
SOB	Bactérias Oxidantes de Enxofre

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Objetivo Geral.....	12
1.2 Objetivos Específicos.....	13
1.3 Justificativa.....	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1 Sustentabilidade.....	15
2.2 Crise energética e ambiental.....	16
2.3 Tratamentos anaeróbios em efluentes.....	18
2.4 Biomassa.....	18
2.5 Biogás.....	20
2.5.1 Hidrólise.....	22
2.5.2 Acidogênese.....	23
2.5.3 Acetogênese.....	23
2.5.4 Metanogênese.....	23
2.6 Geração do H₂S no processo de biodigestão anaeróbia.....	24
2.7 Purificação e seus métodos de dessulfurização.....	24
2.7.1 Durante a Digestão Anaeróbia.....	27
2.7.1.1 Injeção de ar.....	27
2.7.1.2 Adição de Cloreto de Ferro.....	28
2.7.2 Após a Digestão Anaeróbia.....	29
2.7.2.1 Purificação por Membrana.....	29
2.7.2.2 Processos por Adsorção.....	29
2.7.2.3 Processos por Absorção.....	30
2.7.2.4 Processos Biológicos.....	30

2.7.2.4.1 Bactérias envolvidas na remoção de H ₂ S.....	31
2.8 Principais parâmetros de controle.....	32
2.8.1 Temperatura.....	32
2.8.2 pH.....	33
2.8.3 Nutrientes.....	33
2.8.4 Umidade.....	33
2.8.5 Meio suporte.....	34
2.8.5.1 Esponja vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>).....	35
2.9 Ciclo do Enxofre.....	36
3 METODOLOGIA.....	38
3.1 Injeção de ar.....	38
3.1.1 Pré-avaliação.....	38
3.1.2 Testes validados.....	42
3.2 Protótipo de biofiltro.....	44
3.2.1. Montagem da coluna.....	44
3.2.2 Pré-testes.....	46
3.2.3 Testes validados.....	47
3.2.4 Finalização do experimento.....	48
3.2.5 Análise de Enxofre Total.....	50
3.2.6 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1 Injeção de ar.....	52
4.1.1 Pré-avaliação.....	53
4.1.2 Testes validados.....	55
4.2 Protótipo de biofiltro.....	60
4.2.1 Análise de Enxofre Total.....	69
4.2.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
4.2.3 Escalonamento do sistema.....	73
5 CONCLUSÃO.....	74
REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

O Dia da Sobrecarga da Terra (*Earth Overshoot Day*, em inglês) corresponde ao dia do ano no qual a demanda da humanidade por recursos naturais supera a capacidade de produção ou renovação destes recursos ao longo de 365 dias (WWF, 2022). Desde 1970, esta data é antecipada a cada ano, indicando o esgotamento de recursos previstos para o ano cada vez mais cedo. A exceção se deu no ano de 2020, no qual houve o adiamento devido às restrições globais causadas pela pandemia de Covid-19. No entanto, o crescente aumento médio no consumo de recursos urge medidas alternativas nas mais diversas esferas, incluindo a referente à crise energética.

Neste contexto, a Agenda 2030 conta com 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) que abrangem as esferas ambiental, social e econômica, agindo de forma integrada e inter-relacionada. O objetivo 7 em especial aborda a energia limpa e acessível, com o intuito geral de “garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos” (ONU, 2022). Além deste, o objetivo 12 também contempla aspectos de energia e resíduos a partir de seu consumo e produção sustentáveis.

Do ponto de vista energético, a biomassa é caracterizada como “todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia” (ANEEL, 2005). A utilização da biomassa se iniciou no século XX, onde se limitava ao uso de lenha e carvão para o aquecimento de fornos e caldeiras (KONRAD et al., 2016). No entanto, além da biomassa tradicional, também é possível a utilização de processos tecnológicos avançados e eficientes para a geração da biomassa moderna (biocombustíveis líquidos, briquetes e pallets) (MARAFON et al., 2016). Dentre as fontes de biomassa se tem os vegetais não lenhosos (plantas sacarídeas, lignocelulósicas, amiláceas e aquáticas), vegetais lenhosos (madeira), resíduos orgânicos e biofluidos. Esta variedade e elevada complexidade química das fontes fazem com que a biomassa se torne matéria-prima para uma série de produtos finais, tais como energia, alimentos, materiais, produtos químicos e farmoquímicos (VAZ JÚNIOR, 2015). Para obtenção destes produtos é

necessário o uso de uma série de tecnologias de conversão específicas para cada fim, o que dá origem a uma série de produtos energéticos – sendo um deles o biogás.

O biogás é um gás inflamável com potencial uso energético, sendo oriundo da degradação de materiais orgânicos através da digestão anaeróbia. Apesar deste ser um processo que ocorre também em ambientes naturais, atualmente se reproduz tais condições de forma controlada para utilização deste gás de diversas formas: geração de calor, geração de energia elétrica e utilização como combustível para automóveis (KARLSSON et al., 2014). Sendo assim, o biogás é cada vez mais tido como uma alternativa de energia renovável e sustentável, considerando seu potencial de reaproveitamento de resíduos e também de utilização como substituto dos combustíveis fósseis, os quais são fortes contribuintes para a emissão de gases do efeito estufa (GEE). Sua composição varia de acordo com as condições em que é gerado e com o material de origem, no entanto é essencialmente composto por: metano (CH_4) (40-75%), dióxido de carbono (CO_2) (15-60%) e traços de outros gases como vapor d'água (5-10%), sulfeto de hidrogênio (H_2S) (0,005-2%), siloxanos (0-0,2%), outros hidrocarbonetos (<0,6%), amônia (NH_3) (<1%), oxigênio (O_2) (0-1%), monóxido de carbono (CO) (<0,6%) e nitrogênio (N_2) (0-2%) (GHOUALI; SARI; HARMAND, 2015).

Entretanto, para que o biogás possa ser utilizado, este precisa passar por um processo de purificação, tendo em vista que possui uma série de impurezas capazes de reduzir a eficiência, desde compostos gasosos até partículas sólidas (MONTEIRO, 2011). Os principais contaminantes acarretam redução de seu poder calorífico (CO_2) e degradam as instalações, motores e tubulações aos quais são submetidos (H_2S). O gás sulfídrico, em específico, ainda tem como características ser um gás incolor, tóxico, inflamável (MARQUES, 2020). Portanto, a redução da concentração de sulfeto de hidrogênio torna-se necessária por questões ambientais, de saúde e também operacionais (FORTUNY et al., 2008).

Considerando o cenário de crise ambiental e energética apresentado, bem como das possibilidades que envolvem o biogás para a minimização destas problemáticas, o presente trabalho é proposto, tendo seus objetivos descritos a seguir.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente estudo é verificar a possibilidade de implementação de um sistema de dessulfurização de biogás gerado por uma empresa do ramo de processamento de ovos.

1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Reduzir a concentração de sulfeto de hidrogênio do biogás por meio de um sistema de injeção de ar;
- ❖ Elaborar e testar um protótipo de biofiltração utilizando meio suporte de *Luffa cylindrica* e efluente para purificação de biogás;
- ❖ Avaliar a remoção de sulfeto de hidrogênio a partir do protótipo apresentado.

1.3 Justificativa

Latour (2020) propõe a reflexão sobre como agir frente ao atual cenário de mudanças climáticas, as quais evidenciaram que de fato não há outra Terra para servir de refúgio desta, a qual se encontra dando respostas agressivas às atividades exercidas sobre ela, especialmente nas últimas décadas.

Dentre os objetivos do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Taquari – Univates, está a aplicação de metodologias e desenvolvimento de tecnologias que possibilitem diminuir o impacto ambiental de atividades antrópicas. Neste sentido, o presente trabalho visa a elaboração de metodologias capazes de reduzir os impactos ambientais da purificação do biogás, estando estas inseridas no contexto de energias renováveis.

Chomsky e Pollin (2020) inferem que a adoção de fontes limpas e renováveis de energia é a única forma de estabilizar o clima do planeta a partir da redução das emissões sem envolver uma drástica redução de empregos e renda.

Sendo assim, no contexto de utilização da biomassa como fonte de energia, Konrad et al. (2016) apontam que o estado do Rio Grande do Sul tem potencialidade energética a partir de um mapeamento criterioso dos Conselhos Regionais de Desenvolvimento (COREDES), os quais possuem diversos locais e origens de biomassas favoráveis para aproveitamento de biogás e de biometano. De maneira geral, o estudo estima que o estado possua um montante de 85,7 milhões de toneladas ao ano quando se refere ao conjunto de biomassas geradas, considerando o abate de bovinos, de suínos, de aves e de laticínios, lodos e resíduo vegetal de vinícolas, aterros sanitários e lodos de Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs).

No que se refere ao poder calorífico do biogás a ser utilizado, o grau de pureza e a concentração de gás metano são os dois principais fatores a serem avaliados. Nesse contexto,

destacam-se três principais contaminantes que reduzem seu potencial energético: H_2S , CO_2 e NH_3 .

Com ênfase ao primeiro, o sulfeto de hidrogênio é detentor de uma série de problemáticas, dentre as quais se enfatiza seu potencial corrosivo, capaz de degradar instalações, motores e tubulações aos quais é submetido. Fatores estes que acarretam aumento de custos de manutenção. Além disso, é um gás incolor, tóxico e inflamável (CAVALER et al., 2022; CRISTIANO, 2020; HAOSAGULA et al., 2021; KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022; MAIZONNASSE et al., 2013; MARQUES, 2020).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Sustentabilidade

A sustentabilidade é caracterizada pela promoção do desenvolvimento de forma que não se esgote os recursos para o futuro. De acordo com a ONU (2016), desenvolvimento sustentável é “aquele que atende as necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazer suas próprias necessidades”. É um conceito sobre totalidade ao passo que necessita partir de todos e atingir a todos, ao mesmo tempo em que está nos detalhes, pois objetiva atender a massa a partir de mudanças pontuais em empresas, pessoas, tecnologias, alimentação e educação.

O grande desafio que este conceito enfrenta é o consumo desenfreado, sendo este uma característica da forma com a qual a humanidade se relaciona com o planeta. A exploração descomedida de recursos naturais para suprir as necessidades criadas pela sociedade. Dessa forma, se desenvolveu um ciclo vicioso no qual a coletividade não se satisfaz com o consumo do essencial, enquanto simultaneamente o mercado se encarrega de produzir cada vez um volume maior e com maior variedade, buscando sempre o escoamento de todos os bens produzidos. Thebaldi e Souza (2017) destacam que o consumo consciente se baseia em três pontos fundamentais: a preocupação com o meio ambiente; o aumento dos índices de consumo e a autonomia do indivíduo. Dessa forma, se entrelaçam os conceitos de consumir de forma consciente com a implementação de métodos e tecnologias que favoreçam a sustentabilidade dos processos de produção. Portanto, o termo desenvolvimento sustentável propõe a interação entre os três pilares bases: o pilar social, o pilar econômico e o pilar ambiental, considerando-se indissociável do conceito de produtividade, a minimização de efluentes e a racionalização do consumo de matérias-primas, sendo possível elencar uma série de vantagens da implementação de programas que visem o reúso e reaproveitamento, tais

como: redução de custos de implantação e operação de estações de tratamento, possibilidade de aumento da produção, aumento da produtividade e redução de perdas (AQUINO et al., 2015).

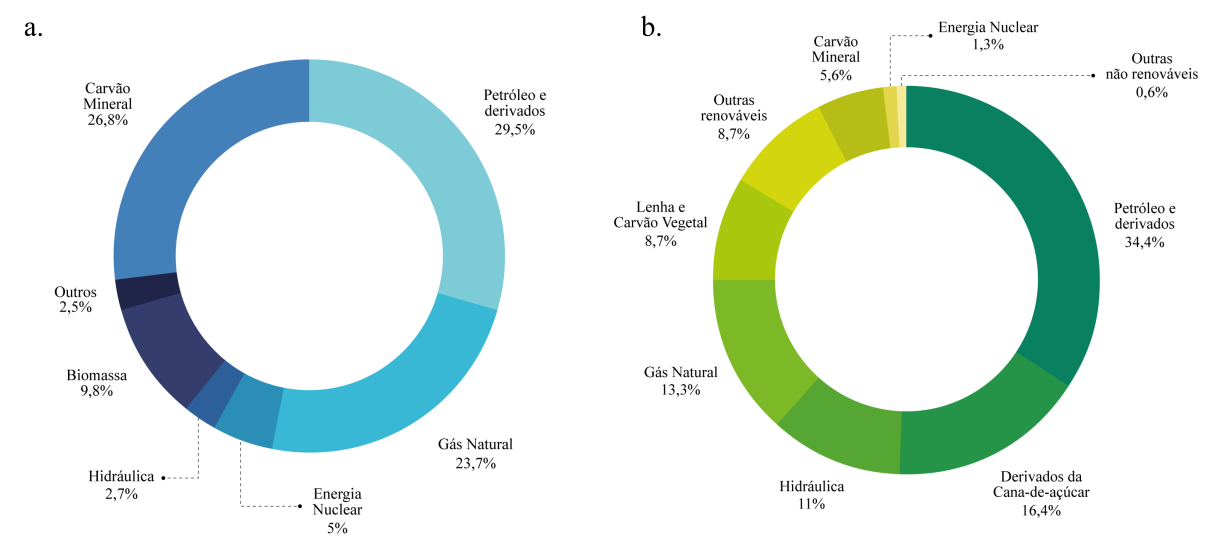
A busca de um desenvolvimento que vá ao encontro da sustentabilidade implica em uma visão sistêmica do setor energético, a qual inclui a utilização dos recursos naturais de forma mais responsável associado ao consumo de energia proveniente de fontes renováveis. À vista disso, Demanboro e Bergamaschi (2020) definem desenvolvimento sustentável como “necessário meio para dosar a complexidade das intervenções humanas usufruindo dos bens naturais e o não esgotamento dos recursos”.

2.2 Crise energética e ambiental

A dependência humana por combustíveis fósseis implica em uma grande emissão de gases altamente poluidores. De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2022, no ano anterior o total de emissões antrópicas relacionadas à matriz energética brasileira foi de 445,4 milhões de toneladas de CO₂ equivalente, atrelado à participação de 55,3% de fontes não renováveis na Oferta Interna de Energia (EPE, 2022).

Conforme demonstrado na Figura 1, a matriz energética mundial é essencialmente composta por combustíveis fósseis (cerca de 29,5%). Por outro lado, as fontes renováveis de energia totalizam aproximadamente 15% quando somadas as energias solar, eólica e geotérmica (representadas por “outros” na Figura 1a), à energia hidráulica (2,7%) e à biomassa (9,8%). No que se refere à matriz energética brasileira, esta é composta por uma parcela mais significativa de energias renováveis, totalizando 44,8%. Já as energias advindas do petróleo e derivados somam 34,4%. Portanto, percebe-se a grande dependência dos combustíveis fósseis em ambos os cenários (EPE, 2023).

Figura 1 – Matriz energética (a) mundial e (b) brasileira



Fonte: Adaptado pela autora, de EPE (2023).

De acordo com o Anuário Estatístico de Energia Elétrica (EPE, 2021), a maior parte da fonte produzida no país é hídrica, sendo produzida em usinas hidrelétricas. Destaca-se ainda que doze estados possuem esta como principal fonte de energia, incluindo o Distrito Federal e São Paulo, os quais incluem a capital do país e sua cidade mais populosa, respectivamente (FIGURA 2).

Figura 2 – Principal fonte de energia elétrica por estado brasileiro



Fonte: Adaptado pela autora, de Brasil em Mapas (2023).

Nesse cenário, Borges (2021) pontua alguns aspectos como fontes contribuintes para os cenários de crise energética, especialmente no Brasil: excessiva dependência das hidrelétricas, escassez de chuvas no país e falta de um planejamento público estratégico que seja voltado para a construção de uma matriz elétrica mais sustentável, segura e competitiva. Portanto, neste cenário insere-se a possibilidade de diversificação da matriz energética a partir do uso de fontes complementares, como a biomassa, a qual é caracterizada pela descentralização da geração de energia, possibilidade de atender comunidades isoladas, de dar destino aos resíduos gerados, além de causar menor impacto ao ambiente físico e às comunidades locais, quando comparada à implantação de uma hidrelétrica, por exemplo.

2.3 Tratamentos anaeróbios em efluentes

Os compostos orgânicos podem ser degradados por processo anaeróbio, especialmente quando o resíduo é facilmente biodegradável. Os digestores anaeróbios são amplamente utilizados no tratamento de diversos tipos de resíduos sólidos, como resíduos agrícolas, excrementos de animais, lodo de estações de tratamento de esgoto e resíduos urbanos. No entanto, sua aplicação estende-se para o tratamento de efluentes, podendo ser oriundo de indústrias agrícolas, alimentícias e de bebidas (CHERNICHARO, 1997). Esses processos ainda possuem o benefício de gerar biogás como um subproduto interessante especialmente do ponto de vista ambiental. Hosseini (2020) ressalta ainda que o biogás produzido a partir de aterros sanitários e águas residuais pode ser especialmente conveniente, tendo em vista que a maioria das comunidades já possui essas instalações e elas são grandes fontes de resíduos para o processo de degradação anaeróbia.

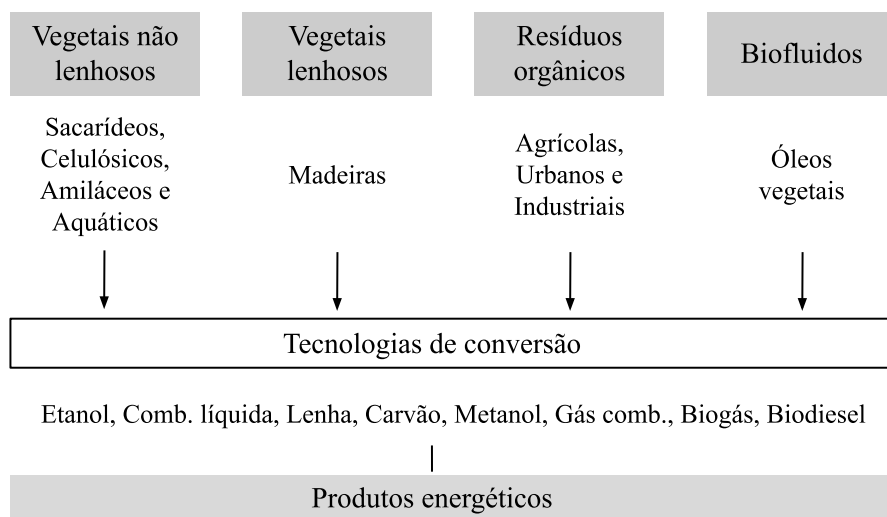
Kunz, Steinmetz e Amaral (2022) destacam a importância da seleção adequada do modelo de biodigestor a ser utilizado em cada cenário, variando de acordo com o tipo de substrato a ser tratado, nível de investimento e condições ambientais.

2.4 Biomassa

De acordo com Konrad et al. (2016), a biomassa é um recurso renovável pois faz parte do fluxo natural e repetitivo dos processos na natureza, à medida que está diretamente relacionada ao ciclo de carbono: as plantas realizam o processo de fotossíntese e, quando ocorre a combustão da biomassa, a energia é liberada em forma de calor, liberando CO₂. Este é absorvido pelas plantas, de forma a fechar o ciclo.

Na Figura 3 estão expostas as diferentes fontes de origem da biomassa, sendo uma delas a biomassa residual. Esta é oriunda de processos de transformações tanto naturais quanto industriais (KONRAD et al., 2016). De acordo com Marafon et al. (2016), esta é a principal fonte para a geração de energia a partir da biomassa.

Figura 3 – Fontes de biomassa, tecnologias de conversão e produtos energéticos resultantes



Fonte: Adaptado pela autora, de Konrad et al. (2016).

De maneira geral, a biomassa pode ser classificada de duas formas: tradicional e moderna. A primeira se refere à lenha e aos resíduos naturais, enquanto a segunda é proveniente de processos tecnológicos avançados e eficientes (MARAFON et al., 2016).

O Brasil possui condições favoráveis para o uso da biomassa como insumo energético, tendo em vista suas características climáticas, grande área agricultável e disponibilidade de água (VAZ JÚNIOR, 2015). Apesar de tais pontos positivos, a utilização da biomassa para esta finalidade enfrenta algumas concepções negativas, o que se dá principalmente pela desinformação:

A precariedade e a falta de informações oficiais sobre o uso da biomassa para fins energéticos deve-se principalmente aos seguintes fatores: i) trata-se de um energético tradicionalmente utilizado em países pobres e setores menos desenvolvidos; ii) trata-se de uma fonte energética dispersa, cujo uso, via de regra, é ineficiente; iii) o uso da biomassa para fins energéticos é indevidamente associado a problemas de desflorestamento e desertificação (ANEEL, 2005).

No entanto, este cenário está sendo alterado em função de um conjunto de esforços e reconhecimento de suas vantagens:

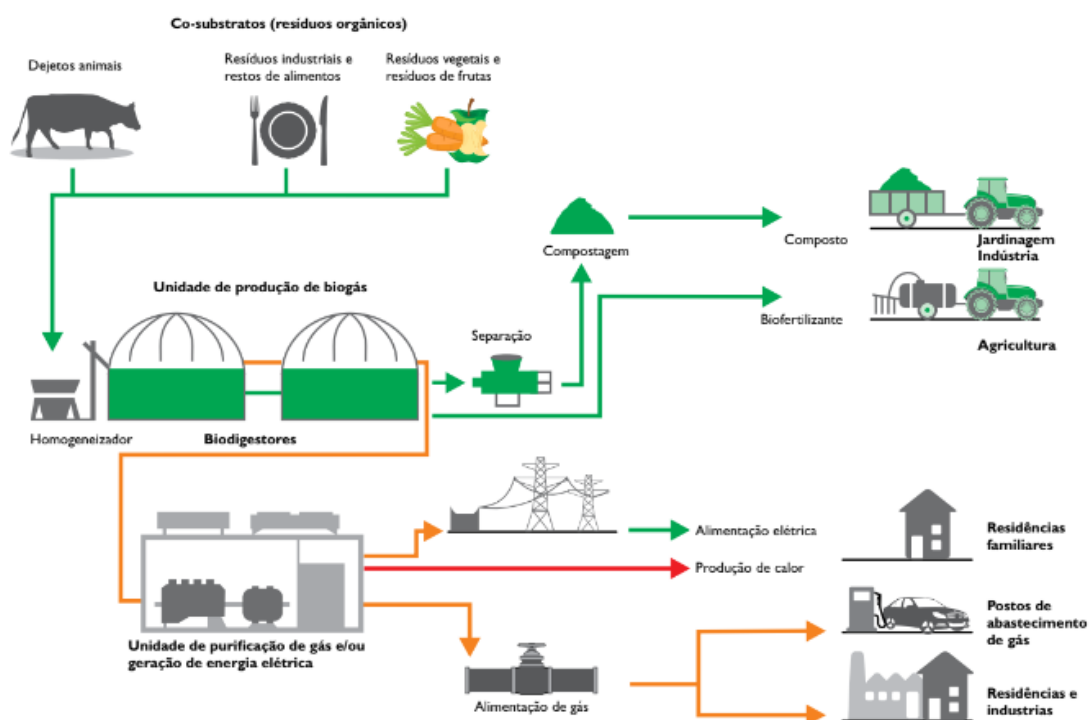
i) esforços recentes de mensuração mais acurada do seu uso e potencial, por meio de novos estudos, demonstrações e plantas-piloto; ii) uso crescente da biomassa como um vetor energético moderno (graças ao desenvolvimento de tecnologias eficientes de conversão), principalmente em países industrializados; iii) reconhecimento das vantagens ambientais do uso racional da biomassa, principalmente no controle das emissões de CO₂ e enxofre (ROSILLO CALLE; BAJAY; ROTHMAN apud ANEEL, 2005).

Desta forma, verifica-se a necessidade de difusão deste recurso, especialmente a partir de novos estudos e implementações de seu uso como fonte energética, em função de sua grande possibilidade de desenvolvimento e viabilidade (SILVA; BORTOLI, 2018).

