

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**GLAUCIA DE NATALI FRASCÁ**

**ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE DESSULFURIZAÇÃO DO BIOGÁS**

São Carlos - SP

2023

GLAUCIA DE NATALI FRASCÁ

**ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE DESSULFURIZAÇÃO DO BIOGÁS**

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega

São Carlos-SP

2023

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família pelo apoio, especialmente aos meus pais, Maria Eliza e João, pelas oportunidades e educação que moldaram meu crescimento para que eu superasse os obstáculos e chegasse até aqui.

À minha orientadora, Profa. Dra. Vádila, expresso minha sincera gratidão por sua orientação e suporte incansáveis ao longo deste percurso.

Aos amigos que fiz durante a graduação, agradeço e enfatizo como a presença de vocês tornou os momentos de desafio mais leves e suportáveis.

Ao meu namorado, Mauricio, agradeço pelo apoio e parceria constante.

Por fim, estendo meu profundo agradecimento à Universidade Federal de São Carlos e a todo o corpo docente que contribuiu para o meu crescimento acadêmico e profissional.

## RESUMO

O biogás representa uma das fontes de energia renovável mais promissoras da atualidade, surgindo como alternativa sustentável aos combustíveis fósseis e contribuindo para combater os desafios associados às mudanças climáticas. Derivado da decomposição anaeróbica de matéria orgânica, o biogás é composto principalmente por metano e dióxido de carbono, além de outros componentes em menores proporções, como o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ). O  $H_2S$ , mesmo estando presente em baixas concentrações, é altamente prejudicial para as diversas finalidades que o biogás possa vir a ter. Ele não só reduz seu valor calorífico, como também é corrosivo para sistemas de armazenamento e distribuição. Assim, é necessário que o  $H_2S$  seja eficientemente retirado do biogás. Este trabalho traz um panorama de quais técnicas utilizadas para remover o  $H_2S$  do Biogás vêm ganhando destaque nas últimas décadas e quais os desafios elas ainda devem superar. Nesse sentido, a adsorção, um dos métodos mais tradicionais, ainda é uma das estratégias mais estudadas, com ênfase na constante busca por adsorventes eficazes e que contribuam para uma redução do custo normalmente atrelado a este processo. Foi avaliado que a combinação de adsorventes comprovadamente eficazes com diferentes compostos (como Fe, Zn, NaOH, KOH, entre outros) podem promover maiores interações com as moléculas de  $H_2S$ , tornando estas opções promissoras. Em outra linha, processos biológicos, como os biofiltros têm atraído grande atenção nos últimos anos. Estes métodos se valem de culturas microbianas para converter o  $H_2S$  em compostos menos prejudiciais e apresentam resultados animadores, promovendo remoções significativas de  $H_2S$ , além da vantagem econômica e ambiental, já que podem utilizar subprodutos de outras indústrias e não geram grandes volumes de resíduos, como ocorre com a adsorção.

**Palavras-chave:** remoção  $H_2S$  biogás. dessulfurização biogás. adsorção biogás. biofiltração.

## ABSTRACT

Biogas represents one of the most promising sources of renewable energy today, emerging as a sustainable alternative to fossil fuels and contributing to overcome the challenges associated with climate change. Derived from the anaerobic decomposition of organic matter, biogas is composed mainly of methane and carbon dioxide, in addition to other components in smaller proportions, such as hydrogen sulfide ( $H_2S$ ). The  $H_2S$ , even being present in low concentrations, is highly harmful for the various purposes that biogas may have. Not only does it reduce its calorific value, it is also corrosive to storage and distribution systems. Thus, it is necessary that the  $H_2S$  is efficiently removed from the biogas. This work provides an overview of which techniques to remove  $H_2S$  from Biogas have been gaining prominence in recent decades and which challenges still need to be overcome. Since adsorption, one of the most traditional methods, is still one of the most studied strategies, with emphasis on the constant search for effective adsorbents that contribute to a reduction in the cost normally linked to this process. In this sense, the combination of proven effective adsorbents with different compounds (such as Fe, Zn, NaOH, KOH, among others) can promote greater interactions with  $H_2S$  molecules, making these options promising. Another option, biological processes such as biofilters have attracted great attention in recent years. These methods use microbial cultures to convert  $H_2S$  into less harmful compounds and present encouraging results, promoting significant removals of  $H_2S$ , in addition to economic and environmental advantages, since they can use by-products from other industries and, unlike adsorption, do not generate large volumes of waste.

**Keywords:**  $H_2S$  removal biogas. biogas desulfurization. biogas adsorption. biofiltration.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>12</b>
3.1	BIOGÁS .....	12
3.2	BIOGÁS NO BRASIL E NO MUNDO .....	13
3.3	COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS .....	15
3.4	BIODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	19
<b>3.4.1</b>	<b>Hidrólise</b> .....	<b>21</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Acidogênese</b> .....	<b>21</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Acetogênese</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Metanogênese</b> .....	<b>23</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Sulfetogênese</b> .....	<b>24</b>
3.5	SULFETO DE HIDROGÊNIO.....	27
3.6	UTILIZAÇÃO BIOGÁS .....	28
<b>3.6.1</b>	<b>Uso do Biogás no Brasil</b> .....	<b>30</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Parâmetros para utilização do biogás</b> .....	<b>30</b>
3.7	DESSULFURIZAÇÃO .....	31
3.8	MÉTODOS DE DESSULFURIZAÇÃO .....	32
<b>3.8.1</b>	<b>Adição de íons de Ferro</b> .....	<b>32</b>
<b>3.8.2</b>	<b>Aeração</b> .....	<b>33</b>
<b>3.8.3</b>	<b>Adsorção</b> .....	<b>34</b>
<b>3.8.4</b>	<b>Absorção</b> .....	<b>38</b>
3.8.4.1	Absorção Física.....	39
3.8.4.2	Absorção Química .....	41
3.9	MEMBRANAS .....	41
<b>3.9.1</b>	<b>Biolfiltro</b> .....	<b>44</b>
<b>3.9.2</b>	<b>Biopercoladores</b> .....	<b>46</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>48</b>
5.1	MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS .....	48
5.2	MÉTODOS BIOLÓGICOS.....	56

<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>69</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de biogás por região e substrato em 2018.....	14
Figura 2 – Proporção entre números de plantas de biogás e volume, por fonte de substrato.....	19
Figura 3 – Etapas da biodigestão anaeróbia.....	20
Figura 4 – Rota via Sulfetogênese e Via Metanogênese. ....	25
Figura 5 – Diferentes tratamentos e respectivas finalidades para o biogás. ....	29
Figura 6 – Principais utilizações do biogás no Brasil em 2021.....	30
Figura 7 – Tecnologias de Remoção de H <sub>2</sub> S Baseada no Momento de Aplicação e na Metodologia de Tratamento.....	32
Figura 8 – Esquema de adsorção em leito fixo. ....	38
Figura 9 – Esquema de absorção para limpeza de biogás. ....	40
Figura 10 – Esquema de separação por membranas. ....	43
Figura 11 – Esquema de limpeza do biogás por membranas. ....	44
Figura 12 – Esquema de biofiltro para limpeza de biogás.....	46



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição do biogás em comparação ao gás natural.....	16
Quadro 2 - Fontes de substratos e potenciais de produção de metano. ....	18
Quadro 3 – Compostos e reações envolvidas