2.5 Biogás

A partir da degradação anaeróbia da matéria orgânica são gerados uma série de subprodutos, dentre eles o biogás. Conforme demonstrado na Figura 4, quando se refere aos seus substratos de origem residual, estes podem ser dejetos animais, resíduos de origem industrial, restos de alimentos, resíduos vegetais e de frutas. Após sua homogeneização, os resíduos em questão são destinados aos biodigestores, onde ocorre o processo de degradação deste material e consequente geração do biogás.

Figura 4 – Ciclo de produção e utilização dos produtos oriundos da degradação anaeróbia



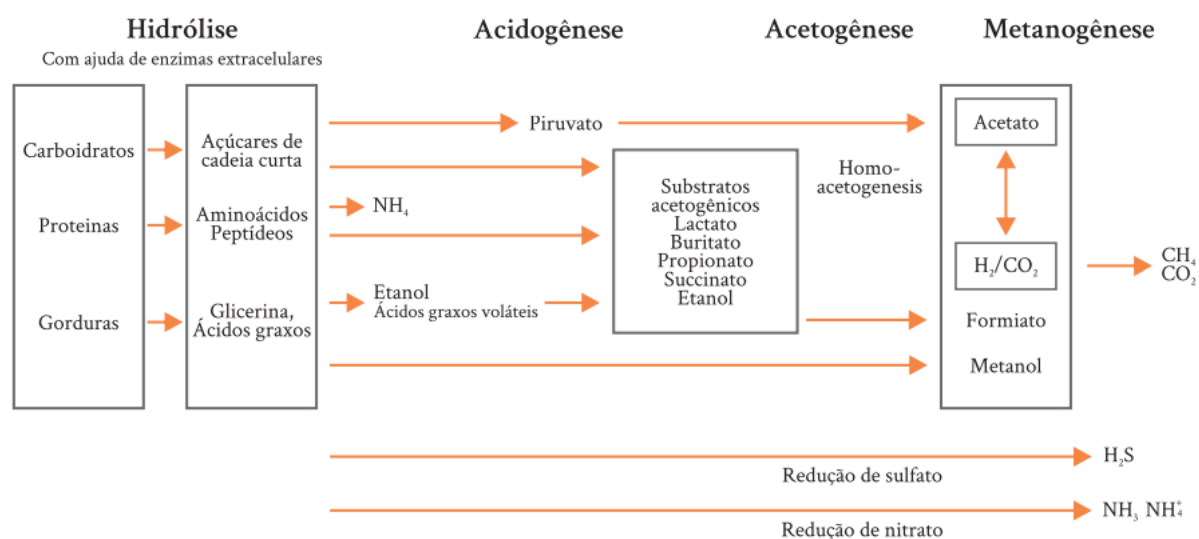
Fonte: Konrad et al. (2016).

O biogás é caracterizado como uma mistura de gases, possuindo componentes essenciais para sua utilização como fonte de energia, porém também apresenta uma série de impurezas. Deublein e Steinhauser (2008) enfatizam que os componentes do biogás são específicos para a planta e o substrato, devendo ser verificados regularmente a longo prazo. Sua composição baseia-se essencialmente em 60% de metano (CH_4), 40% de dióxido de carbono (CO_2), traços de sulfeto de hidrogênio (H_2S), umidade e outros gases (DALPAZ et al., 2020).

Além do biogás produzido – o qual pode ser utilizado para geração de calor, alimentação elétrica ou de gás, são também originados outros subprodutos como biofertilizantes e compostos – com destinação à jardinagem e agricultura, respectivamente. Neste sentido, Dalpaz et al. (2020) percebem uma alteração na definição do metano, o qual deixa de ser visto como um gás responsável pelo efeito estufa, mas como uma importante fonte de energia.

O processo de digestão anaeróbia é dividido essencialmente em quatro etapas, cada uma delas caracterizada pela atividade de um determinado grupo de microrganismos (BRASIL, 2015) (FIGURA 5).

Figura 5 – Fases constituintes do processo metabólico de digestão anaeróbia



Fonte: Kunz, Steinmetz e Amaral (2022).

No Brasil, o interesse pelo biogás se intensificou nas décadas de 1970 e 1980, especialmente por parte dos suinocultores. Houve um incentivo, por meio de programas governamentais, de implantação de biodigestores especialmente focados na geração de

energia, produção biofertilizante e diminuição do impacto ambiental. Os biodigestores são estruturas fechadas onde ocorre a degradação anaeróbica da matéria orgânica, gerando gases e os armazenando em compartimentos chamados de gasômetros. A partir destes locais de armazenamento o biogás pode ser utilizado ou então queimado (KUNZ; OLIVEIRA, 2006).

De acordo com Abatzoglou e Boivin (2009), vêm se percebendo aumento de seu valor comercial, bem como o surgimento de importantes produtos e subprodutos industriais devido a dois fatores: (a) sua libertação para a atmosfera contribui largamente para a concentração de gases com efeito de estufa, a qual demanda custos de reparação significativos, e (b) seu conteúdo energético é elevado, e a sua exploração significa receitas significativas ou custos evitados.

Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2022, a Capacidade Instalada de geração a Biogás por UF está mais concentrada nas regiões onde se verifica maior potencial de produção de matéria orgânica, resíduos agrícolas, urbanos, industriais e florestais, sendo São Paulo e Rio de Janeiro os estados brasileiros com maiores capacidades instaladas de geração de eletricidade.

2.5.1 Hidrólise

A primeira etapa do processo de digestão é referente à degradação dos compostos de alta massa molecular, tais como lipídios, polissacarídeos e proteínas em substâncias orgânicas mais simples (monômeros) e solúveis, a qual ocorre a partir de enzimas excretadas pelas bactérias, como celulase, protease e lipase (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022; SILVA; BORTOLI, 2018).

O processo possui como fatores a serem observados o pH, temperatura, tamanho das partículas, concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$, concentração de produtos da fermentação, tempo de retenção hidráulica e ainda a composição do substrato a fim de se obter maior eficiência (D'AQUINO, 2018). Karlsson et al. (2014) destacam a importância desta etapa, tendo em vista que é nela que ocorre a quebra do material orgânico em pequenas moléculas que posteriormente servem de alimento para os microrganismos envolvidos no processo.

Dependendo das características do substrato a ser degradado, a hidrólise tem seu tempo de duração modificado. Além disso, quando a matéria orgânica é complexa e de difícil degradação, esta etapa torna-se de grande importância na velocidade global de degradação, podendo inclusive ser considerada como a etapa limitante da velocidade da digestão anaeróbia (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022).

2.5.2 Acidogênese

Na etapa de acidogênese, as bactérias acidogênicas transformam os compostos orgânicos de cadeia simples em ácidos, cetonas e álcoois (SILVA; BORTOLI, 2018). De acordo com Karlsson et al. (2014), os produtos que são formados nesta etapa dependem dos microrganismos presentes no meio e de fatores ambientais, enquanto Silva e Bortoli (2018) especificam pH e temperatura como condições de cultura interferentes nas concentrações dos produtos originados.

2.5.3 Acetogênese

Na acetogênese, ocorre a fermentação de hidratos de carbono e gera acetato, dióxido de carbono e hidrogênio (SILVA; BORTOLI, 2018). Esta etapa, por ser a que antecede àquela em que ocorre a formação do metano, necessita de boa interação entre os microrganismos envolvidos no processo de produção do biogás. Outro ponto crucial a ser observado é a fragilidade das bactérias acetogênicas com relação ao hidrogênio em grandes quantidades, o que faz com que seja necessário que as bactérias metanogênicas façam este consumo (KARLSSON et al., 2014).

Kunz, Steinmetz e Amaral (2022) destacam a importância da sintrofia entre os grupos de microrganismos presentes nesta etapa do processo para que ambos sejam favorecidos a partir de seu crescimento, garantindo a viabilidade de produção de acetato a partir dos ácidos orgânicos.

2.5.4 Metanogênese

Nesta etapa final, o processo é estritamente anaeróbio. Na metanogênese o carbono contido na matéria orgânica é convertido em dióxido de carbono e metano através da ação dos microrganismos metanogênicos (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022).

Outra característica desta fase é a sensibilidade a interferências dos microrganismos atuantes – quando comparados aos anteriores. Segundo Karlsson et al. (2014), as bactérias metanogênicas não são resistentes às alterações no pH e substâncias tóxicas, variáveis estas que podem ser alteradas ao longo do processo. Chernicharo (1997) complementa a diferença entre as bactérias acidogênicas e as arqueas metanogênicas, inferindo que as exigências nutricionais, a fisiologia, o pH, o crescimento e a sensibilidade quanto às variações de

temperatura, bem como a velocidade de reprodução, são características distintas entre os dois grupos.

2.6 Geração do H₂S no processo de biodigestão anaeróbia

A geração do H₂S pode se dar de forma natural ou por processos industriais. Na natureza este gás é encontrado em gases vulcânicos, águas subterrâneas, gás natural, fontes sulfuradas, zonas pantanosas e ainda como um produto de processos bacterianos que são formados pela degradação de plantas ou de proteína animal. Para que o H₂S seja gerado nestes ambientes é necessário que haja uma fonte de enxofre, como sulfato solúvel (SO₄²⁻) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO₄) e sulfato de bário (BaSO₄), (MAINIER; SANDRES; TAVARES, 2007). No que se refere às fontes de geração industriais, o H₂S é oriundo de processos de remoção química, de sistemas de tratamento de efluentes e da lavagem de gases ácidos.

De acordo com Pirolli (2016), é ressaltado que a produção de H₂S ocorre de forma natural durante o processo de redução de compostos que contêm enxofre orgânico e sulfato, através da atividade de bactérias anaeróbias. De maneira geral, Mercado (2010) enfatiza que o teor de H₂S presente no biogás varia proporcionalmente de acordo com o teor de enxofre e óxidos de enxofre contidos no resíduo, variando, portanto, conforme a origem do substrato a ser utilizado para a geração do biogás. No processo de emissão do biogás em reatores anaeróbios, o sulfato presente no efluente a ser tratado é utilizado para as reações bioquímicas comoceptor final de elétrons. Em um reator do tipo UASB ocorre a formação do referido composto a partir da redução do sulfato (sulfetogênese), quando se tem a presença de matéria orgânica e condições específicas (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012). Os íons sulfato podem ser encontrados em concentrações elevadas em efluentes mineiros (CADORIN, 2008), têxteis (ARAÚJO, 2017) e minero/metalúrgico (FERREIRA; LIMA; LEÃO, 2011), dentre outros.

2.7 Purificação e seus métodos de dessulfurização

Tendo em vista que a concentração de metano está diretamente relacionada ao poder calorífico do biogás, pode-se inferir que este é o gás responsável pelo interesse econômico na utilização como fonte de energia (CAVALER et al., 2022). No entanto, o biogás oriundo do processo de digestão anaeróbia possui, além do metano, uma série de outros constituintes,

considerados contaminantes: CO₂, H₂O, H₂S, O₂, dentre outros, os quais causam variados problemas no processo de utilização do biogás (TABELA 1).

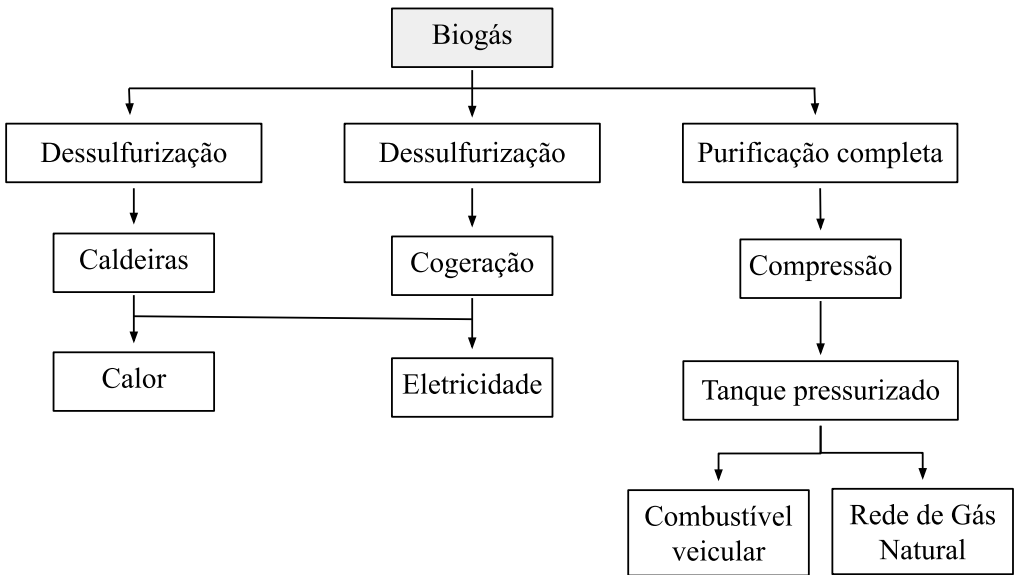
Tabela 1 – Constituintes indesejáveis no biogás e seus impactos

Elementos indesejáveis presentes no biogás	Impactos ocasionados
Vapor da água	Corrosão devido à reação com H ₂ S e CO ₂ , responsável pela formação de ácidos e podendo causar condensação ou congelamento devido a alta pressão
Poeira	Pode causar entupimento em compressores e tanques de armazenamento
Dióxido de carbono (CO ₂)	Baixo valor calorífico
Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)	Corrosão, possível formação de SO ₂ e SO ₃ em concentrações tóxicas causando corrosão em contato com a água
Siloxano	Formação de SiO ₂ , e reação abrasiva em válvulas, velas de ignição e cilindro
Hidrocarboneto	Corrosão devido a combustão
Amônia (NH ₃)	Corrosão quando diluído na água
Oxigênio (O ₂)	Explosivo quando em altas concentrações

Fonte: Marcucci (2021).

Nesse sentido, a Figura 6 apresenta um fluxograma referente às necessidades de purificação do biogás com base em suas aplicações.

Figura 6 – Processos de purificação do biogás necessários para cada aplicação



Fonte: Marques (2020).

Neste contexto, a Resolução nº 685 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) (ANP, 2017) “estabelece as regras para aprovação do controle da qualidade e a especificação do biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto destinado ao uso veicular e às instalações residenciais, industriais e comerciais”. De maneira específica ao requisitado para a região Sul do país, alguns parâmetros são delimitados: o biometano deve conter, no mínimo, 90% mol. de CH₄, máximo de 0,8 % mol. de O₂ e de 3 % mol. de CO₂. Ainda, o H₂S não deve ultrapassar 10 mg/m³ e o índice de Wobbe deve estar no intervalo de 45.600 a 53.500.

Com o intuito de purificar o biogás, são utilizadas tecnologias responsáveis por reduzir as concentrações dos contaminantes. Especificamente com relação ao H₂S, os processos de dessulfurização podem ocorrer em dois momentos distintos do processo: durante ou após a digestão anaeróbia (TABELA 2), podendo ainda ser classificados como processos de ordem biológica, física ou química.

De acordo com Karlsson et al. (2014), o biogás bruto é constituído por, aproximadamente, um terço de CH₄, um terço de outros gases (H₂S, O₂, NH₃) e um terço de CO₂. Já o biogás purificado é composto essencialmente por metano, podendo ser utilizado para geração de energia e como combustível veicular.

Tabela 2 – Fases de aplicação e respectivos processos tecnológicos para remoção de H₂S

Métodos para remoção de H ₂ S	
Durante a digestão anaeróbia	Injeção de ar
	Adição de cloreto de ferro
Após a digestão anaeróbia	Membranas
	Adsorção
	Absorção
	Processos biológicos

Fonte: Adaptado pela autora, de Kunz, Steinmetz e Amaral (2022).

De maneira mais específica, a necessidade de reduzir a concentração de H₂S deve-se a uma série de problemáticas associadas à sua presença: é um gás que confere mau odor, é tóxico e corrosivo. Com relação aos efeitos na saúde humana, especificamente, verifica-se que o contato com baixas concentrações (15-50 ppm) causa irritação da mucosa no trato respiratório, dores de cabeça, tonturas e náuseas, quadro que pode ser agravado caso as

concentrações sejam mais elevadas, podendo ocasionar paradas respiratórias (200-300 ppm) ou até mesmo morte (superior a 700 ppm) (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022). Nesse contexto, Deublein e Steinhauser (2008) indicam sempre manter o teor de H₂S no nível mais baixo possível, além de salientarem que a dessulfurização do biogás enquanto este ainda está no biorreator é interessante a fim de impedir que os componentes da planta a jusante sejam danificados pela presença deste contaminante.

2.7.1 Durante a Digestão Anaeróbia

2.7.1.1 Injeção de ar

A partir da dosagem de ar (ou oxigênio puro), as bactérias responsáveis pela oxidação do H₂S são favorecidas, o que ocasiona a dessulfurização biológica deste gás em enxofre elementar, o qual é depositado ao fundo do biodigestor (MARTINEZ, 2019), conforme a reação: $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{S}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (MARQUES, 2020).

Destaca-se que níveis elevados de oxigênio no biodigestor podem inibir o crescimento de microrganismos metanogênicos e, conseqüentemente, inibir a produção de metano. Sendo assim, o monitoramento de injeção de oxigênio no biodigestor deve ser realizado de forma criteriosa. Além disso, esta avaliação torna-se imprescindível em função da potencialidade explosiva que esta mistura pode apresentar, devendo-se trabalhar com concentrações de oxigênio controladas, variando em torno de 2 a 6% (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

À vista disso, apesar das vantagens associadas a esta metodologia – especialmente no que se refere a sua simplicidade, eficiência e baixo custo, alguns desafios devem ser considerados:

A dosagem errada de ar no sistema pode vir a causar misturas potencialmente explosivas (6-12% v.v⁻¹ de oxigênio). A presença de oxigênio no biodigestor pode gerar inibição na produção de metano, visto que microrganismos metanogênicos são sensíveis à presença do oxigênio. Além disso, a oxidação do H₂S pode gerar depósitos de enxofre elementar dentro do biodigestor, aumentando o volume de lodo, que deverá ser removido com frequência (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022).

De acordo com o avaliado por Díaz et al. (2011), a “oxidação do H₂S é influenciada pela maneira de mistura (recirculação de lodo ou biogás) e pelo ponto de aplicação de oxigênio (*headspace* ou fase líquida)”, se mostrando necessária a observação destes parâmetros de processo a fim de garantir a eficiência da oxigenação do biogás.

2.7.1.2 Adição de Cloreto de Ferro

A partir da adição de cloreto de ferro (cloreto férrico, FeCl₃, e cloreto ferroso, FeCl₂) no biodigestor, ocorre a formação de sulfeto de ferro insolúvel (FeS) através da precipitação do sal de ferro (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022), conforme a reação: $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{FeS}$ (FARINASSI, 2019).

Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011) destacam que esta é uma metodologia considerada simples e de baixo custo, além de possuir baixos requisitos de electricidade e calor, ser de operação e manutenção simples e se mostrar uma técnica compacta. No entanto, é preciso atentar-se a alguns pontos quando utilizada, a fim de reparar certos desafios (TABELA 3).

Tabela 3 – Desafios verificados na adição de FeCl₃/FeCl₂

Desafios inerentes ao método	Possibilidades de reparação
Dependência do pH (menor eficiência em condições ácidas)	Os processos metanogênicos geralmente atuam na remoção da acidez (naturalmente bem tamponado)
Falta de seletividade dos reagentes e reações paralelas (redução da eficiência)	Maior concentração de agente oxidante
Formação de precipitados	Frequente remoção

Fonte: Adaptado pela autora, de Kunz, Steinmetz e Amaral (2022).

De acordo com Cristiano (2015), este método é bastante eficiente para a redução de altas concentrações de H₂S, porém menos interessante quando é necessário atingir baixas concentrações. Dessa forma, o uso do biogás resultante de sua aplicação é recomendado para caldeiras, motores e turbinas a gás. Neste sentido, visando o aumento da eficiência de remoção de H₂S do biogás mostra-se interessante uma metodologia mista, a qual combina a adição de reagentes químicos (como o cloreto de ferro) e o pré-tratamento mecânico do lodo a ser digerido.

2.7.2 Após a Digestão Anaeróbia

2.7.2.1 Purificação por Membrana

A separação por membranas pode ocorrer de duas formas: separação por alta pressão e absorção gás-líquido (CRISTIANO, 2015). Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011) descrevem que as eficiências obtidas são de aproximadamente 96% e 98%, respectivamente.

Estes processos se baseiam na separação do CH₄ dos demais contaminantes a partir da difusão, sendo que sua eficiência está altamente relacionada ao tipo de membrana selecionada. De modo geral, as mais utilizadas atualmente consistem em poli-imidas, polifluorocarbono, membranas baseadas em aminas, membranas baseadas em celulose e acetatos e membranas de peneira molecular de carbono, sendo que para separação de CO₂/CH₄ são utilizados materiais poliméricos ou inorgânicos (especialmente poli-imida e acetato de celulose) (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022; CEA-BARCIA et al., 2018).

As vantagens desta técnica são sua compacidade, leveza, baixo consumo de energia e manutenção, além de ser facilmente operada. Com relação às desvantagens se destaca o alto custo (ZHAO et al., 2010), por esta razão, a utilização de membranas torna-se indicada apenas em casos onde é necessária a obtenção de biometano de alto grau de pureza (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022).

2.7.2.2 Processos por Adsorção

A adsorção é descrita por Portela (2016) como “a adesão de moléculas de um gás ou de um líquido a uma superfície de um adsorvente sólido, ficando as espécies em causa retidas nos poros deste adsorvente”. O processo consiste na passagem do biogás por uma coluna de leito fixo que contenha um material adsorvente que apresente afinidade com o sulfeto de hidrogênio, a fim de que este fique retido na fase sólida (CAVALER et al., 2022).

Para que esta metodologia seja aplicada na remoção de H₂S, Kunz, Steinmetz e Amaral (2022) salientam que, mesmo esta possibilidade existindo, é recomendada a sua remoção prévia utilizando-se de outros processos de purificação, visto que a presença deste composto pode fazer com que a adsorção no material torne-se irreversível.

2.7.2.3 Processos por Absorção

Nestes processos ocorre a lavagem do biogás, a partir da qual os contaminantes com maior solubilidade são dissolvidos e retirados junto à água. Além da água, reagentes orgânicos e químicos podem ser utilizados, sendo estes mais eficientes na absorção de CO_2 . No que diz respeito a remoção de H_2S , sua eficiência é superior a 97%, no entanto são verificadas algumas desvantagens na utilização desta metodologia, especialmente no que se refere aos custos dos agentes oxidantes químicos, demanda energética e geração de efluente que carece tratamento antes de sua disposição final (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022). Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011) complementam a eficiência da técnica com a observação de que a remoção do sulfeto de hidrogênio ocorre por absorção física quando sua concentração é inferior a 300 ppm. Nesse sentido, algumas limitações na remoção deste contaminante são apontadas por Zhao et al. (2010), tais como a baixa eficiência para grandes volumes de biogás, associada ao alto consumo de água e energia.

De acordo com Cristiano (2015), o uso de água como solvente se caracteriza como a forma mais utilizada de absorção física. Sua aplicação se baseia no fato do CO_2 e do H_2S serem mais solúveis em água do que o CH_4 .

2.7.2.4 Processos Biológicos

Os processos biológicos possuem como atuantes microrganismos que são capazes de oxidar o H_2S à sulfato (SO_4^{2-}) e/ou enxofre elementar (S^0) na presença de oxigênio ou nitrato como aceptores de elétrons (PRESCOTT; KLEIN; HARLEY, 2002). Nestes processos, o CO_2 presente no meio é utilizado como a fonte de carbono que propicia a multiplicação celular. De forma prática, os biofiltros são reatores preenchidos com materiais porosos de elevada área superficial para a formação de biofilmes, no entanto estes não devem barrar a passagem do biogás a ser filtrado. Outro ponto fundamental é a passagem de nutrientes (nitrogênio e fósforo) pelo material de suporte, de forma a manter as bactérias metabolicamente ativas para a oxidação do H_2S (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2022).

Fortuny et al. (2008) revelam que métodos biológicos são alternativas interessantes tanto no quesito sustentabilidade quanto econômico, visto que possuem menores custos operacionais quando comparado aos processos químicos. Entretanto, Colturato (2015) salienta que é possível que o biogás resultante deste processo tenha presença de H_2S residual (especialmente quando sua concentração é elevada). Além disso, pode ocorrer a diluição do

biogás quando o processo inclui microaeração. Dessa forma, é necessária a avaliação da finalidade para a qual se está purificando o biogás, a fim de determinar quais são as concentrações que devem ser atingidas de cada contaminante. A partir destas informações é levantado o melhor processo a ser utilizado para a purificação, bem como se há necessidade de um tratamento adicional.

2.7.2.4.1 Bactérias envolvidas na remoção de H₂S

A remoção do sulfeto de hidrogênio depende da atividade das bactérias oxidantes de enxofre (SOB), que obtêm energia para seu metabolismo por meio de reações de oxidação. Nessas reações, o oxigênio (em espécies aeróbicas) ou nitratos/nitritos (em espécies anóxicas) atuam como receptores de elétrons liberados durante a oxidação dos sulfetos (CAVALER et al., 2022).

O processo de remoção do sulfeto de hidrogênio pode ser realizado pelos microrganismos de três formas distintas, sendo elas: assimilação, mineralização e oxidação do enxofre (ARAÚJO, 2013). De acordo com Rattanapan e Ounsaneha (2012), a bactéria a ser utilizada para a conversão de H₂S a S⁰ deve apresentar algumas características: capacidade confiável de realizar a conversão, necessidade mínima de nutrientes e que a separação do S⁰ da biomassa seja fácil. Estes microrganismos abrangem diversos gêneros como: *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus*, *Achromatium*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thioplaca*, *Thiomicrospira*, *Thiosphaera* e *Thermothrix*. No entanto, apesar da variedade, Araújo (2013) destaca que as bactérias do gênero *Thiobacillus* são mais eficientes na oxidação de enxofre em função de possuírem simples necessidades nutricionais, além de se desenvolverem utilizando o H₂S como fonte de energia e o CO₂ como fonte de carbono.

Syed et al. (2006) afirmam que há uma série de quimiotróficas que são adequadas para a biodegradação do H₂S. Estas bactérias crescem e produzem novo material celular através da utilização de carbono inorgânico (CO₂) como uma fonte de carbono e energia química resultante da oxidação de compostos inorgânicos reduzidos como o H₂S. Os oxidantes dissimilativos de enxofre são quimiolitotróficos que oxidam os compostos reduzidos de enxofre, sendo estes comumente encontrados em sedimentos marinhos, fontes sulfurosas e sistemas hidrotermais, onde o H₂S produzido é liberado em águas oxigenadas (MADIGAN et al., 2016).

No processo de oxidação de compostos sulfurados reduzidos participam especialmente as bactérias sulfo-oxidantes, as quais são categorizadas em: sulfurosas incolores, verdes e

púrpuras (DIAS, 2015). De acordo com Madigan et al. (2016), os compostos sulfurados mais utilizados como doadores de elétrons são o sulfeto de hidrogênio (H_2S), o enxofre elementar (S^0), o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e os íons sulfito (SO_3^{2-}), enquanto o produto final geralmente consiste em sulfato (SO_4^{2-}). Os autores ainda destacam que este é um processo que ocasiona a acidificação do meio, tendo em vista que um dos produtos da oxidação do enxofre corresponde ao H^+ . Nesse sentido, algumas bactérias sulfúreas são acidotolerantes ou acidofílicas, como a *Acidithiobacillus thiooxidans*, a qual apresenta melhor crescimento quando o pH está entre 2,0 e 3,0.

Conforme descrito por Syed et al. (2006), existem principalmente três abordagens diferentes na dessulfuração biológica: biofiltro, biolavador e filtro de biopercolação. Segundo Ramírez-Sáenz et al. (2009), a biofiltração é baseada na degradação microbiana de compostos de um gás e é considerada uma alternativa atrativa, quando comparada a tratamentos químicos e físicos, uma vez que é interessante economicamente e não produz resíduos.

2.8 Principais parâmetros de controle

Segundo Rattanapan e Ounsaneha (2012), os parâmetros de controle de maior relevância para os sistemas de biofiltração são: umidade, pH, nutrientes e temperatura. Pagans, Font e Sánchez (2006) ainda adicionam à lista a questão da microbiologia relacionada ao meio filtrante. Estes devem ser cuidadosamente controlados a fim de garantir um desempenho estável, especialmente tratando-se de longos períodos de operação.

2.8.1 Temperatura

Segundo Karlsson et al. (2014), a temperatura é um dos parâmetros fundamentais para que a digestão anaeróbia se dê de forma adequada. Dependendo da etapa de degradação a temperatura a ser mantida varia: nas etapas onde atuam as bactérias mesofílicas a temperatura deve ser em torno de 37 °C, enquanto as bactérias termofílicas necessitam de temperaturas próximas a 55 °C – ainda, é preciso atentar-se à margem de aumento ou redução desta temperatura pré-definida, em geral não devendo variar mais do que $\pm 0,5$ °C. Esta temperatura deve ser fornecida por fonte externa, tendo em vista que a maior parcela de energia liberada pelo processo de respiração celular está ligada ao produto final (metano), sendo esta relação um parâmetro de eficiência, considerando que o produto gerado será energético enquanto o processo não aquece significadamente, já que isto implicaria na

geração de calor ao invés da produção do composto de interesse. Deublein e Steinhauser (2008) sugerem que a temperatura não oscile além de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, tendo em vista que pequenas variações são capazes de influenciar consideravelmente na atividade microbiana – os autores sugerem perdas de gases de até 30%.

2.8.2 pH

Assim como a temperatura, o pH é um parâmetro de significativa importância no processo de digestão anaeróbia, sendo que cada microrganismo é ativo em uma determinada faixa de pH. Destaca-se, neste contexto, as bactérias responsáveis pela oxidação do enxofre: estas são exceção pois se adaptam em ambientes de pH baixo (com crescimento inibido ao atingir um determinado limite inferior), enquanto a maioria dos demais organismos possuem maior crescimento em pH neutro (ARAÚJO, 2013). Para que o pH seja mantido constante e neutro é importante que a alcalinidade do sistema seja mantida elevada e também constante, visto que esta garante o tamponamento do processo (KARLSSON et al., 2014).

2.8.3 Nutrientes

Nitrogênio e fósforo são nutrientes considerados essenciais para todos os processos biológicos (CAMPOS, 1999). É indicado que a relação C/N do substrato se mantenha entre 16:6 e 25:1. Caso este índice seja muito baixo, a produção de amônia será elevada e a de metano, minimizada. Entretanto, valores elevados desta relação podem impactar negativamente na formação de proteínas e, conseqüentemente, na energia e metabolismo do material estrutural dos microrganismos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Chernicharo (1997) afirma que os nutrientes mais importantes para a estimulação dos microrganismos metanogênicos são, em ordem decrescente: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B12. Campos (1999) destaca o ferro, cobalto, níquel e zinco como os micronutrientes essenciais ao processo.

2.8.4 Umidade

O controle da umidade é essencial para a sobrevivência e metabolismo dos microrganismos, além de contribuir para a capacidade de tamponamento do filtro (RATTANAPAN; OUNSANEHA, 2012).

Com relação à umidade ótima, Williams e Miller (1992) estipulam valores entre 20 a 60%, enquanto Lith, Leson e Michelsen (1997) sugerem 40 a 60%. O conhecimento destes intervalos se faz necessário para garantir que não haja problemas envolvidos em relação a umidade em excesso ou falta. Neste sentido, os autores determinam este como o parâmetro de maior relevância e mais sensível à alterações.

Ainda, é preciso abastecer o meio com ar 100% úmido ou então irrigar o leito fixo com a biomassa aderida de maneira periódica para compensar as perdas no teor de umidade, bem como a manutenção da viabilidade do leito orgânico (ARAÚJO, 2013). No entanto, a umidade em excesso reduz a transferência de massa de substâncias hidrofóbicas, obstrui o espaço poroso disponível e, dessa forma, reduz superfície de biofilme disponível para transferência de poluentes; além disso também aumenta queda de pressão, contribui para a formação de limo e pode causar danos estruturais irreversíveis ao meio através da remoção de pequenas partículas (LITH; LESON; MICHELSEN, 1997; LANGENHOVE; WUYTS; SCHAMP, 1986).

2.8.5 Meio suporte

A seleção do meio suporte a ser utilizado na biofiltração é um importante fator a ser considerado quando avalia-se o resultado deste processo. No biofiltro, este material serve para a imobilização dos microrganismos atuantes na degradação anaeróbia, propiciando a formação dos biofilmes em seus poros (KINAS, 2021). Este material suporte pode ser orgânico ou inorgânico, contanto que sirva de suporte físico para a biomassa ativa (AITA, 2014).

Neste sentido, a literatura aponta o uso de diversos materiais sendo utilizados para esta finalidade: espuma de poliuretano, fibra de coco, bagaço de cana (FILHO, 2008), Cloreto de Polivinil (PVC), Polietileno Tereftalato (PET), Politetrafluoroetileno (Teflon®) (HIDALGO et al., 2017), espuma de poro aberto de poliuretano (OPP) (FERNÁNDEZ et al., 2014; SOLCIA, 2011), lodo de ETE (GARCIA, 2014), carvão ativado (WEBSTER et al., 1997), lascas de madeira (LANGENHOVE; WUYTS; SCHAMP, 1986), bucha vegetal (ARAÚJO, 2013), dentre outros.

2.8.5.1 Esponja vegetal (*Luffa cylindrica*)

A *Luffa cylindrica* contém cerca de 57-74% de celulose, 14-30% de hemicelulose, 1-22% de lignina, 0-12,8% de outros componentes que incluem extrativos e cinzas (ADEYANJU et al., 2021). É uma planta herbácea subtropical que requer temperatura quente. As sementes são geralmente de cor preta e têm formato oblongo com um sabor amargo. A flor geralmente é amarelada e se desenvolve em agosto-setembro. O fruto é de cor marrom quando maduro e seca para desenvolver estruturas semelhantes a esponjas, as quais possuem um sistema vascular fibroso (ADEYANJU et al., 2021).

A esponja vegetal é pertencente à família das cucurbitáceas, sendo caracterizada como uma planta anual, herbácea e de crescimento trepador. Seus frutos são do tipo baga, geralmente de formato cilíndrico, compridos e grossos (LIMA, 2014).

Além de esponja vegetal, a *Luffa cylindrica* é também conhecida como bucha, esfregão, bucha dos paulistas e pepino bravo, sendo versátil pois seu uso inclui limpeza geral e higiene pessoal, artesanato e uso industrial em filtros para piscinas, água e óleo (ARAÚJO, 2013). De acordo com Anastopoulos e Pashalidis (2020), a esponja tem ampla aplicação em embalagens, tapetes para calçados, forros à prova de som, esponjas para banho, esponjas para limpeza de utensílios, esponjas de banho, esponjas de limpeza de utensílios e como matriz de imobilização para plantas, algas, bactérias e leveduras. Além disso, os autores destacam o uso deste material para remoção de uma série de poluentes de águas residuais.

Vianna e Melo (2019) enfatizam que esta planta é encontrada em todo o território brasileiro, o que facilita e favorece sua utilização. Além disso, os autores destacam que suas características promissoras para seu uso como material suporte, sendo as principais: trata-se de uma estrutura altamente fibrosa, que proporciona uma extensa área de superfície para a adesão do biofilme, além de possuir um baixo peso específico aparente. Salienta-se ainda que a sua decomposição ocorre de forma gradual, devido à sua função natural de abrigar sementes para a reprodução da planta, o que implica na durabilidade do material.

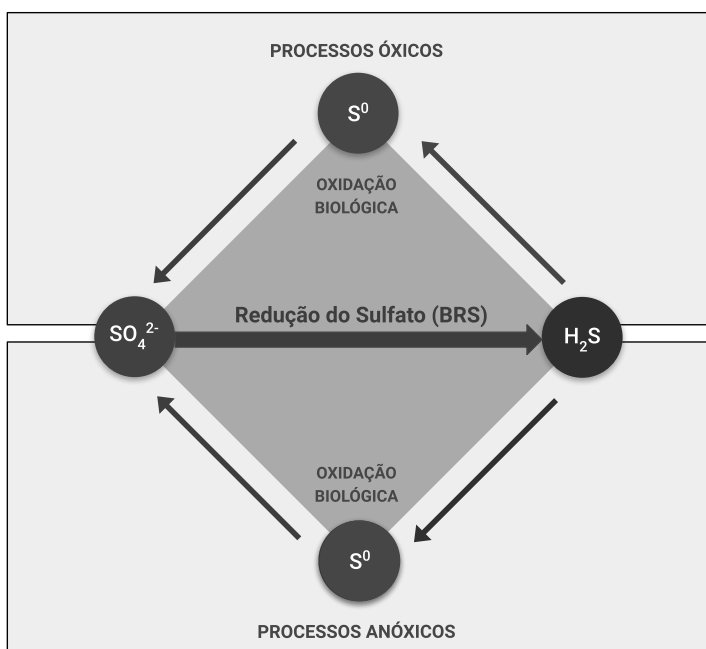
Guevara-Lopez e Buitron (2015) destacam ainda a baixa densidade, tenacidade considerável, flexibilidade, fácil processamento, reciclabilidade, baixo custo e resistência à corrosão da bucha vegetal, o que a torna um material de benefício tanto econômico quanto social.

2.9 Ciclo do Enxofre

O enxofre da Terra é localizado principalmente em sedimentos e rochas na forma de minerais de sulfato e sulfeto, e nos oceanos em forma de sulfato. Um ponto interessante a se destacar é o fato de que uma parcela significativa do nutriente entra nesse ciclo a partir das atividades humanas, principalmente pela queima de combustíveis fósseis e sua consequente emissão de gases poluentes – neste caso destaca-se o dióxido de enxofre (SO_2) (MADIGAN et al., 2016).

O ciclo do enxofre é basicamente composto por quatro grupos de bactérias: os microrganismos assimiladores de enxofre, os dissimiladores de compostos contendo enxofre (decompositores), os redutores de sulfato e os oxidadores de enxofre (MEYER, 2017). Este é um processo natural que consiste em uma série de reações de transformações sequenciais, que convertem os átomos de enxofre em vários estados de oxidação (FIGURA 7) (LEAL, 2012).

Figura 7 – Ciclo do enxofre



Fonte: Adaptado pela autora, de Leal (2012).

Segundo Dias (2015), as conversões são principalmente realizadas por bactérias, podendo algumas espécies de *Archaea* metabolizar alguns compostos que contenham enxofre. De maneira geral, as bactérias oxidadoras de enxofre e sulfeto produzem o sulfato (SO_4^{2-}) e as bactérias redutoras de sulfato (BRS) utilizam o íon sulfato comoceptor de elétrons na respiração anaeróbia, produzindo o sulfeto de hidrogênio (H_2S) (LEAL, 2012).

Um dos principais gases que contêm enxofre volátil é o H_2S , o qual é produzido pela redução bacteriana do sulfato, de acordo com a seguinte reação química: $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$, ou então emitido por fontes geoquímicas (MADIGAN et al., 2016).

3 METODOLOGIA

A metodologia global do presente trabalho consiste em duas etapas que ocorreram de forma sequencial e complementar. Tendo em vista que o objetivo geral do trabalho é a redução da concentração de H_2S no biogás gerado pela empresa, a primeira etapa se baseou na implementação de um sistema de aeração no biodigestor da empresa, com foco na remoção preliminar deste componente. Como metodologia de polimento, a segunda etapa consistiu na elaboração de um sistema de biofiltração. De forma quantitativa, o biogás bruto apresentava histórico de valores acima de 8.000 ppm de H_2S antes do estudo ser iniciado, tendo sido atingida uma média de 1.000 ppm quando finalizada a etapa referente à injeção de ar. Sendo assim, para reduzir essa concentração até, no mínimo, o limite desejado de 200 ppm, se fez necessário o uso de um biofiltro.

3.1 Injeção de ar

3.1.1 Pré-avaliação

A primeira etapa referente à metodologia *in loco* baseou-se na injeção de ar no gasômetro a partir de um soprador acoplado a um filtro e conectado a um rotâmetro para viabilizar o controle da vazão de ar.

O processo já estabelecido na empresa inicia-se com o recebimento do efluente bruto, sendo que a vazão média de efluente gerado na empresa é de 353 m³/dia. Este efluente é destinado à primeira lagoa biológica, na qual se inicia o tratamento anaeróbio. Desta lagoa, o efluente passa para a lagoa principal, também anaeróbia, onde ocorre a produção de biogás em maior volume e com características mais interessantes, especialmente no que se refere à concentração de CH_4 . A saída dos gases destas duas lagoas é interligada (podendo ser isolada, se necessário) e, atualmente, encaminha o biogás para queima no *flare*. Após a passagem do

efluente pela segunda lagoa, este é encaminhado para o processo aeróbio. Na fase anaeróbia é removida a maior parcela de carga orgânica contida no efluente, enquanto o nitrogênio e fósforo são removidos pela fase aeróbia (aerado por ar difuso). Na sequência, o efluente é destinado aos decantadores secundários, a partir do qual o clarificado é encaminhado para um sistema de *wetland*, o qual possui como finalidade o polimento final do efluente antes de seu lançamento.

O intuito do presente trabalho interliga-se justamente com a etapa da atual queima do biogás gerado, tendo em vista que visa a redução das concentrações de H_2S para que seja possível sua utilização. O sistema de pré-avaliação é responsável pela aeração na lagoa anaeróbia. Esta lagoa possui dimensões aproximadas de 60 x 20 m, com profundidade de 5,5 m. Portanto, na Tabela 4 estão caracterizados os efluentes de entrada e saída da referida lagoa.

Tabela 4 – Caracterização dos efluentes de entrada e saída do biodigestor

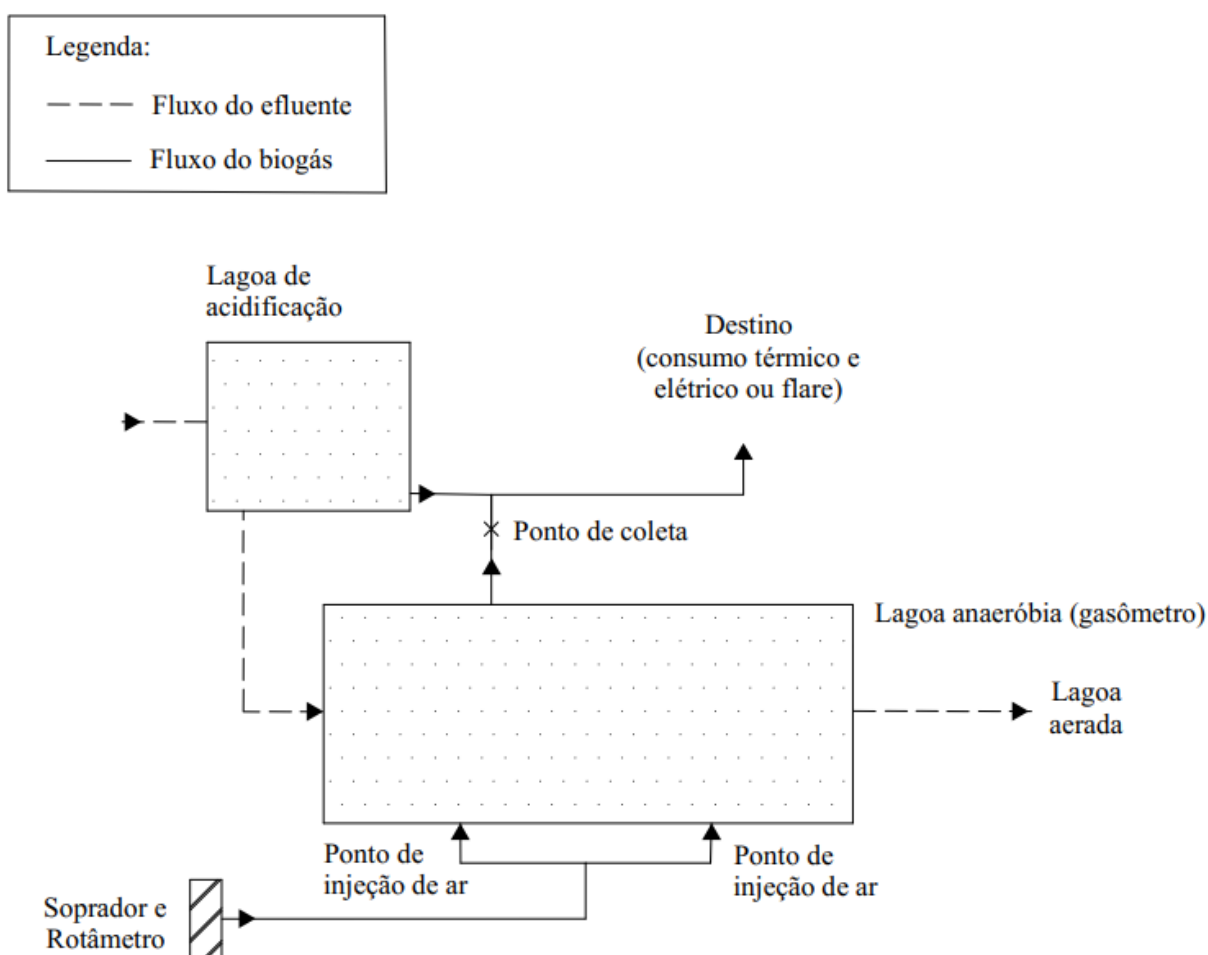
Parâmetros para o efluente de entrada	Resultado	Unidade
pH	7,84	-
Sólidos Totais (ST)	0,28	%
Sólidos Voláteis (ST)	82,47	%
Sólidos Fixos (SF)	17,53	%
Parâmetros para o efluente de saída	Resultado	Unidade
DBO ₅ (Demanda Bioquímica de Oxigênio)	331,2	mg/L
Ácidos orgânicos voláteis (acidez volátil)	228,0	mg/L
Alcalinidade total	1764,1	mg/L
DQO (Demanda Química de Oxigênio)	854,2	mg/L
Nitrogênio amoniacal (Amônia como NH ₃)	288,8	mg NH ₃ - N/L
Nitrogênio Kjeldahl	295,7	mg/L
Sulfetos	1,46	mg/L
Fósforo	10,07	mg/L
pH	7,23	-
Sólidos Totais (ST)	0,20	%
Sólidos Voláteis (ST)	56,29	%
Sólidos Fixos (SF)	43,71	%

Fonte: Da autora (2023).

Este monitoramento ocorre de forma semestral, nos meses de janeiro e julho, a partir de análises de parâmetros físico-químicos. Sendo que os dados apresentados na Tabela 4 se referem ao laudo de análise mais recente disponibilizado pela empresa. Destaca-se, no entanto, que a caracterização dos efluentes quanto aos seus sólidos foi realizada a partir de amostras coletadas para o presente estudo, não sendo provenientes dos laudos.

Em sentido prático, nesta lagoa anaeróbia foram posicionados dois pontos de conexão para a inserção de ar, conforme demonstrado na Figura 8. Destaca-se ainda que o ponto de coleta localizado na tubulação advinda da lagoa anaeróbia menor (lagoa de acidificação) foi utilizado somente para fins de conhecimento.

Figura 8 – Desenho esquemático do sistema com soprador



Fonte: Da autora (2023).

Para o cálculo da vazão de início (quando o soprador for instalado), foi utilizada a Equação 1 (MARTINEZ, 2019), a partir da qual foi obtida a vazão de 0,15 m³/h. Tal vazão foi alterada ao longo do tempo em função dos resultados obtidos pelas medições periódicas

referentes à composição do biogás na saída do biodigestor. Destaca-se, portanto, a necessidade de se ter conhecimento a respeito da vazão de biogás na lagoa, considerando que esta é a variável determinante para a quantidade de ar inserido no biodigestor.

$$Q_{ar\ inserido} (L/h) = Q_{biogás} (m^3/h) \times \text{Fração de ar inserido} \times 1000 \quad (1)$$

$$Q_{ar\ inserido} (L/h) = 15 (m^3/h) \times 0,01 \times 1000$$

$$Q_{ar\ inserido} = 150 L/h$$

$$Q_{ar\ inserido} = 0,15 m^3/h$$

Onde:

$Q_{ar\ inserido}$ = Vazão de ar que será injetado no biodigestor

$Q_{biogás}$ = Vazão de biogás gerado

Fração de ar inserido = Volume de ar que será injetado de acordo com intervalo de segurança

Com relação às coletas periódicas, estas foram realizadas semanalmente com o intuito de controle das possíveis alterações na composição do biogás, a fim de garantir uma segurança na vazão de ar que estava sendo injetada no biodigestor. Nestes momentos, foram coletadas três amostras em cada um dos dois pontos de interesse (lagoa anaeróbia e de acidificação) em *bags* metalizadas para posterior análise de cromatografia gasosa no equipamento Clarus 580 GC, do fabricante PerkinElmer, equipado com Detector Fotométrico de Chama (FPD) para identificação de H_2S e com Detector por Condutividade Térmica (TCD) para leitura de CH_4 , CO_2 , H_2 , O_2 e N_2 (FIGURA 9).

Figura 9 – Cromatógrafo gasoso



Fonte: Da autora (2023).

Destas amostras coletadas, foi selecionada uma amostra para ser validada, a qual possuía valores mais coerentes em relação a composição do biogás. Esta etapa teve duração de aproximadamente quatro meses (06/12/21 até 31/03/22), com coletas semanais.

3.1.2 Testes validados

Como uma avaliação a ser realizada na sequência, foi utilizado outro sistema de injeção de ar associado à análise de composição do biogás. Para isso, foi utilizado o laboratório móvel pertencente ao Centro de Pesquisa em Energias e Tecnologias Sustentáveis (CPETS), o qual é composto por equipamentos de vazão (Awiflow), qualidade (Awiflex) e dessulfurização (AwiDesulf) do biogás, do fabricante Awite. Este aparato instrumental é característico por sua mobilidade, podendo ser deslocado até o local de interesse para análise do biogás. Além disso, torna-se interessante pois permite a leitura automatizada da composição do biogás em intervalo de tempo pré-definido pelo operador.

Com relação ao equipamento de medidor de vazão, este será instalado na rede de gás e centralizado na parte interna da tubulação. A velocidade de fluxo pode variar de 0,3 a 15 m.s⁻¹. A análise da composição do biogás realiza a leitura da composição do biogás (CH₄, CO₂, CO, O₂, H₂ e H₂S) por meio de sensores individuais, de acordo com o descrito na Tabela 5.

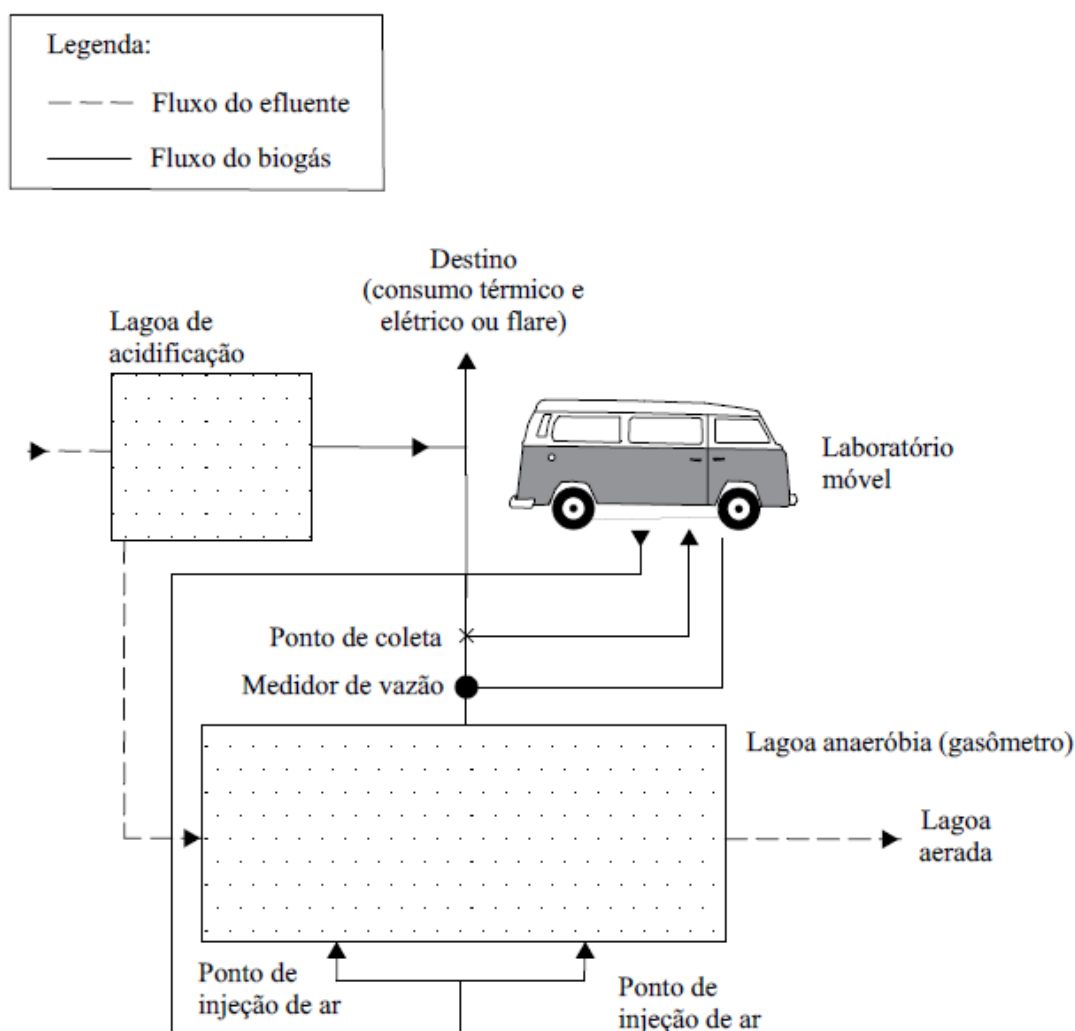
Tabela 5 – Parâmetros de avaliação e respectivos sensores do equipamento Awiflex

Sensor	Princípio de medição		Faixa de medição	Repetibilidade
Metano (CH ₄)	Sensor infravermelho de feixe duplo	Controlado termostaticamente, pressão compensada	0 - 100 Vol.-%	± 0,2%
Dióxido de carbono (CO ₂)	Sensor infravermelho de feixe duplo	Controlado termostaticamente, pressão compensada	0 - 100 Vol.-%	± 0,2%
Oxigênio (O ₂)	Eletroquímico	Pressão compensada	0 - 25 Vol.-%	± 0,1%
Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	Eletroquímico	Pressão compensada	0 - 5.000 ppm	± 1%
Hidrogênio (H ₂)	Eletroquímico	Pressão compensada	0 - 2.000 ppm	± 1%

Fonte: Awite (2023).

O processo de dessulfurização foi realizado a partir da regulação automática de injeção de ar através da combinação do controlador PI (proporcional e integral) com um controlador superior de lógica *fuzzy*. Dessa forma, o equipamento promove a dessulfurização biológica a partir do acionamento automático de injeção de ar de acordo com os valores atuais de análise do biogás. A margem de controle se mantém entre 0 - 1 % de O_2 , dependendo da concentração de H_2S medida (limiar de desativação de 2,4 % de O_2). Dessa forma, os equipamentos de qualidade e dessulfurização atuam de maneira conjunta no sentido de que a partir da leitura realizada pelo Awiflex, o AwiDesulf responde a partir da inserção de mais ar ou então da parada de injeção, a partir dos valores obtidos para as concentrações de O_2 e H_2S . Com relação à demanda de energia do processo, a potência necessária do soprador é de 0,37 kW. Em sentido prático, uma mangueira será instalada nos mesmos pontos do biodigestor utilizados no sistema de pré-avaliação (FIGURA 10).

Figura 10 – Desenho esquemático da vista superior do sistema



Fonte: Da autora (2023).

Esta etapa de testagem ocorreu de 26 de maio até 07 de julho de 2022, com medições da composição do biogás programadas para ocorrer a cada hora. No entanto, a coleta de dados limitou-se ao seguinte cronograma: 3 dias sem o soprador, os próximos 24 dias com ele ligado e, por fim, os últimos 5 com o soprador desligado, totalizando 32 dias de coleta. Além disso, a fim de expandir a análise da composição do biogás sem os efeitos do soprador, foram coletadas mais duas amostras na saída do biodigestor a partir de *bags* metalizadas para posterior análise de cromatografia gasosa.

Os dados coletados foram avaliados a partir da análise de Regressão Linear Múltipla. O intuito desta avaliação foi verificar a influência das variáveis independentes (concentração de CH₄, CO₂ e O₂; temperatura do biogás e vazão do biogás) sobre a variável dependente (concentração de H₂S).

Com exceção da variável de taxa de fluxo, todas as outras variáveis independentes foram significativas na construção do modelo. Além disso, foram organizados gráficos de correlação para visualizar as tendências das variáveis independentes em relação à variável de resultado. As análises foram realizadas no programa Past 4.03.

3.2 Protótipo de biofiltro

3.2.1 Montagem da coluna

Os testes foram realizados em escala piloto, nas dependências do Centro de Pesquisa em Energias e Tecnologias Sustentáveis (CPETS), localizado no Parque Científico e Tecnológico do Vale do Taquari (Tecnovates), na Universidade do Vale do Taquari (Univates).

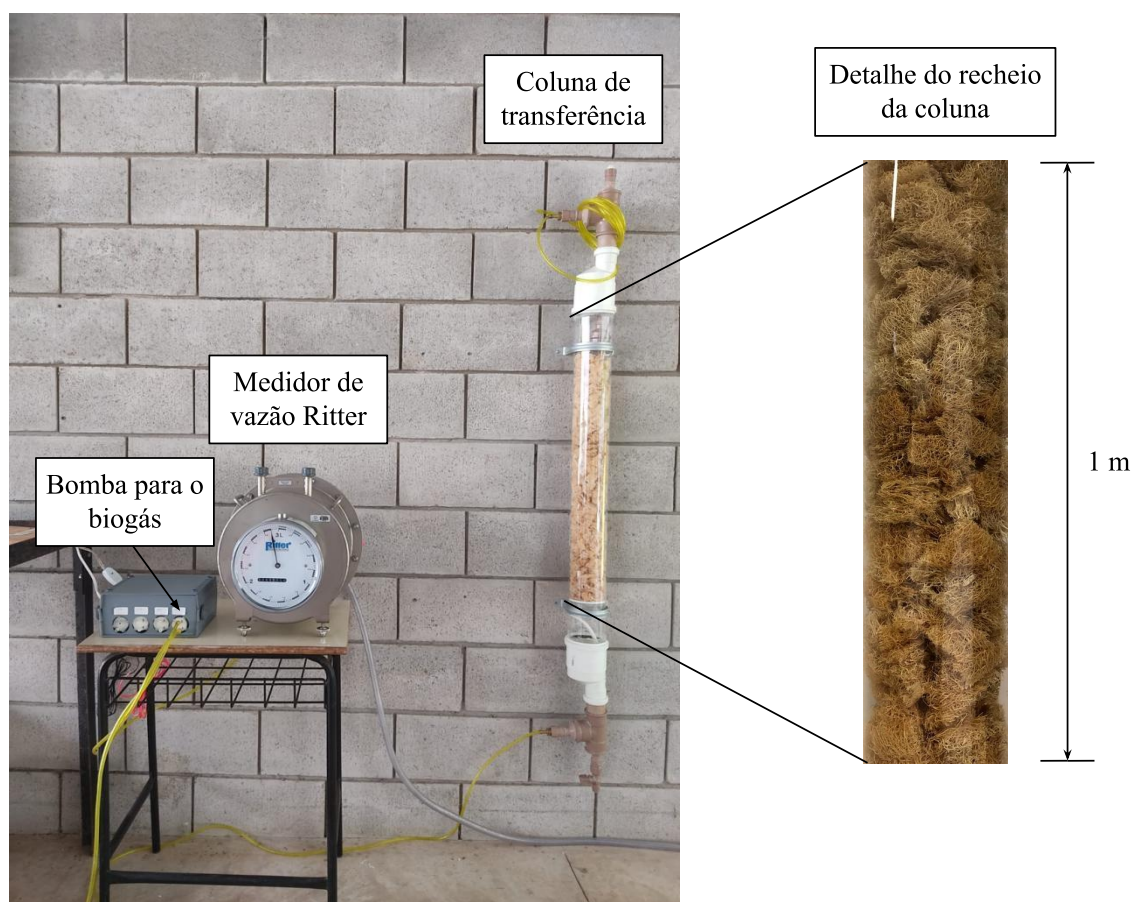
O sistema de biofiltração foi desenvolvido com o intuito de basear-se em uma coluna de transferência, preenchida com material suporte (FIGURA 11), sendo uma adaptação do sistema implementado por Becker et al. (2023). Sua montagem consistiu em uma coluna de acrílico preenchida com bucha vegetal, selecionada em função de suas características favoráveis ao seu uso como matriz filtrante, pois favorece a imobilização dos microrganismos (ARAÚJO, 2013). De acordo com o verificado por Alves (2005), deve-se levar em consideração fatores como a resistência mecânica, a porosidade do leito e o poder de retenção de água.

A coluna utilizada possui diâmetro externo de 10 cm, espessura de 2 mm e altura de 1 m, o que resulta em um volume total de 0,0072 m³. Em sua parte superior foram colocados os pontos de entrada do líquido e saída do biogás, enquanto na inferior, os pontos de saída de

líquido e entrada de biogás. Para propiciar a passagem do biogás foi utilizada bomba do tipo Mini Bomba R385, com tensão de funcionamento entre 6 a 12 V e vazão nominal máxima de 3 L/min (ELECTRONICSCOMP, 2022), funcionando de forma ininterrupta enquanto o sistema estava ligado. No caso do líquido, sua passagem se deu de forma manual diariamente, sendo que o efluente de passagem utilizado serviu como fonte de nutrientes, o que está de acordo com o recomendado por Pirolli et al. (2016), visto que os autores propõem que a solução nutritiva para o biofiltro pode ser obtida utilizando o efluente diluído oriundo do biodigestor anaeróbio, objetivando principalmente a redução de custos associados aos nutrientes necessários para o biofiltro.

O biogás utilizado no período de pré-testes foi originado em um biodigestor HomeBiogas 2.0, enquanto que, para os testes validados, o biogás foi produzido em um reator de aço inox de 2 m³ e armazenado em um gasômetro de 20 m³. O medidor de volume de biogás utilizado será da marca Ritter de 3 L, modelo TG3/1.

Figura 11 – Sistema de biofiltração desenvolvido



Fonte: Da autora (2023).

A esponja vegetal foi adquirida no comércio local e cortada em cubos de aproximadamente 2 cm de aresta antes de ser inserida na coluna, a fim de preenchê-la de forma uniforme e aumentar sua área de contato. A coluna foi preenchida até a marca de 66 cm, resultando em um volume de 0,0048 m³ e equivalente a 89 gramas de bucha vegetal. Destaca-se que esta porção inserida como meio suporte se manteve até o encerramento dos testes.

O sistema de biofiltro foi avaliado em dois momentos, sendo o primeiro deles referente a uma etapa de pré-testes e a segunda referente aos testes validados. Para ambos os períodos a avaliação da composição do biogás foi realizada através do equipamento descrito na Seção 3.1.2.

3.2.2 Pré-testes

O período de pré-testes estendeu-se desde a montagem da coluna até o início dos testes validados, com duração de 7,5 meses (12/09/22 até 26/04/23). Neste período, o arranjo experimental foi definido e ajustado conforme resultados obtidos acerca da composição do biogás.

A inoculação nesta etapa se deu a partir da inserção de digestato, sendo este caracterizado como o material remanescente após o processo de digestão anaeróbia decorrida no HomeBiogas. A escolha deste material se deu em função da facilidade de acesso, visto que o biodigestor se localizava próximo ao local dos testes. O efluente ficou na coluna por 114 horas, tendo apresentado pH de 8,52 e sólidos conforme os seguintes valores: 0,34 % de sólidos totais (ST), 58,80 % de sólidos voláteis (SV) e 41,20 % de sólidos fixos (SF).

Os testes foram iniciados para avaliar a estanqueidade do sistema, primeiramente utilizando a coluna cheia de digestato, e posteriormente foi definido que a partir de então seriam utilizados apenas 2 litros. Esta alteração no volume se deu com o intuito de implementar um selo hidráulico para reduzir a possibilidade de entrada de ar no sistema. Além disso, este foi definido como o volume mínimo necessário para cobrir o ponto de inserção de biogás, de forma que a bucha não ficasse submersa.

A produção de biogás no HomeBiogas foi garantida a partir de sua alimentação, tendo esta sido essencialmente baseada em resíduos orgânicos domésticos inicialmente, e posteriormente alterada para dejetos suíno, dejetos de aves poedeiras e efluente da entrada do biodigestor, sendo estes dois últimos oriundos da empresa em questão. Os materiais utilizados

para esta finalidade foram selecionados com o intuito de gerar biogás com maior concentração de H_2S .

As análises da composição do biogás ocorreram sem uma metodologia definida até a sua consolidação. Os procedimentos metodológicos basearam-se na avaliação do biogás bruto gerado no HomeBiogas, seguida de cinco leituras do biogás de saída do sistema de purificação. A primeira avaliação ocorreu 15 minutos após iniciar a passagem de biogás pela coluna, enquanto a partir da segunda, as leituras foram realizadas 1 hora após a anterior.

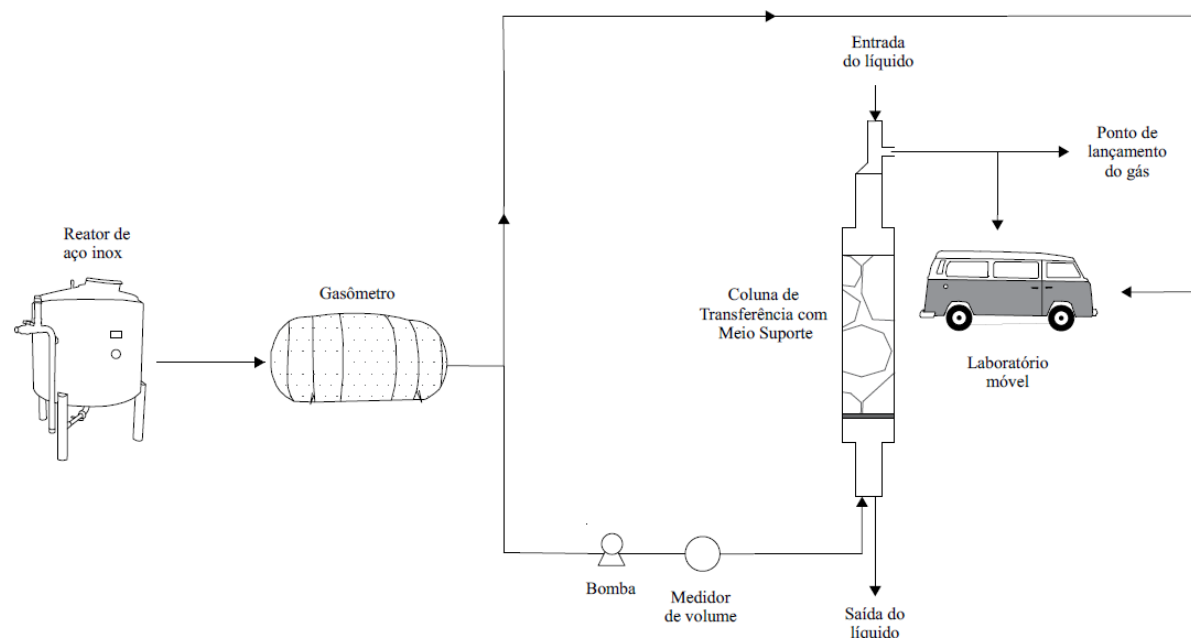
Para a segunda inoculação desta etapa de pré-testes foi utilizado o efluente de saída da lagoa anaeróbia (biodigestor) da empresa a fim de promover a ambientação dos microrganismos, tendo em vista que este passou a ser o efluente de circulação a partir deste momento. A coluna foi inoculada com cerca de 7 litros de efluente por 89 horas e 30 minutos.

3.2.3 Testes validados

Os testes validados ocorreram ao longo de 147 horas (entre 27/04/23 e 03/05/23), com avaliações da composição do biogás a cada hora, de forma automatizada. O dispositivo responsável pela avaliação da composição do biogás ficou diretamente conectado à saída de biogás da coluna de transferência em um de seus pontos de medição e ao gasômetro onde o gás de entrada estava armazenado. Dessa forma, foi avaliada a composição do biogás de entrada e saída do sistema de biofiltração, ambos tendo sua origem no reator de aço inox 2 m³ e armazenados no gasômetro de 20 m³. A produção de biogás no reator de aço inox se deu a partir de sua alimentação com vinhaça de soja, baseado em sua característica de gerar um biogás com elevadas concentrações de H_2S .

Para a aferição da quantidade de biogás utilizado ao longo dos testes, foi colocado o medidor de gás tipo tambor de 3L da marca Ritter após a bomba de biogás e antes da coluna. O arranjo experimental também contou com uma saída de biogás para a atmosfera como ponto de lançamento do biogás de saída da coluna, o que se fez necessário para os momentos onde este biogás não estava sendo direcionado para o laboratório móvel (FIGURA 12).

Figura 12 – Croqui do arranjo experimental do sistema de biofiltração



Fonte: Da autora (2023).

No decorrer dos testes validados, foi realizado diariamente o controle do pH do efluente de saída da coluna, o qual foi trocado quando atingiu pH inferior a 6,00. O efluente foi passado na coluna uma vez por dia, com exceção do último dia avaliado.

3.2.4 Finalização do experimento

O experimento foi encerrado quando não havia mais biogás disponível para utilização. Ao fim dos sete dias de avaliação (onde somaram-se as 147 horas de sistema em funcionamento), o pH final foi medido e o volume total de biogás utilizado foi verificado. A coluna de transferência foi aberta a fim de retirar o recheio e selecionar amostras para análises referentes à bucha vegetal e ao efluente utilizado ao longo do experimento, sendo a primeira destinada à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o segundo à análise de Enxofre Total.

No que refere-se à bucha, foram selecionadas três amostras: (1) material antes dos testes; (2) material posterior aos testes, sendo referente à uma seção mais avermelhada e (3) material posterior aos testes, referente à seção mais esbranquiçada (FIGURA 13). O intuito foi a avaliação das características do material antes e após o período de testes, sendo que ao finalizar o experimento foi perceptível que havia uma parte do recheio com cor avermelhada e outra esbranquiçada. De forma que julgou-se necessário a avaliação destas duas amostras

finais. Quanto ao efluente, foram selecionadas duas amostras para análise de enxofre: (1) efluente anterior aos testes e (2) efluente final após a finalização do experimento.

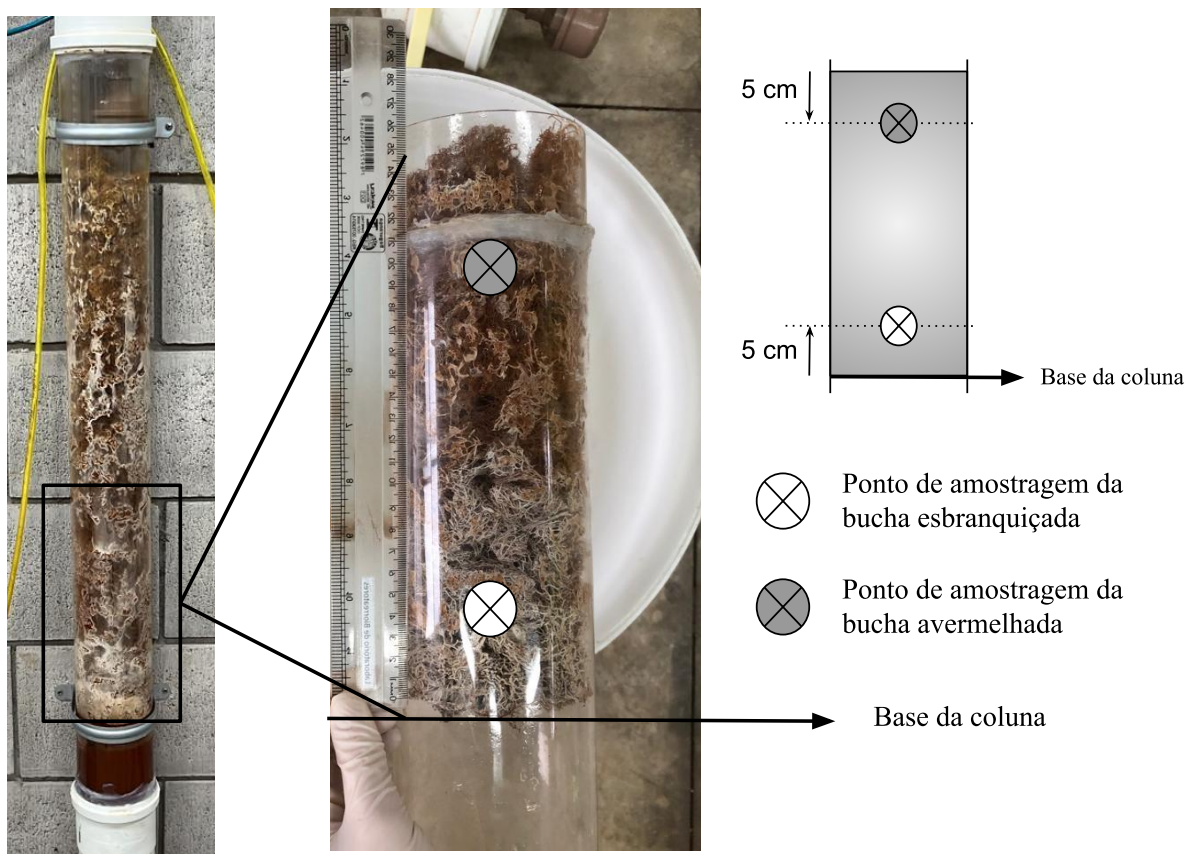
Figura 13 – Amostras do recheio da coluna para análise no MEV sendo (a) bucha vegetal *in natura*, (b) bucha avermelhada coletada a 25 cm da base e (c) bucha esbranquiçada coletada a 5 cm da base da coluna



Fonte: Da autora (2023).

A amostragem da bucha após os testes se deu da seguinte forma: com a coluna aberta foi retirada aproximadamente dois terços da amostra contida no seu interior, restando apenas a seção inferior da altura anteriormente preenchida. Foi selecionada uma amostra da bucha esbranquiçada e uma da bucha avermelhada, sendo destinadas à análise de MEV (FIGURA 14).

Figura 14 – Amostragem final da bucha vegetal



Fonte: Da autora (2023).

Após a coleta das amostras de efluente e bucha vegetal, estas foram encaminhadas para as análises de enxofre e MEV, respectivamente.

3.2.5 Análise de Enxofre Total

A metodologia aplicada na análise de enxofre nos efluentes de entrada e saída do sistema de biofiltração foi PE-100 / EPA 3015A - EPA 200.7:2001, executada pelo Unianálises no período de 05/05/23 a 19/05/23. Ambos os métodos são da *United States Environmental Protection Agency* (EPA), sendo o primeiro deles intitulado de “Digestão ácida assistida por micro-ondas de amostras e extratos aquosos”, o qual foi utilizado para a preparação das amostras. O segundo método refere-se à análise em si e intitula-se “Elementos-traço em água, sólidos e biossólidos por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado”. O método aplicado possui limite de quantificação de 0,1 mg/L.

3.2.6 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise utilizada para a avaliação da superfície da bucha vegetal foi realizada por um setor interno da Univates, o Centro Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos – CTPPA. Nesta análise foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura, da marca Carl Zeiss EVO-LS10, acoplado a Espectroscopia por energia dispersiva, utilizada para avaliação elementar da superfície de uma amostra (opcional). Para tal, três amostragens foram feitas no encerramento do experimento, sendo elas:

1. Amostra 1: bucha vegetal *in natura*;
2. Amostra 2: bucha final da seção mais avermelhada, coletada a 25 cm da base;
3. Amostra 3: bucha final da seção mais esbranquiçada, coletada a 5 cm da base.

De posse destas três amostras, foi realizada a sua preparação para análise, a qual consistiu na sua secagem. Para isso, utilizou-se uma Estufa Microprocessada para Esterilização e Secagem, da marca SP Labor, do modelo SP-400. A fim de garantir que as amostras não possuíam mais umidade, elas foram inicialmente pesadas e, na sequência, colocadas em estufa por 24h a 40 °C. Após esta primeira etapa de secagem, as três amostras foram mantidas em dessecador até serem novamente pesadas e dispostas em estufa por mais 8h. Quando foram retiradas, o peso verificado mostrou ter atingido a estabilidade, visto que era o mesmo aferido antes das 8h em estufa. Para a análise do MEV, o laboratório responsável reduziu a amostra conforme necessário para sua utilização (em torno de 1 cm³). Destaca-se que o resultado final refere-se a enxofre apenas, podendo ser resultante de todas as formas de enxofre presentes na sua amostra, elementar ou ligado a outras moléculas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do presente trabalho estão apresentados a seguir, sendo divididos conforme as duas etapas da metodologia proposta: a implementação de um sistema de aeração no biodigestor da empresa seguida de um polimento a partir da elaboração de um sistema de biofiltração. Para ambas as fases foi necessário a realização de uma pré-avaliação a fim de garantir que o sistema estaria adequado para os testes validados na sequência. Destaca-se, portanto, que o foco principal está nos resultados obtidos na etapa validada de ambos os sistemas.

4.1 Injeção de ar

O efluente de entrada corresponde ao efluente proveniente do reator onde ocorre o processo de acidogênese, o segundo estágio da digestão anaeróbia. Esse efluente apresenta uma baixa concentração de sólidos totais (0,28%) e uma alta concentração de sólidos voláteis (82,47%), o que indica que possui uma boa capacidade de degradação. Ao analisar o efluente de saída da lagoa anaeróbia, observa-se uma redução nas concentrações de ambos os sólidos: 0,17% de SST e 56,66% de SSV. Devido ao tempo de retenção prolongado do efluente, ocorre uma degradação mais eficiente, o que possibilita a geração de biogás com altas concentrações de CH₄.

O efluente bruto da empresa possui uma relação DQO/DBO de 2,43, indicando que é facilmente degradável e adequado para tratamento por processos biológicos. Essa relação é considerada abaixo do limite de 2,5, conforme mencionado por Braga et al. (2012), o que confirma sua boa biodegradabilidade. Além disso, o tempo de retenção calculado para o efluente é de 18,7 dias. O tempo de retenção do biogás no gasômetro foi calculado como sendo de 10 dias. Esse período representa o tempo necessário para a permanência do biogás

no biodigestor e, conseqüentemente, para a completa substituição do volume gasoso no gasômetro.

A partir das análises da composição do biogás de saída do biodigestor, foi verificada a influência do sistema de microaeração durante duas etapas: a de pré-avaliação e a dos testes validados.

4.1.1 Pré-avaliação

Na pré-avaliação foram obtidos resultados preliminares sobre a influência de um sistema de aeração no gasômetro a partir do sistema apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Sistema de aeração implementado na etapa de pré-avaliação (a) soprador e rotâmetro, (b) detalhe do rotâmetro e (c) ponto de injeção de ar no gasômetro

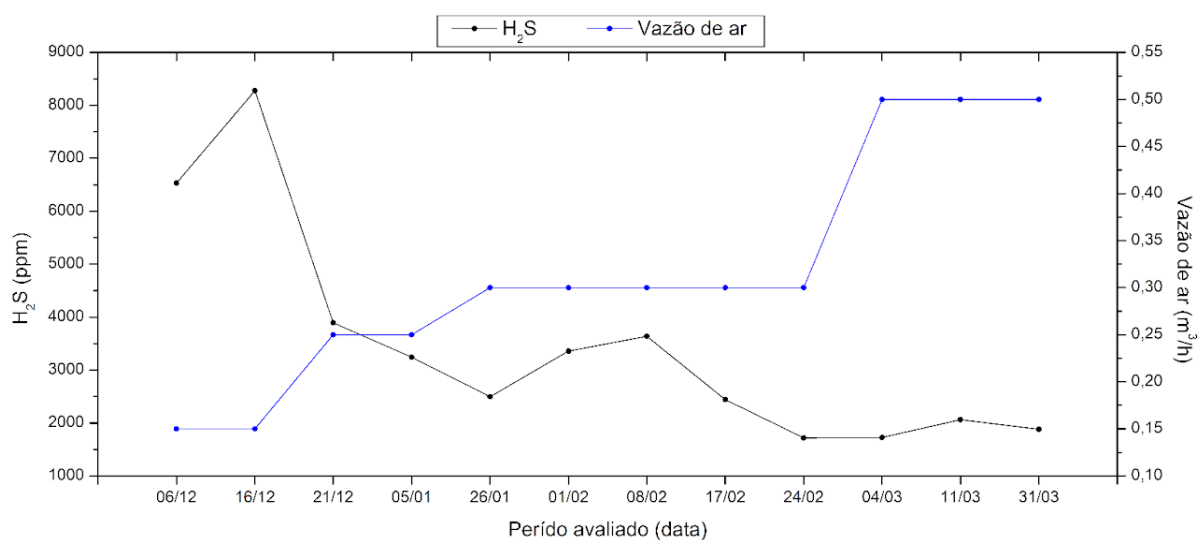




Fonte: Da autora (2023).

Observando a Figura 16 ficou perceptível a relação inversa entre a vazão de ar inserido e a concentração de H_2S verificada na saída da lagoa anaeróbia. A concentração máxima de H_2S verificada neste período foi de 8.277,34 ppm no segundo dia avaliado, enquanto a mínima foi 1.719,04 ppm no 9º dia. Estes valores resultaram em uma eficiência de remoção de 79,23%.

Figura 16 – Relação entre vazão de ar inserido e concentração de H_2S

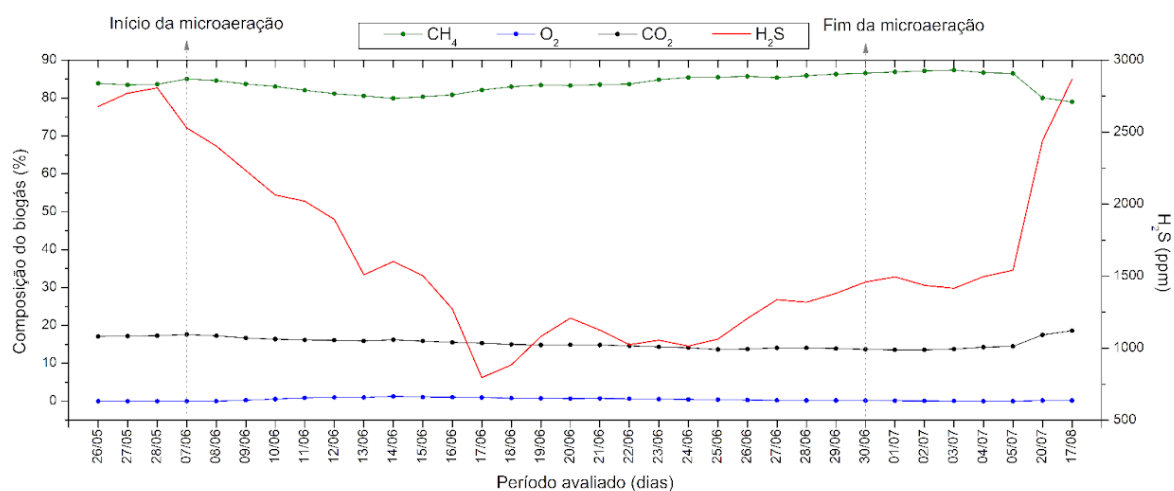


Fonte: Da autora (2023).

4.1.2 Testes validados

No que diz respeito aos testes validados, foi realizada uma avaliação da composição do biogás que sai do gasômetro ao longo de um período de tempo mais longo e de forma automatizada. Portanto, a partir da Figura 17 é possível observar a influência da microaeração nas concentrações dos seguintes parâmetros: CH₄, CO₂, O₂ e H₂S.

Figura 17 – Variação da composição do biogás ao longo do período



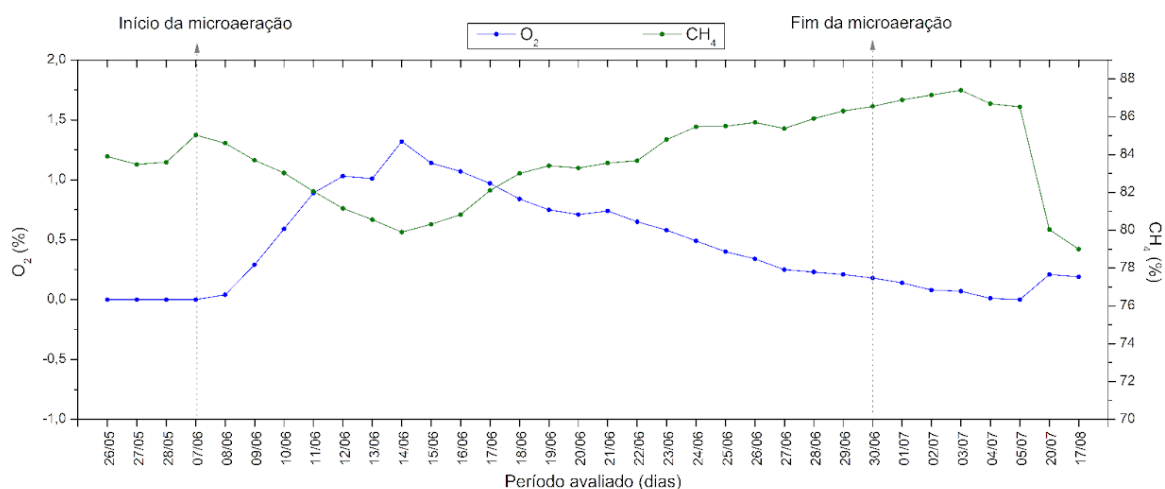
Fonte: Da autora (2023).

Quando observados os componentes do biogás de forma individualizada, percebe-se que o CH₄ se manteve entre 79,00 e 87,40%, com média de $83,84 \pm 2,34\%$. Huertas et al. (2020) verificaram que existe uma tendência de redução nas concentrações de metano quando ocorre a microaeração devido a presença de N₂ (FIGURA 18). No entanto, quando os níveis de oxigênio verificados no biogás de saída do sistema são inferiores a 3%, como é o caso do presente estudo, a variação do CH₄ de antes e após o sistema de injeção de ar não é considerada significativa.

Mendonça, Otenio e Paula (2021) inferem que a não ocorrência da etapa de acidificação no reator proporciona estabilidade à metanogênese. Assim, a existência de uma lagoa de acidificação anterior à lagoa anaeróbia onde foi implementado o sistema de aeração contribui para que o biogás gerado nesta segunda lagoa apresente maiores concentrações de metano. Além disso, os sistemas que apresentam separação física dos estágios relacionados à acidificação e à metanogênese proporcionam a otimização dos processos separadamente em relação à produção de H₂ e CH₄, de modo que garante maior estabilização do processo quando comparado a sistemas de estágio único para a produção de metano. Esse conceito baseia-se no fato de que a produção desses diferentes gases ocorre principalmente em diferentes faixas de

pH e com diferentes tempos de retenção hidráulica (SÁ; CAMMAROTA; FERREIRA-LEITÃO, 2014).

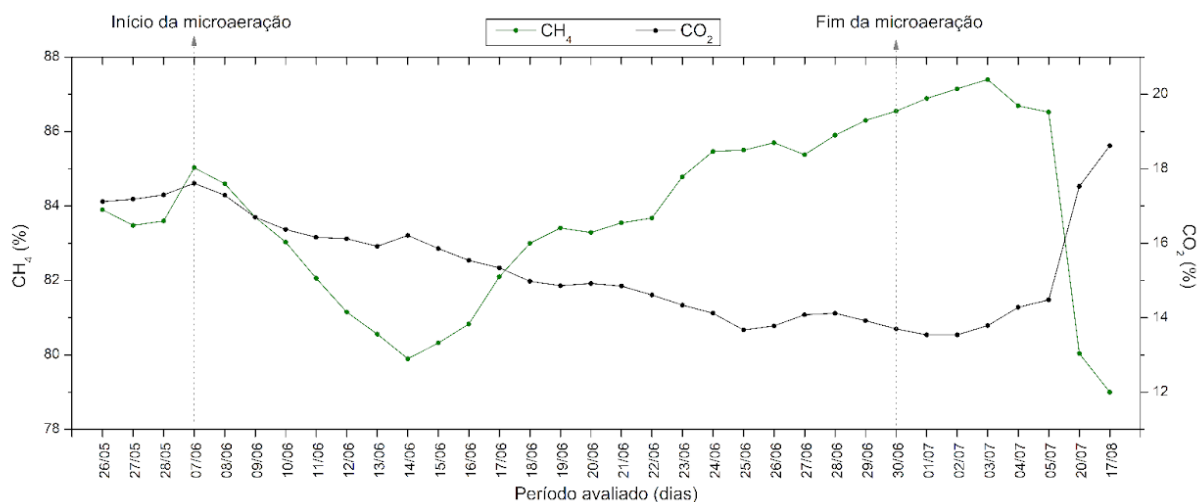
Figura 18 – Relação entre as concentrações de O_2 e CH_4 presentes no biogás



Fonte: Da autora (2023).

No que se refere às concentrações de O_2 presente no biogás de saída da lagoa, sua média foi de $0,45 \pm 0,40\%$, dentro do limite previsto para a composição normal do biogás (GHOULI; SARI; HARMAND, 2015). Durante todo o período avaliado, a média de CO_2 foi de $15,37 \pm 1,44\%$, com um valor máximo de $18,62\%$ no dia 34 e um valor mínimo de $13,54\%$ no dia 28, sendo este o primeiro dia após a remoção do sistema de aeração. Ao analisar a Figura 19, foi observado que as variáveis CO_2 e CH_4 apresentaram um comportamento inverso.

Figura 19 – Relação entre as concentrações de CH_4 e CO_2 presentes no biogás



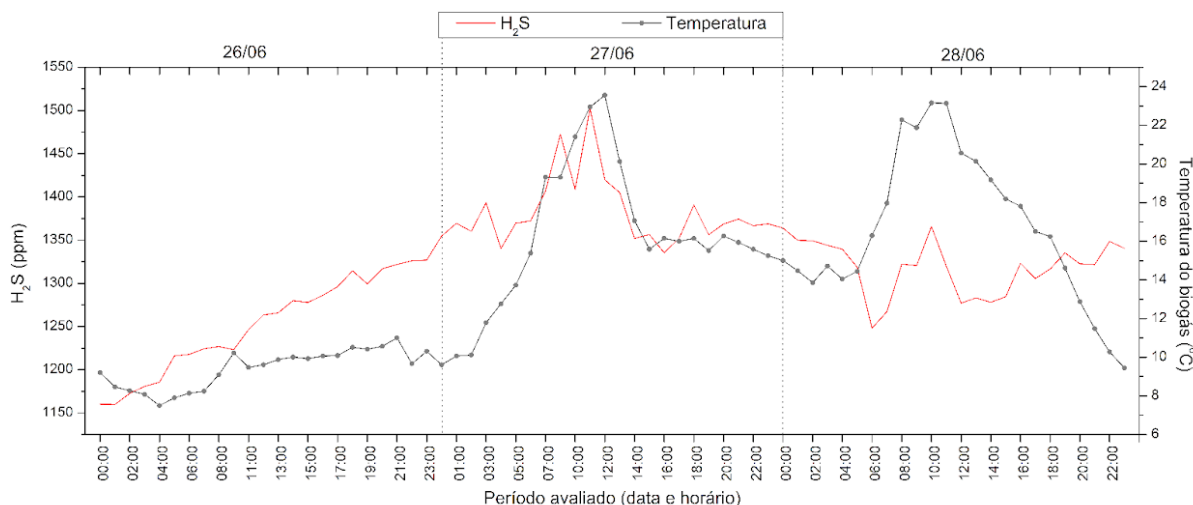
Fonte: Da autora (2023).

Com relação às concentrações de H_2S verificadas ao longo do período avaliado, foi obtida uma média de $1.645,46 \pm 609,63$ ppm. A partir dos valores extremos obtidos no período anterior ao sistema de aeração e no período de injeção de ar, verificou-se a remoção de 71,63% deste gás, considerando que na primeira medição verificou-se concentração de 2.677,78 ppm de H_2S . No entanto, a partir do tempo estimado necessário para a troca integral do biogás dentro do biodigestor, obteve-se um intervalo de 10 dias, o que implica no período avaliado com o soprador. Portanto, avaliando a média do período de dez dias de duração que se inicia no décimo dia de injeção de ar no gasômetro, com relação ao período anterior (referente a ausência do soprador), verificou-se uma diminuição de 61,23% na concentração de H_2S . Em relação a ambos os cenários apresentados, constatou-se um aumento na concentração deste gás após a retirada do sistema de aeração, atingindo 2.866,42 ppm na última medição realizada. A tendência de decréscimo seguida de incremento expressa a influência direta da aeração no biodigestor na qualidade do biogás.

Díaz et al. (2011) obtiveram eficiências superiores a 98% na redução de H_2S ao implementar um sistema de microaeração, Jeníček et al. (2017) alcançaram valores entre 74% e 99%, Krayzelova et al. (2014) verificaram uma remoção média de 73% em um reator *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB). Destaca-se que apesar do presente sistema de injeção de ar ter apresentado resposta positiva, foi verificada uma limitação na eficiência dessa técnica. Acredita-se que este fato se deve principalmente ao baixo teor de sólidos no efluente, visto que a presença destes em maior concentração poderia desempenhar papel similar ao de um meio suporte, favorecendo o processo de remoção do H_2S . Choudhury et al. (2019) relataram que a micro-aeração por si só pode não ser suficiente para alcançar uma dessulfurização completa.

Com o objetivo de facilitar a compreensão da relação entre a temperatura do biogás (consequência da temperatura do ambiente) e a concentração de H_2S na amostragem, foi realizado um recorte no qual foram observadas variações consideráveis de temperatura. Essa relação é apresentada na Figura 20.

Figura 20 – Recorte da relação entre a concentração de H₂S e a temperatura do biogás



Fonte: Da autora (2023).

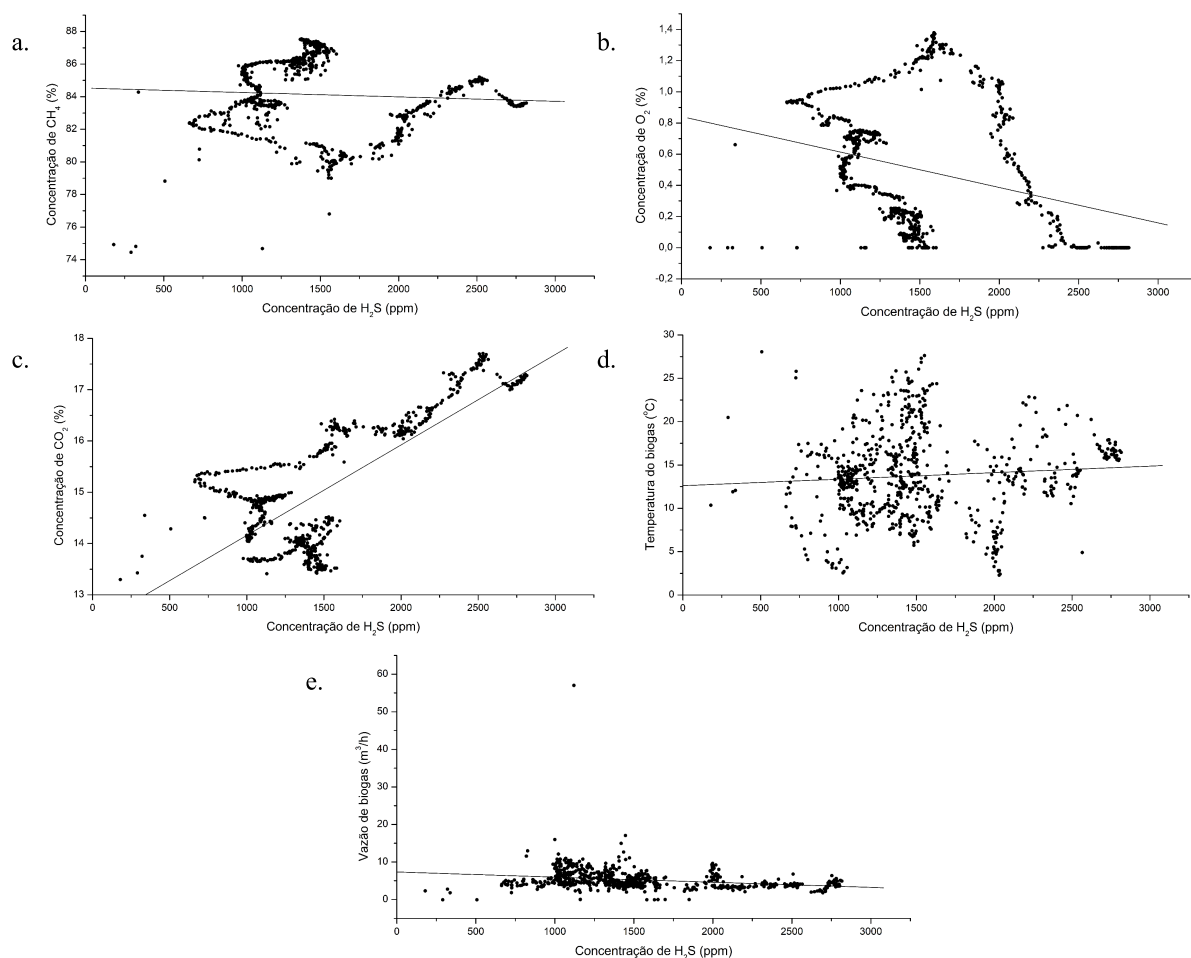
Durante um período de três dias (26 a 28 de junho), observou-se um aumento na concentração de H₂S, que coincidiu com o aumento da temperatura. Esse aumento foi particularmente evidente nas medições realizadas próximo ao meio-dia dos dias 27/06 e 28/06, quando a temperatura atingiu valores mais altos, atingindo 23,6 °C (ao meio-dia) e 23,2 °C (às 10:00), respectivamente. Nessas mesmas medições, foram registradas concentrações de H₂S de 1.419,76 ppm e 1.365,85 ppm, respectivamente. Observa-se que o segundo pico de H₂S foi menos pronunciado em comparação ao primeiro pico, o que pode ser explicado pelo fato de que a concentração do gás havia caído significativamente algumas horas antes (28/06 às 6:00, com 1.248,06 ppm). Essa queda brusca pode ter resultado em um aumento mais sutil registrado quatro horas depois.

No estudo conduzido por Choudhury et al. (2019), foi observada uma redução significativa na concentração de H₂S, que foi atribuída à queda de temperatura no digestor não aquecido durante aquele período. Essa observação foi baseada na comparação das temperaturas externas entre o verão e o inverno.

Com relação à análise estatística, o Modelo de Regressão Múltipla mostrou-se significativo ($F = 637,83$; $p < 0,0001$; $R^2 = 81,17\%$). Quando foram utilizados os dados horários, as variáveis dependentes (CH₄, O₂, CO₂, temperatura do biogás e taxa de fluxo do biogás) explicaram 81,17% do comportamento da variável dependente (H₂S). Os coeficientes de correlação foram significativos para O₂ ($p < 0,0001$), CO₂ ($p < 0,0001$), temperatura ($p = 0,0292$) e taxa de fluxo ($p < 0,0001$) e não significativos para CH₄.

Foi realizada uma avaliação da relação entre a concentração de H_2S no biogás e outros constituintes, além do fluxo e temperatura. Através das linhas de tendência linear, pode-se observar que a concentração de CH_4 , O_2 e o fluxo do biogás estão inversamente relacionados ao H_2S , enquanto a concentração de dióxido de carbono e a temperatura do biogás estão diretamente relacionadas à variável dependente (FIGURA 21).

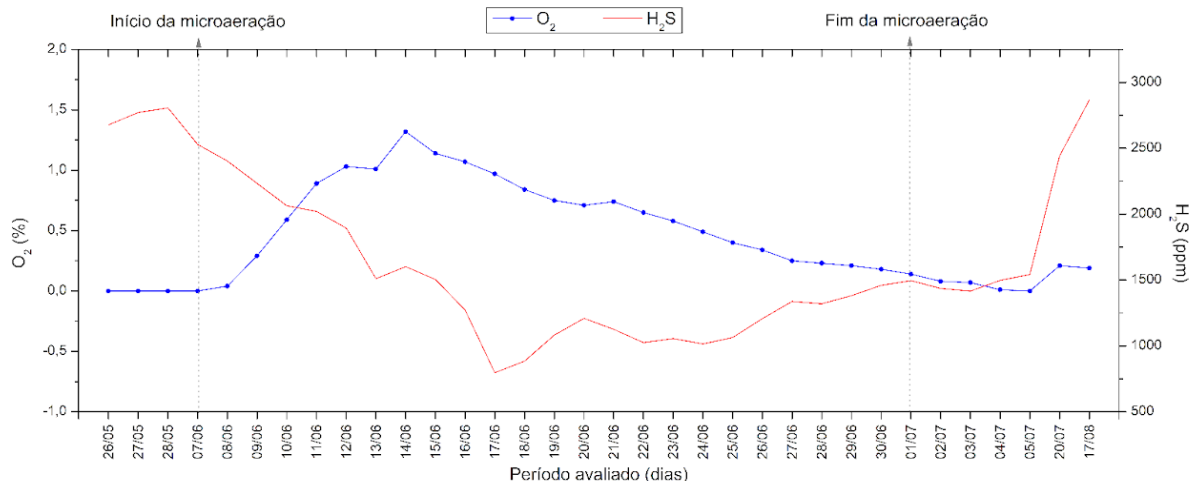
Figura 21 – Variação na concentração de H_2S em função das variáveis (a) CH_4 , (b) O_2 , (c) CO_2 , (d) temperatura do biogás e (e) vazão de biogás



Fonte: Da autora (2023).

Através da análise estatística, foi possível confirmar a relação inversa entre a concentração de H_2S e O_2 no biogás que sai do gasômetro. Isso confirma a premissa da técnica de microaeração, pois à medida que a concentração de O_2 aumenta (devido à injeção de ar no biodigestor), a concentração de H_2S é reduzida (FIGURA 22).

Figura 22 – Relação entre as concentrações de O₂ e H₂S no biogás



Fonte: Da autora (2023).

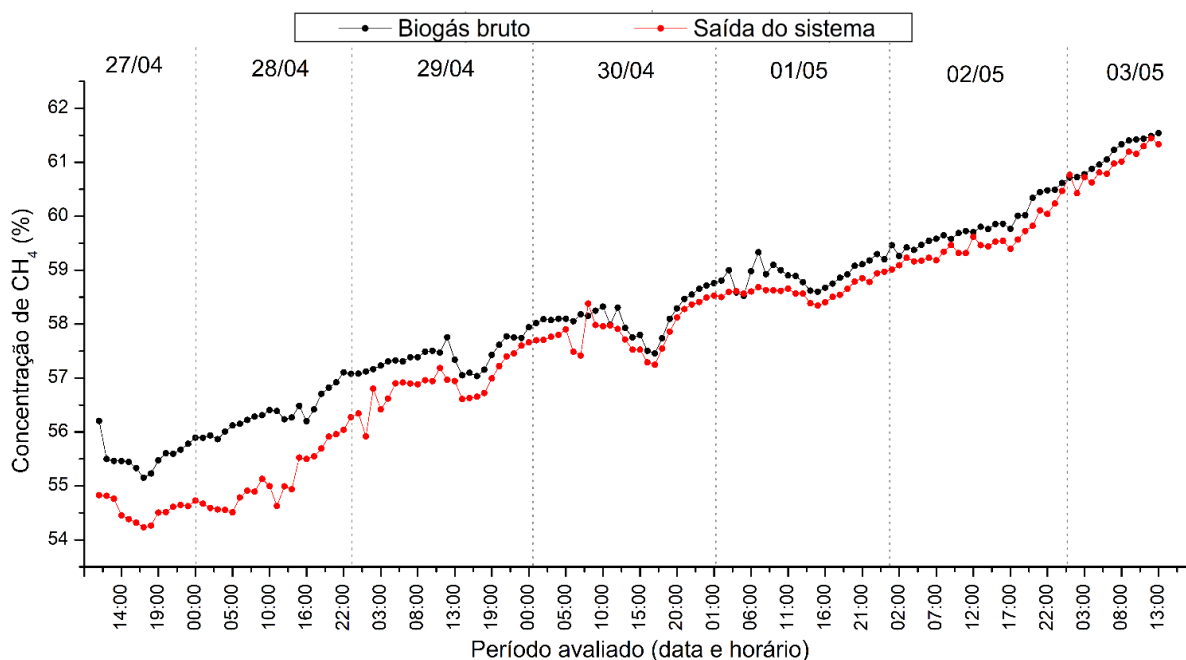
Considerando que, quando o soprador está ligado, 50 m³/h (833,3 L/min) de ar são injetados no biodigestor, verificou-se que, a partir da data de início da aeração, ocorreu um aumento considerável na concentração de oxigênio no biogás, que atingiu o valor máximo diário de 1,32% no 8º dia de injeção de ar. Não foram observados efeitos de diluição, pois foi injetada somente uma pequena quantidade de ar em relação ao volume de ar total do biodigestor.

4.2 Protótipo de biofiltro

Com relação aos resultados obtidos, primeiramente foi avaliada a composição do biogás ao longo dos sete dias, tanto o bruto quanto o de saída do sistema. De maneira geral, o biogás bruto apresentou uma composição sem grandes variações ao longo do tempo.

No período de avaliação foi perceptível que as concentrações de CH₄ se mantiveram praticamente constantes, apresentando apenas tendências de crescimento (FIGURA 23). No que se refere aos valores de entrada, estes variaram entre 55,15 e 61,54% (média de 58,16 ± 1,65%), enquanto a saída apresentou valor máximo de 61,44% e mínimo de 54,23% (média de 57,65 ± 1,95%).

Figura 23 –Variação da concentração de CH₄ do biogás de entrada e saída do sistema

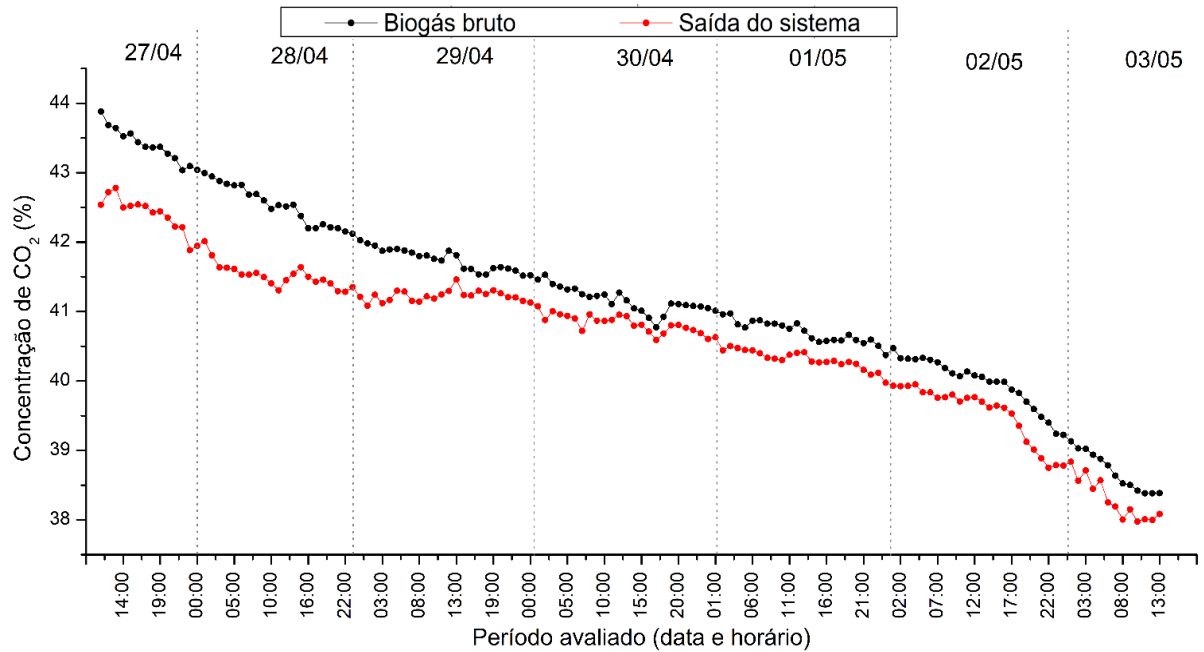


Fonte: Da autora (2023).

Araújo (2013) verificou queda de 9,5% na concentração de metano quando avaliou o biogás de entrada e de saída do seu sistema de biofiltração, enquanto no presente trabalho percebe-se redução de 0,9%. No entanto, a autora justifica este resultado como sendo consequência da diluição deste composto em função do ar inserido no sistema. O biofiltro desenvolvido neste trabalho não contou com a aeração intencional de ar como processo metodológico, no entanto, ela ocorreu como resultado da abertura diária da coluna no momento da recirculação manual do efluente. Ainda assim, a redução média da concentração de CH₄ provocada pelo sistema não foi elevada, visto que os valores de entrada e saída se mantiveram próximos ao longo de todo o período de avaliação.

O CO₂, assim como o metano, não apresentou variação muito significativa, apresentando apenas uma tendência de decrescimento, conforme demonstrado na Figura 24. No biogás bruto foram verificados valores entre 38,38 e 43,88% (média de $41,20 \pm 1,31\%$), enquanto no de saída do biofiltro a máxima concentração foi de 42,78% e a mínima de 37,98% (média de $40,61 \pm 1,13\%$).

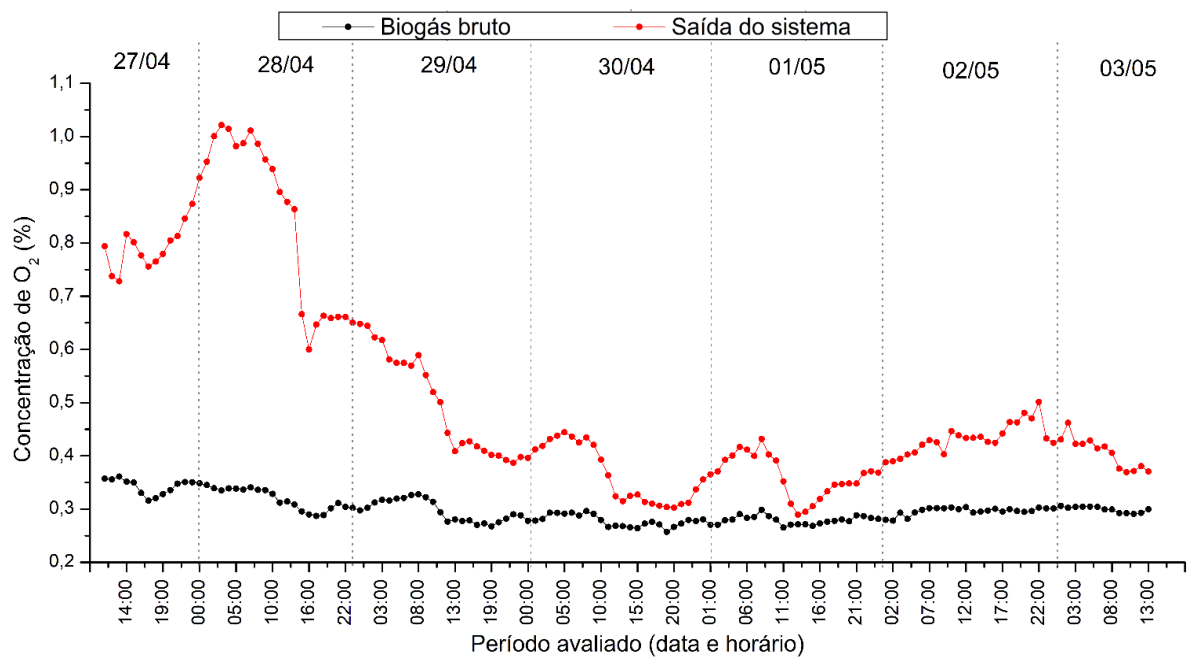
Figura 24 – Variação da concentração de CO₂ do biogás de entrada e saída do sistema



Fonte: Da autora (2023).

Ao contrário do CH₄ e CO₂, as concentrações de O₂ verificadas na saída do sistema apresentaram tendência divergente das concentrações no biogás de entrada (FIGURA 25).

Figura 25 – Variação da concentração de O₂ do biogás de entrada e saída do sistema



Fonte: Da autora (2023).

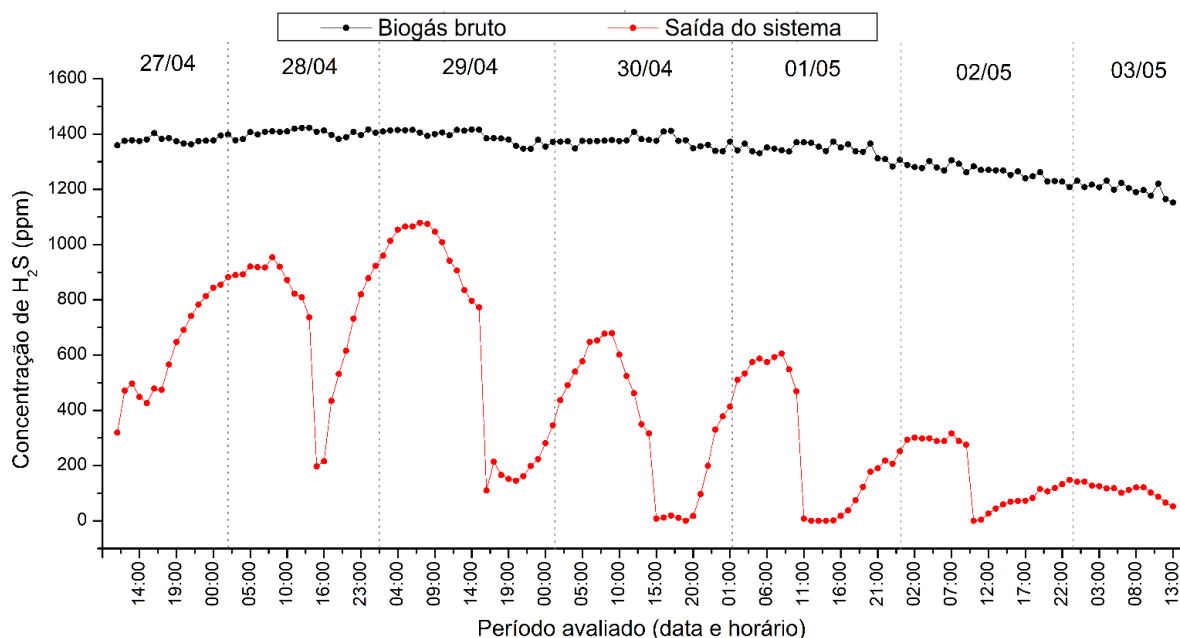
Para o biogás bruto foram obtidos valores entre 0,26 a 0,36%, com média equivalente a $0,30 \pm 0,02\%$, o que demonstra que o biogás bruto já possuía uma quantidade de oxigênio em sua composição, coerente com o limite estipulado em literatura para a composição média do biogás (GHOUALI; SARI; HARMAND, 2015). Já o biogás de saída apresentou concentrações entre 0,29% e 1,02% (média de $0,52 \pm 0,20\%$), demonstrando que houve uma parcela de ar atmosférico inserida no sistema, possivelmente em função da abertura do sistema para a passagem do líquido, no entanto esta não foi considerada significativa, visto que seguiu dentro dos limites estabelecidos para este parâmetro.

O H_2S apresentou comportamento mais variável ao longo do período analisado no que se refere ao biogás de saída do sistema, manifestando oscilações ao longo do tempo com curvas bastante delimitadas, demonstrando aumento e diminuição da concentração ao longo do dia. No entanto, algumas similaridades foram verificadas: todos os dias iniciaram com a concentração próxima de seu máximo diário, seguida de decréscimo e posterior aumento quando o dia chegava próximo ao fim. De maneira geral ficou perceptível a tendência de redução deste contaminante.

A Figura 26 demonstra claramente que, com o passar dos dias, o pico de H_2S era menos acentuado em comparação com o anterior, especialmente após a troca do efluente no dia 29/04. A troca do efluente ocorreu de forma integral e uma única vez, no momento em que o líquido foi retirado da coluna para ter seu pH medido e ser, posteriormente, ser novamente passado na coluna. Neste dia, o pH do efluente de saída foi considerado ácido ($< 6,00$) e por este motivo foi trocado. Nos demais dias do experimento, foi verificado que o pH se manteve acima deste limite pré-estabelecido, não necessitando a troca e permitindo a recirculação do mesmo efluente retirado.

A concentração de H_2S de entrada variou entre 1.151,99 e 1.422,62 ppm, com média de $1.342,57 \pm 67,66$ ppm, sendo perceptível uma leve tendência de decréscimo a partir do dia 01/05. Com relação às concentrações de saída, a máxima foi de 1.078,42 ppm e a mínima de 0 ppm, com média de $421,81 \pm 331,03$ ppm.

Figura 26 – Variação da concentração de H₂S do biogás de entrada e saída do sistema



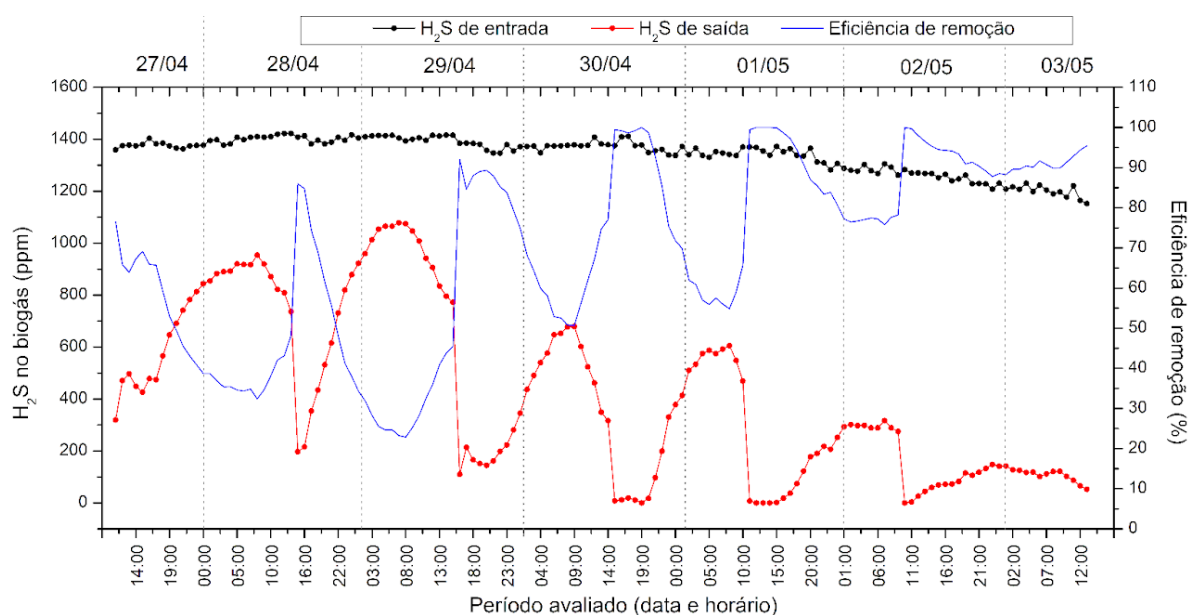
Fonte: Da autora (2023).

A eficiência do sistema está representada na Figura 27. Foi perceptível a tendência de aumento da eficiência do sistema com o passar dos dias do experimento, não tendo sido atingida a saturação do biofiltro. A eficiência máxima foi de 100%, tendo ocorrido pela primeira vez no dia 30/04 (19:00), e tendo se repetido no dia 01/05 em duas medições consecutivas (13:00 e 14:00). O último registro de máxima eficiência foi no dia 02/05 (10:00). A eficiência mínima foi de 22,89%, registrada em 29/04 (08:00). Neste dia, na medição anterior à troca do efluente, a eficiência registrada foi de 45,43%, enquanto a primeira após a troca foi de 92,07%. Quando avaliado o período anterior à substituição do efluente e o período após, verificou-se eficiência média equivalente a $45,47 \pm 16,63\%$ e $82,45 \pm 14,68\%$, respectivamente. A eficiência média global do experimento foi de $69,44 \pm 23,44\%$, similar à eficiência máxima verificada por Araújo (2013) em estudo realizado com o mesmo meio suporte. Contudo, a partir dos dados experimentais providos pela referida autora, estimou-se que a média da eficiência obtida foi de aproximadamente 36%, considerando que a concentração média de entrada de H₂S era de 10.000 ppm, bastante superior em relação à trabalhada no presente estudo.

Becker et al. (2023) verificaram que o sistema de biofiltração utilizando chips de coco como meio suporte e efluente da biodigestão como fonte de nutrientes apresentou eficiência de remoção entre 26,10% e 75,80%. Destaca-se que em vista da reduzida quantidade de trabalhos realizados utilizando a bucha vegetal como recheio de sistema de biofiltração para o

biogás, avalia-se também a eficiência de remoção obtida a partir de outros materiais aplicados para esta finalidade. Becker et al. (2023) usou fibra de coco e obteve eficiência média de 43,08% e máxima de 75,80%. Charnnok et al. (2013) utilizaram a mistura de fibra de coco e anéis de plástico e atingiram eficiência de 97,3%.

Figura 27 – Eficiência de remoção de H_2S a partir da biofiltração

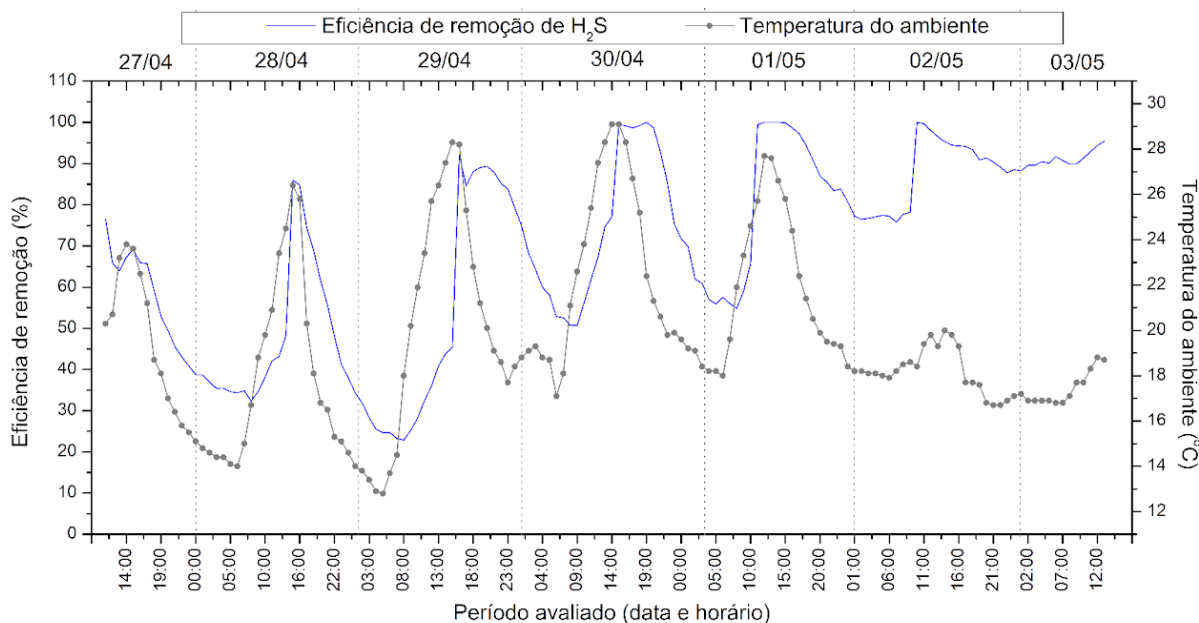


Fonte: Da autora (2023).

Além da avaliação isolada da eficiência do sistema, esta ainda foi comparada com a temperatura do ambiente registrada no momento das medições. A partir da Figura 28 foi possível observar com clareza a relação entre as variáveis, considerando que ambas apresentaram comportamento bastante similar ao longo do período avaliado. Dessa forma, infere-se que o aumento da temperatura possui influência direta na eficiência de remoção do H_2S , relação também verificada por Naegele et al. (2013). Além disso, as flutuações nas temperaturas verificadas durante o dia e a noite ficaram bastante evidentes.

Destaca-se que na etapa anterior, referente à injeção de ar na lagoa anaeróbia, foi percebido um comportamento divergente do observado no sistema de biofiltração, visto que ficou evidente a relação direta entre a temperatura (neste caso do biogás) e a concentração de H_2S presente no biogás. Entretanto, ambos resultados possuem embasamento em referencial teórico, os quais relatam ter observado a mesma relação entre as duas variáveis.

Figura 28 – Relação entre a eficiência de remoção de H₂S e a temperatura do ambiente



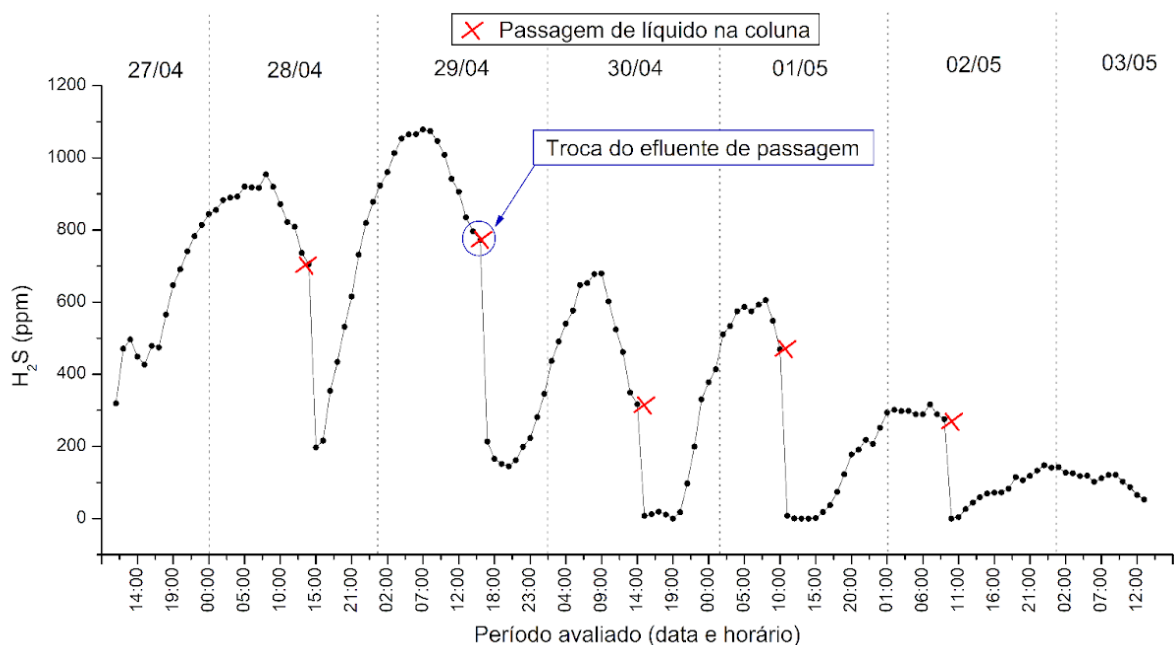
Fonte: Da autora (2023).

Foi observado que, nos últimos dois dias do experimento, as temperaturas se mantiveram mais baixas em comparação ao início do período. No entanto, esse comportamento não limitou a eficiência do sistema, uma vez que ela permaneceu elevada durante esses dias. Portanto, pode-se inferir que, nessa fase de teste, o biofilme já estava bem consolidado, o que significa que a queda de temperatura não foi suficiente para afetar o desempenho do sistema.

Ao longo dos testes ficou bastante evidente a influência da passagem do efluente pela coluna na concentração de H₂S do biogás de saída (FIGURA 29). A partir do segundo dia, a passagem do líquido passou a ser seguida de um significativo decréscimo da concentração do composto avaliado. Essa redução brusca foi sempre seguida de um aumento gradual, no entanto, destaque-se que, especialmente no último dia em que o líquido foi passado (02/05), este aumento passou a ser menos acentuado.

Em função deste comportamento, optou-se por não recircular o líquido no último dia de experimento, a fim de se observar qual seria a resposta do sistema. Percebeu-se, portanto, que as concentrações se mantiveram reduzidas mesmo sem este procedimento. No último dia verificou-se uma eficiência média de $90,90 \pm 2,09\%$, com média de $109,62 \pm 26,07$ ppm de H₂S.

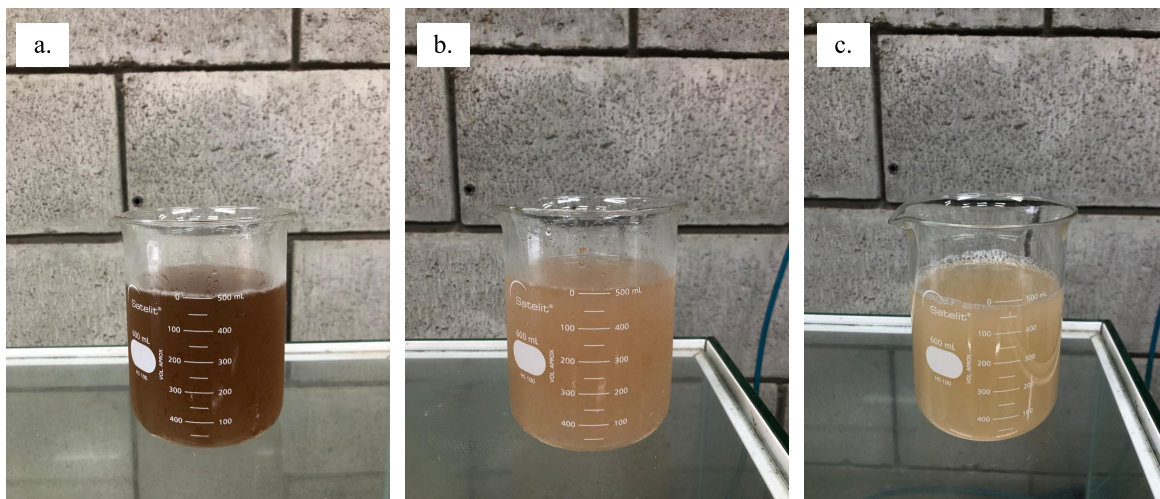
Figura 29 – Demarcação de quando houve passagem do efluente na coluna e sua troca



Fonte: Da autora (2023).

A partir desta metodologia de passagem de efluente diariamente pela coluna de transferência, ficou perceptível a alteração macroscópica das características deste efluente ao longo do tempo (FIGURA 30), o qual adquiriu coloração mais clara com o passar dos dias.

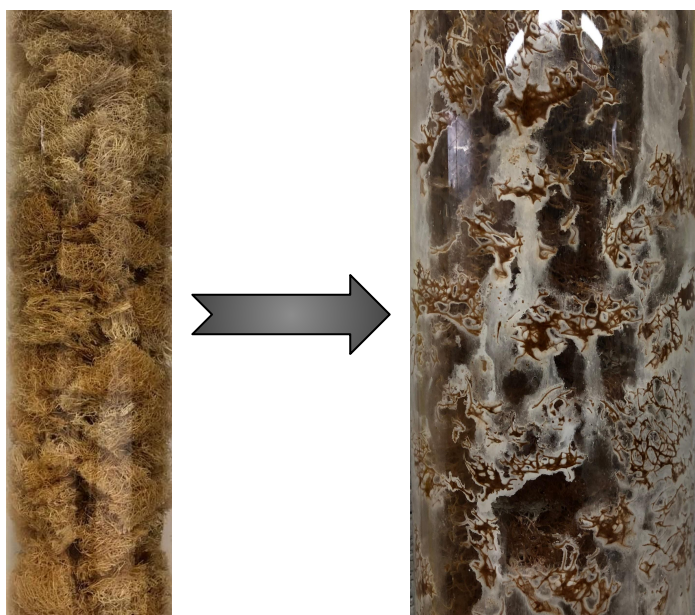
Figura 30 – Efluente utilizado para passagem na coluna de transferência sendo (a) efluente de entrada na coluna (inicial), (b) efluente de saída da coluna retirado no segundo dia e (c) efluente de saída da coluna (final)



Fonte: Da autora (2023).

As características macroscópicas da bucha vegetal também foram notadamente alteradas ao longo do período de avaliação. Foi perceptível que, ao longo dos sete dias avaliados, houve um esbranquiçamento acelerado do material suporte provavelmente associado a grande quantidade de biogás que passou pelo sistema (FIGURA 31).

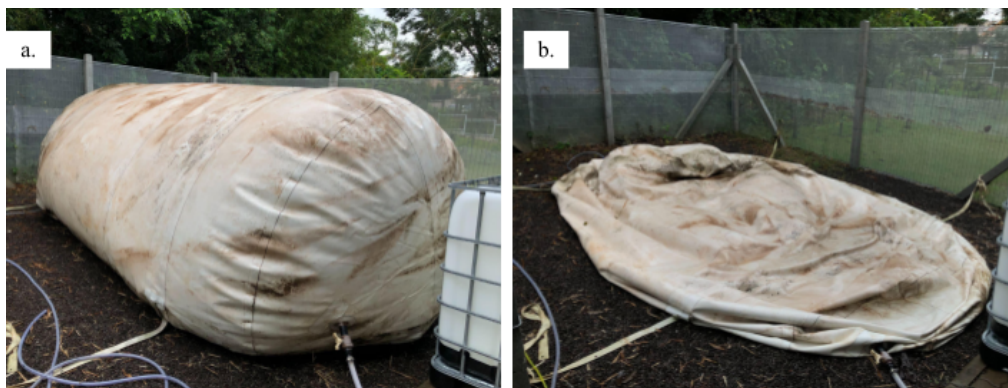
Figura 31 – Comparativo entre as características macroscópicas da coluna antes e após o experimento



Fonte: Da autora (2023).

O consumo total de biogás foi de 13.345 L, o qual se deu durante 8.842 minutos de testes, resultando em uma vazão de biogás média de 1,5 L/min. Este volume que foi passado pelo sistema foi visivelmente perceptível a partir do esvaziamento do gasômetro utilizado nos testes (FIGURA 32).

Figura 32 – Comparativo entre o gasômetro (a) antes e (b) após o experimento



Fonte: Da autora (2023).

De maneira geral, o sistema de biofiltro demonstrou-se promissor tendo em vista que houve significativa redução nas concentrações de H_2S quando comparado o biogás de entrada com o de saída da coluna.

4.2.1 Análise de Enxofre Total

A amostra referente ao efluente de entrada do sistema de biofiltração apresentou em sua composição 19,7 mg/L de enxofre, enquanto a amostra de saída final do sistema demonstrou uma concentração significativamente superior, de 632,2 mg/L. Dessa forma, este aumento representa acréscimo de 3.209% na concentração de enxofre, ocasionado pelo processo de biofiltração, visto que este baseia-se na transformação do H_2S presente no biogás em enxofre (molécula livre ou ligada a outras). Neste caso, a análise comprovou que parte deste produto foi arrastado pelo efluente.

Destaca-se ainda que não foi realizada a avaliação do enxofre no efluente de saída que foi trocado em um momento durante os testes, de forma que o valor verificado no efluente final não deve representar toda a quantidade deste composto retido no líquido durante o processo.

4.2.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir dos resultados obtidos do MEV, foi possível comprovar que houve deposição bastante expressiva de enxofre na superfície do meio suporte utilizado na coluna de transferência, tendo em vista que na amostra da bucha inicial foi verificada a presença de apenas dois elementos (Si e Cl), enquanto nas amostras da bucha final detectou-se a presença de outros compostos (Na, S e Zn), sendo que o enxofre foi o que destacou-se pela maior quantidade. Destaca-se que a presença do cloro, especialmente na bucha vegetal *in natura*, é uma possível decorrência do tratamento realizado para inibição de fungos, realizado antes deste material ser disponibilizado no comércio. Na Tabela 6 estão apresentados os pesos referentes a cada elemento identificado, totalizando 100% da superfície da amostra avaliada.

A bucha final avermelhada apresentou em sua composição 81,04% de enxofre, enquanto a final esbranquiçada demonstrou valor ainda superior, sendo este equivalente a 99,09%. Tal variação é possivelmente explicada pelo fato de que a segunda amostra foi coletada mais próximo da base da coluna, onde é provável que tenha ocorrido uma deposição

de material mais expressiva. Dessa forma, a análise do MEV corrobora com a premissa esperada do processo de dessulfurização do biogás, visto que demonstrou a transformação do H₂S em enxofre depositado no meio suporte.

Tabela 6 – Elementos detectados na superfície da bucha vegetal

Elemento	Amostra 1: Bucha vegetal <i>in natura</i>	Amostra 2: Bucha final avermelhada coletada a 25 cm da base da coluna	Amostra 3: Bucha final esbranquiçada coletada a 5 cm da base da coluna
	Peso (%)		
Silício (Si)	18,66	1,80	N.D.
Cloro (Cl)	81,34	2,28	0,38
Sódio (Na)	N.D.	2,88	0,19
Enxofre (S)	N.D.	81,04	99,09
Zinco (Zn)	N.D.	12,00	0,34
Total	100,00	100,00	100,00

*N.D.: Não Detectado.

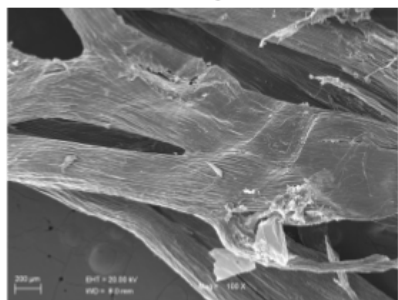
Fonte: Da autora (2023).

Além dos resultados quantitativos, também foram obtidas imagens desta avaliação da composição das três amostras de bucha vegetal, conforme demonstrado na Figura 33. A primeira imagem de cada amostra possui aumento de 100 X, enquanto a segunda de 500 X e a terceira de 1.000 X. Nas imagens também é apresentada a escala, a energia em kV utilizada para avaliação das amostras (EHT) e a distância que a amostra está do canhão de elétrons (WD) referente a cada avaliação.

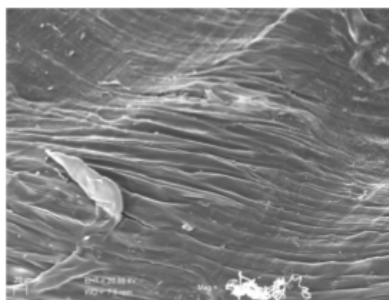
Analisando as imagens, pode-se observar que a bucha vegetal é composta por fibras entrelaçadas que formam um emaranhado de filamentos, apresentando ramificações ao longo de toda a sua extensão (QUERIDO, 2018). No entanto, este perfil é visualizado especialmente na amostra de bucha *in natura*, pois quando é avaliada a amostra de bucha vegetal esbranquiçada, coletada mais próximo da base da coluna, verifica-se que sua estrutura está significativamente degradada, em função de não ser mais possível visualizar suas fibras de forma definida. Sendo assim, é provável que este resultado seja decorrência da fácil degradabilidade do material.

Figura 33 – Imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para as amostras de bucha vegetal

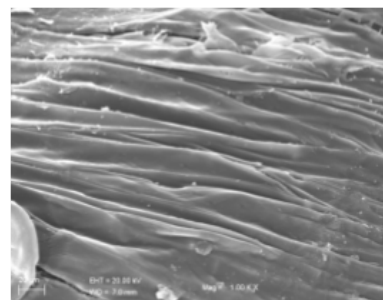
Amostra 1: bucha vegetal *in natura*



Escala: 200 μ m ETH = 20,00 kV
Mag = 100 X WD = 8,0 mm

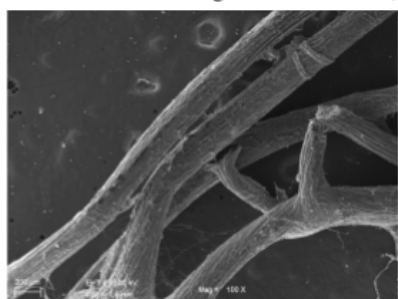


Escala: 20 μ m ETH = 20,00 kV
Mag = 500 X WD = 7,5 mm

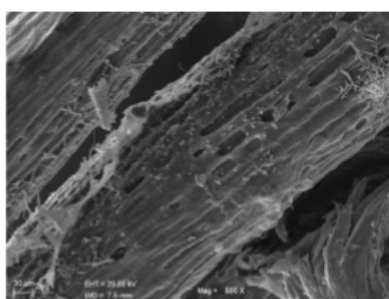


Escala: 20 μ m ETH = 20,00 kV
Mag = 1.000 X WD = 7,0 mm

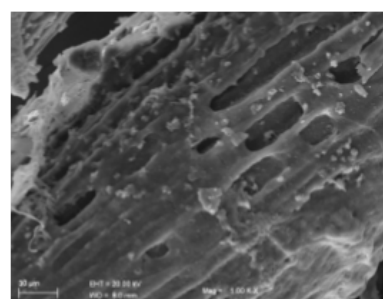
Amostra 2: bucha vegetal avermelhada, coletada a 25 cm da base da coluna



Escala: 200 μ m ETH = 20,00 kV
Mag = 100 X WD = 7,5 mm

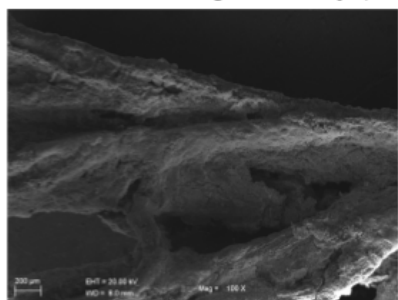


Escala: 30 μ m ETH = 20,00 kV
Mag = 500 X WD = 7,5 mm

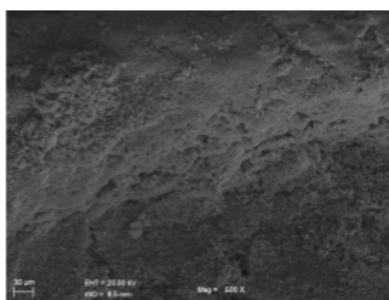


Escala: 30 μ m ETH = 20,00 kV
Mag = 1.000 X WD = 8,0 mm

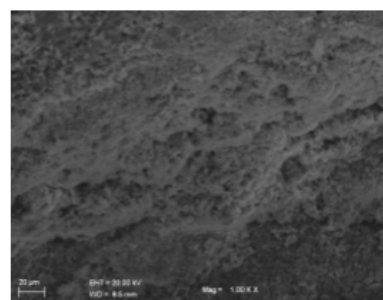
Amostra 3: bucha vegetal esbranquiçada, coletada a 5 cm da base da coluna



Escala: 200 μ m ETH = 20,00 kV
Mag = 100 X WD = 8,0 mm



Escala: 30 μ m ETH = 20,00 kV
Mag = 500 X WD = 8,5 mm



Escala: 20 μ m ETH = 20,00 kV
Mag = 1.000 X WD = 8,5 mm

Fonte: Da autora (2023).

Com o objetivo de discutir os resultados obtidos para as análises de enxofre (no efluente e na bucha vegetal), recapitula-se a descrição feita anteriormente em relação às mudanças na coloração de ambas as amostras ao longo do período de avaliação.

Quando comparada a coloração da coluna no início dos testes validados e no final do experimento, é perceptível a alteração de marrom escuro para um marrom mais claro com pontos esbranquiçados. Este comportamento foi também verificado por Araújo (2013), a qual

compara sua percepção com outros autores que também observaram o surgimento de zonas esbranquiçadas e amareladas em seus respectivos sistemas.

Nesse sentido, algumas hipóteses são levantadas como sendo causa para este efeito: o acúmulo de sulfatos, o excesso de biomassa no meio suporte e ineficiente quantia de oxigênio no sistema, a qual propicia uma oxidação incompleta do H_2S , formando enxofre elementar. Este último seria responsável pela coloração amarelada da coluna. No entanto, assim como a Araújo (2013), no presente estudo também não foram verificadas zonas amareladas de tamanho significativo, sendo predominante seu esbranquiçamento. Contudo, a coloração amarelada foi verificada pela autora no percolado retirado do sistema, principalmente nos últimos dias do experimento. Conforme a Figura 30, percebe-se que o ocorrido neste trabalho foi similar, sendo que o líquido passou de marrom avermelhado para um amarelado claro no final dos testes. Portanto, a partir das observações visuais e das análises de enxofre tanto do efluente quanto do recheio da coluna, comprovou-se que houve oxidação do H_2S presente no biogás de passagem no sistema.

À vista disso, acredita-se que a concentração de 99,09% de enxofre verificada na amostra de bucha vegetal final retirada da parte inferior da coluna deva-se à atividade microbiana ter sido favorecida no sistema. Nesse sentido, o fato de ter sido perceptível o aumento da eficiência ao longo do período de avaliação justifica-se pela capacidade do biofiltro ter aumentado com o passar dos dias. É provável que este aumento tenha ocorrido devido ao maior desenvolvimento do biofilme microbiano na superfície do meio suporte, de forma que, à medida que os microrganismos foram se crescendo e ocupando maior área superficial, o biofilme apresentou melhora em seu desempenho na redução da concentração de H_2S .

Consequentemente, conforme descrito na Seção 2.7.2.4.1, é provável que estes resultados avaliados de forma qualitativa e quantitativa sejam consequência da ação de bactérias oxidantes de enxofre presentes no meio. No entanto, considerando a ausência de uma análise capaz de identificar os microrganismos presentes no meio até o presente momento, não existe a possibilidade de afirmação acerca dos agentes oxidantes de forma mais específica.

4.2.3 Escalonamento do sistema

Considerando que o sistema de biofiltração elaborado e testado no presente trabalho ocorreu em escala piloto, propõe-se neste tópico um cálculo de escalonamento do sistema para a sua implantação em escala real nas dependências da empresa.

Conforme exposto na Seção 3.1.1, a vazão de biogás gerado na lagoa de aeração é de 15 m³/h (15.000 L/h), sendo esta a que deve ser atendida pelo biofiltro. Portanto, tendo em vista que protótipo operou com uma vazão de 1,5 L/min (90 L/h) e volume da coluna de 7,2 L, verifica-se a necessidade de um recipiente que comporte 1.200 L para o sistema ser capaz de receber a quantidade de biogás produzida no gasômetro da empresa.

Objetivando que se trabalhe ainda com recipientes de forma cilíndrica, entende-se que a alternativa mais interessante de atender às necessidades expostas seja a utilização de duas colunas de transferência com as seguintes dimensões trabalhando em sequência: 1 metro de altura e raio equivalente a 0,45 metro. Dessa forma, o sistema de biofiltros poderá ser implantado na saída da lagoa anaeróbia, tendo capacidade de receber aproximadamente 1.272 L no total, o que permite que a estrutura trabalhe com uma certa margem.

Além disso, destaca-se a possibilidade deste sistema operar simultaneamente ao de injeção de ar no gasômetro, de forma similar às etapas do presente estudo. Dessa maneira, seria possível obter uma remoção preliminar de H₂S já na lagoa anaeróbia a partir da microaeração, enquanto os biofiltros agiriam na saída da lagoa como polimento final.

No contexto do presente estudo, a substituição do recheio do biofiltro deve ser realizada em virtude da observação da redução gradual da eficiência do sistema ao longo do tempo. Essa degradação do desempenho culmina no momento em que o biofiltro não é mais capaz de atingir os padrões exigidos para a purificação do biogás, especificamente em relação ao limite estipulado para o H₂S. Nesse sentido, a troca do recheio torna-se uma intervenção necessária e estratégica para restaurar a funcionalidade plena do sistema. Essa ação visa otimizar o desempenho global do processo e contribuir para a viabilidade e sustentabilidade do projeto em longo prazo.

5 CONCLUSÃO

A partir do presente trabalho pode-se atestar a possibilidade de implementação de um sistema de dessulfurização de biogás gerado por uma empresa do ramo de processamento de ovos em larga escala, comprovando a viabilidade técnica da futura implementação de um sistema fixo nas instalações da empresa.

A resposta do sistema de aeração no biodigestor foi positiva em relação à redução da concentração de sulfeto de hidrogênio a partir do aumento da concentração de oxigênio presente no biogás. O sistema apresentou eficiência de remoção de até 71,63% (17 de junho de 2022) na concentração de H_2S na saída do biodigestor quando foram utilizados os valores extremos obtidos, e remoção de 61,23% quando o período selecionado foi considerado.

No entanto, observou-se uma limitação na eficiência dessa técnica, principalmente devido ao baixo teor de sólidos no efluente. Com o intuito de solucionar esta questão, foram propostas três ações: a utilização de uma tecnologia adicional para purificação do biogás, a instalação de uma grade no interior do biodigestor para aumentar a área de contato entre o biogás e a microbiota responsável pela remoção do H_2S , e a modificação dos pontos de injeção de ar e coleta de biogás no biodigestor.

A fim de abordar a primeira das soluções propostas, a elaboração e testagem do protótipo utilizando efluente como segunda etapa para promover a purificação de biogás se mostraram promissores à medida que apresentaram desempenho bastante satisfatório a partir da avaliação da remoção de H_2S a partir do protótipo apresentado.

O estudo mostrou que a *Luffa cylindrica* pode ser utilizada como meio suporte em biofiltros. Destaca-se ainda que, em função da facilidade de montagem do sistema e seu reduzido custo operacional, o sistema de biofiltração torna-se uma alternativa viável e atrativa para a remoção de H_2S .

Tanto a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da bucha vegetal quanto a análise de Enxofre Total do efluente utilizado no protótipo de biofiltração corroboram com o comportamento esperado para o sistema, o qual comprovadamente atingiu

eficiência máxima de remoção de 100% de H_2S presente no biogás, convertendo-o em enxofre que passou a estar presente tanto no meio suporte quanto no efluente de passagem da coluna de transferência. Como próximos estudos, levanta-se a possibilidade de investigação de formas de aproveitamento e/ou destinação destes dois materiais de saída do sistema, visto que possuem enxofre em sua composição.

Além disso, entende-se como necessária a identificação dos microrganismos presentes na bucha após a finalização do experimento. Por este motivo, serão encaminhadas amostras de bucha vegetal para sequenciamento genético, de forma que os resultados não foram obtidos em tempo hábil para a apresentação e discussão na íntegra do presente trabalho. Ainda, com o intuito de melhorar a eficiência do sistema de biofiltração, sugere-se a automatização da recirculação do efluente no sistema a fim de aumentar a frequência de passagem.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, v. 3, n. 1, p.42-71, 2009.
- ADEYANJU, Comfort A.; OGUNNIYI, Samuel; IGHALO, Joshua O.; ADENIYI, Adewale G.; ABDULKAREEM, Sulyman A. A review on *Luffa* fibres and their polymer composites. **J Mater Sci**, v. 56, n. 4, p. 2797–2813, 2021.
- ALVES, Marileide M. **Concepção e estudo de um biofiltro para tratamento de compostos orgânicos voláteis – COVs**. 2005. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. Atlas de energia elétrica do Brasil. **Capítulo 5: Biomassa**, 2. ed. Brasília, 2005.
- AITA, Bruno C. **Uso de biofiltração na remoção do sulfeto de hidrogênio presente no biogás**. 2014. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.
- ANASTOPOULOS, Ioannis; PASHALIDIS, Ioannis. Environmental applications of *Luffa cylindrica*-based adsorbents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 319, 2020.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 685, de 29 de Junho de 2017**.
- AQUINO, Afonso R. de. et al. **Sustentabilidade ambiental**. 1. ed. Rio de Janeiro: Rede Sirius; OUERJ, 2015.
- ARAÚJO, Gabriele M. **Remoção biológica de gás sulfídrico concentrado para tratamento do biogás**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 12 abr. 2013.
- ARAÚJO, Sofia P. **Tratamento biológico de efluente têxtil com alto teor de sulfato e de salinidade**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

Awite. Dados técnicos – Awiflex cool/Awiflex cool XL. Florianópolis, SC, 2022.

BECKER, Christine M.; HORN, Bruna C.; MÖRS, Joice; COUTO, Jeferson S.; KONRAD, Odorico. Evaluation of the use of a biofilter made with biodegradable material for biogas desulfurization. **Revista Acta Scientiarum**, 2023.

BORGES, Fabricio Q. Crise de energia elétrica no Brasil: uma breve reflexão sobre a dinâmica de suas origens e resultados. **RECIMA21**, v. 2, n. 10, 2021.

BRAGA, Erika A. S.; AQUINO, Marisete D.; MALVEIRA, Jackson Q.; NETO, José C.; ALEXANDRINO, Cristiane D. Avaliação da biodegradabilidade das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação do biodiesel produzido com óleo extraído das vísceras de tilápia. **REGA**, v. 9, n. 2, p. 35-45, 2012.

BRASIL. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Probiogás. **Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto**. Brasília, DF : Ministério das Cidades, 2015.

BRASIL EM MAPAS. **Principal fonte de energia de cada estado do Brasil**. 2023.

CADORIN, Luciana M. **Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CAMPOS, José Roberto (coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. PROSAB, Rio de Janeiro: ABES, 1999. 464 p.

CAVALER, Jadiane P.; EYNG, Eduardo; FRARE, Laercio M.; TAVARES, Alexssander J. Metodologias para remoção de H₂S do biogás: uma revisão bibliográfica sobre os avanços tecnológicos em tratamentos físicos, químicos e biológicos. **Revista Interdisciplinar Científica Aplicada**, Blumenau, v. 16, n. 1, p. 98-114, 2022.

CEA-BARCIA, Glenda; LÓPEZ-CAAMAL, Fernando; TORRES-ZÚÑIGA Ixbalank, HERNÁNDEZ-ESCOTO, Héctor. Biogas Purification Via Optimal Microalgae Growth: A Literature Review. **Biotechnol Progress**, v. 34, n. 6, p. 1513-1532, 2018.

CHARNNOK, Boonya; SUKSAROJ, Thunwade; BOONSWANG, Piyaarat; CHAIPRAPAT, Sumate. Oxidation of hydrogen sulfide in biogas using dissolved oxygen in the extreme acidic biofiltration operation. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 492–499, 2013.

CHERNICHARO, Carlos A. de L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Segrac, 1997, v. 5. 245 p.

CHOMSKY, Noam; POLLIN, Robert. **Crise climática e o Green New Deal global: a economia política para salvar o planeta**. 1. ed. Rio de Janeiro, Roça Nova, 2020.

CHOUDHURY, Abhinav; SHELFORD, Timothy; FELTON, Gary; FELTON, Curt; LANSING, Stephanie. Evaluation of Hydrogen Sulfide Scrubbing Systems for Anaerobic Digesters on Two U.S. Dairy Farms. **Energies**, v. 12, n. 24, 2019.

COLTURATO, Luis F. de D. B. **Dessulfuração de biogás da metanização da vinhaça: uma nova abordagem para remoção de altas concentrações de H₂S**. 2015. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

CRISTIANO, Djema M. **Remoção de H₂S com óxido de ferro nanoestruturado para fins de purificação de biogás**. 2015. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CRISTIANO, Djema M.; MOHEDANO, Rodrigo A.; NADALETI, Willian C.; JUNIOR, Armando B. C.; LOURENÇO, Vitor A. L.; GONÇALVES, Débora F. H.; FILHO, Paulo B. H₂S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy. **Renewable Energy**, v. 154, p. 151–160, 2020.

DALPAZ, Ricardo; KONRAD, Odorico; CYRNE, Carlos C. da S.; BARZOTTO, Henrique P.; HASAN, Camila; FILHO, Marildo G. Using biogas for energy cogeneration: An analysis of electric and thermal energy generation from agro-industrial waste. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 40, ago. 2020.

D'AQUINO, Camila Agner. **Geração de Energia por Biogás a partir de Resíduos Orgânicos: Estudo de Caso da Cidade Universitária da USP**. 2018. Tese (Pós-Graduação em Energia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

DEMANBORO, Antônio C.; BERGAMASCHI, Arthur C. O conceito de soberania e suas implicações sobre o aquecimento global antrópico. **Rede - Revista Eletrônica do PRODEMA**, v. 14, n. 1, p. 103–118. 2020.

DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. An Introduction, first ed. Wiley-VCH, Weinheim. 2008.

DIAS, Marcela F. **Análise da comunidade microbiana em sistema de tratamento de biogás com elevadas concentrações de sulfeto**. 2015. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

DÍAZ, I. et al. Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. **Bioresource Technology**, v. 102, 2011.

ELECTRONICSCOMP. **R385 6-12V DC Diaphragm Based Mini Aquarium Water Pump**. 2022. Disponível em: R385 6-12V DC Diaphragm Based Mini Aquarium Water Pump buy online at Low Price in India - ElectronicsComp.com.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2021**: Ano base 2020, 2021.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco Energético Nacional (BEN) 2022**: Ano base 2021, 2022.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Matriz Energética e Elétrica**, 2023.

FARINASSI, Fabricio M. **Estudo técnico-econômico de um sistema de purificação de biogás a partir de resíduos industriais de fábrica de alimentos**. 2019. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Taubaté, Taubaté, 2019.

FERNÁNDEZ, Maikel; RAMÍREZ, Martín; GÓMEZ, José M.; CANTERO, Domingo. Biogas biodesulfurization in an anoxic biotrickling filter packed with open-pore polyurethane foam. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 529–535, 2014.

FERREIRA, Bruno C. S.; LIMA, Rosa M. F.; LEÃO, Versiane A. Remoção de sulfato de efluentes industriais por precipitação. **Eng Sanit Ambient**, v. 16, n. 4, p. 361-368, 2011.

FILHO, Jorge L. R. P. **Avaliação da utilização de diferentes materiais suporte na biofiltração de sulfeto de hidrogênio**. 2008. 155 f. Mestrado (Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

FORTUNY, Marc; BAEZA, Juan A.; GAMISANS, Xavier; CASAS, Carles; LAFUENTE, Javier; DESHUSSES, Marc A.; GABRIEL, David. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. **Chemosphere**, v. 71, p. 10-17, 2008.

GARCIA, Carolina G. **Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H₂S de corrente gasosa**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 9 maio 2014.

GHOUALI, Amel; SARI, Tewfik; HARMAND, Jérôme. Maximizing biogas production from the anaerobic digestion. **Journal of Process Control**, v. 36, p. 79-88, 2015.

GUEVARA-LOPEZ, Eliane; BUITRON, Germán. Evaluation of different support materials used with a photo-fermentative consortium for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 48, p. 17231-17238, 28 dez. 2015.

HAOSAGULA, Saowaluck; OAEWC, Sukunya; PROMMEENATEC, Peerada; SAWASDEED, Vanatpornratt; BOONYAWANICHA, Siriorn; PISUTPAISAL, Nipon. Profile of sulfur oxidizing bacteria in full-scale Biotrickling filter to remove H₂S in biogas from in cassava starch industry. **Energy Reports**, v. 7, p. 677–685, 2021.

HERRINGTON, Gaya. Update to limits to growth: Comparing the World3 model with empirical data. **Journal of Industrial Ecology**, p. 1-13, 2020.

HIDALGO, L. F.; SANTOS, J. L.; TAYAR, S. P.; PALMIERI, M. C.; BEVILAQUA, D. Avaliação do consumo de tiosulfato em diferentes suportes para biofiltros percoladores visando a biodessulfurização de biogás. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., 2017, São Carlos, SP.

HOSSEINI, Seyed E. Design and analysis of renewable hydrogen production from biogas by integrating a gas turbine system and a solid oxide steam electrolyzer. **Energy Conversion and Management**, v. 211, 2020.

HUERTAS, Joanna K.; QUIPUZCO, Lawrence; HASSANEIN, Amro; LANSING, Stephanie. Comparing Hydrogen Sulfide Removal Efficiency in a Field-Scale Digester Using Microaeration and Iron Filters. **Energies**, v. 13, 2020.

JENÍČEK, P.; HOREJŠ, J.; POKORNÁ-KRAYZELOVÁ, L.; BINDZAR, J.; BARTÁČEK, J. Simple biogas desulfurization by microaeration – Full scale experience. **Anaerobe**, v. 46, p. 41–45, 2017.

JUNGES, Estevan L. **Processo biológico de purificação de biogás através do cultivo de microalgas**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento) – Universidade do Vale do Taquari, Lajeado, jun. 2021.

KARLSSON, T.; KONRAD, O.; LUMI, M.; SCHMEIER, N. P.; MARDER, M.; CASARIL, C.; et al. **Manual Básico de Biogás**. 1. ed. Lajeado: Ed. da Univates, 2014.

KINAS, Priscila N. **O potencial de produção do biogás e a sustentabilidade dos aterros sanitários no estado de Santa Catarina, aplicando a lógica fuzzy**. 2021. 140 f. Tese (Doutorado em Planejamento territorial e desenvolvimento socioambiental) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

KONRAD, O.; GUERINI FILHO, M.; LUMI, M.; HASAN, C. **Atlas das biomassas do RS para produção de biogás e biometano**. 1. ed. Lajeado: Ed. da Univates, 2016.

KRAYZELOVA, L., BARTACEK, J., KOLESAROVA, N., JENICEK, P. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 297-302, 2014.

KRUSE, Bárbara C.; CUNHA, Luíz A. G. A questão ambiental sob a pujante do estado em crise. **Revista EDUCAmazônia: Educação Sociedade e Meio Ambiente**, v. 15, n. 2, p. 106-131, 2022.

KUNZ, Airton; OLIVEIRA, Paulo A. V. de. Aproveitamento de dejetos de animais para geração de biogás. **Revista de política agrícola**, n. 3, p. 28-35, 2006.

KUNZ, Airton; STEINMETZ, Ricardo L. R.; AMARAL, André C. **Fundamentos da digestão anaeróbica, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. 2 ed. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2022.

LANGENHOVE, H. V.; WUYTS, E.; SCHAMP, N. Elimination of hydrogen sulphide from odorous air by a wood bark biofilter. **Wat. Res.**, v. 20, n. 12, p. 1471-1476, 1986.

LATOUR, Bruno. **Onde aterrar?** Como se orientar politicamente no Antropoceno. 1. ed. Rio de Janeiro: Bazar do Tempo, 2020. 160 p.

LEAL, Cíntia D. **Aplicação de bactérias do ciclo do enxofre no tratamento de efluentes e recuperação de enxofre elementar**. 2012. 53 f. Monografia (Especialização em Microbiologia Ambiental e Industrial) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

LIMA, Caetano J. de. **Potencial de produção de néctar de (*Luffa cylindrica* roemer) em cultivo convencional na cidade de Sousa-PB**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais) – Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, 27 fev. 2014.

LITH, Chris V.; LESON, Gero; MICHELSEN, Richard. Evaluating Design Options for Biofilters. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 47, p. 37-48, jan. 1997.

MADIGAN, Michael T.; MARTINKO, John M.; BENDER, Kelly S.; BUCKLEY, Daniel H.; STAHL, David A. **Microbiologia de Brock**. 14 ed. Porto Alegre: Artmed, 2016.

MAINIER, Fernando B.; SANDRES, Gisele C.; TAVARES, Sérgio S. M. Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial. IN: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 8., 2007, Cuzco, Peru.

MAIZONNASSE, Mark; PLANTE, Jean-Sébastien; OH, David; LAFLAMME, Claude B. Investigation of the degradation of a low-cost untreated biogas engine using preheated biogas with phase separation for electric power generation. **Renewable Energy**, v. 55, p. 501–513, 2013.

MARAFON, Anderson C.; SANTIAGO, Antônio D.; AMARAL, André F. C.; BIERHALS, Adriana N.; PAIVA, Hugo L.; GUIMARÃES, Victor dos S. **Uso da Biomassa para a Geração de Energia**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016.

MARCUCCI, Leandro W. **Otimização do planejamento de produção de biogás em uma bateria de biodigestores**. 2021. Tese (Doutorado em Biometria) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, nov. 2021.

MARQUES, Felipe S. (org.). **Tecnologias de tratamento de biogás e produção de biometano: tecnologia de tratamento e produção de biometano**. UNIDO: 2020.

MARTINEZ, Daiana G. **Dessulfurização biológica** – Estudo de caso com microaeração em biodigestor de lagoa coberta. 2019. Monografia (Especialização em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 4 maio 2019.

MENDONÇA, Henrique V.; OTENIO, Marcelo H.; PAULA, Vanessa R. Digestão anaeróbia para produção de energia renovável. **Rev Agro Amb**, v. 14, n. 3, p. 793-805, 2021.

MERCADO, Álvaro G. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro**. 2010. 1124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MEYER, Daniel D. **Caracterização das comunidades bacterianas do ciclo do enxofre e seleção de isolados bacterianos potencialmente efetivos no controle de H₂S em estações de tratamento de efluentes**. 2017. Tese (Doutorado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, mar. 2017.

MONTEIRO, Sílvio D. da S. C. **Produção de Biometano: Análise de Mercado e Estudo da Separação por PSA**. 2011. 55 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, jul. 2011.

NAEGELE, Hans-Joachim; LINDNER, Jonas; MERKLE, Wolfgang; LEMMER, Andreas; JUNGBLUTH, Thomas; BOGENRIEDE, Claus. Effects of temperature, pH and O₂ on the removal of hydrogen sulfide from biogas by external biological desulfurization in a full scale fixed-bed trickling bioreactor (FBTB). **Int J Agric & Biol Eng**, v. 6, n. 1, p. 69-81, 2013.

ONU. Organização das Nações Unidas. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. 2022. Disponível em: <https://odsbrasil.gov.br/home/agenda>. Acesso em: 23 mar. 2022.

O QUE é desenvolvimento sustentável?. Rio de Janeiro: ONU Brasil, 2016. 1 vídeo (2 min). Publicado pelo canal ONU Brasil. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=Y8OH66wXTXI>. Acesso em: 24 mar. 2022.

PAGANS, Estella; FONT, Xavier; SÁNCHEZ, Antoni. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: Abatement by biofiltration. **J. Hazard. Mater**, v. 131, p. 179-86, 2006.

PIROLI, Mateus. **Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás provindo da digestão de efluentes suínícolos utilizando biofiltro em escala piloto**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

PIROLI, Mateus; DA SILVA, Márcio L. B.; MEZZARI, Melissa P.; MICHELON, William, PRANDINI, Jean M.; MOREIRA SOARES, Hugo. Methane production from a field-scale biofilter designed for desulfurization of biogas stream. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 161–168, 2016

PORTELA, André F. L. **Caraterização de Metal Organic Frameworks (MOFs) e Carvão Ativado como meio para purificação do Biogás** – Aplicações em adsorção e permeação. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Universidade Nova de Lisboa, nov. 2016.

PRESCOTT, L. M.; KLEIN, D. A.; HARLEY, J. P. **Microbiology**. 5. ed. Boston: McGraw-Hill, 2002. 1026 p.

QUERIDO, Victor A. **Estudo da Inserção de Fibra de Bucha Vegetal como Reforço Estrutural em Matrizes Cimentícias**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – PUC-Rio, 2018.

RAMÍREZ-SÁENZ, D.; ZARATE-SEGURA, P. B.; ZARATE-SEGURA, C.; ZARATE-SEGURA, E. I. H₂S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: Clean-up process for biogas potential use. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1272–1281, 2009.

RATTANAPAN, Cheerawit; OUNSAHEHA, Weerawat. Removal of Hydrogen Sulfide Gas using Biofiltration - a Review. **Walailak Journal**, v. 9, n. 1, p. 9-18, 2012.

RODRIGUES, Alexandre G.; FREITAS, Fabrício B. Estudo da viabilidade de implantação do sistema de energia solar fotovoltaica como alternativa para a crise energética brasileira. *In: Engenharia na prática: construção e inovação*. Rio de Janeiro: Epitaya, 2022, p. 154-197.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633-1645, 2011.

SÁ, Lívian R. V.; CAMMAROTA, Magali C.; FERREIRA-LEITÃO, Viridiana S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia – Aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. **Quim. Nova**, v. 37, n. 5, p. 857-867, 2014.
SILVA, Marline I. da; BORTOLI, Álvaro L. da. Modelagem e simulação do processo de formação do biogás. **Proceeding Series of the Brazilian Society of Applied and Computational Mathematics**, v. 6, n. 1, 2018.

SOLCIA, Renata de B. **Remoção de H₂S de ar por *Thiobacillus denitrificans* utilizando biofiltro percolador**. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 48, p. 2.1-2.14, 2006.

SZARBLEWSKI, Mateus da S.; SCHNEIDER, Rosana de C. de S.; MACHADO, Enio L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, n. 1, p. 62-74, 2012.



UNIVATES

R. Avelino Talini, 171 | Bairro Universitário | Lajeado | RS | Brasil
CEP 95914.014 | Cx. Postal 155 | Fone: (51) 3714.7000
www.univates.br | 0800 7 07 08 09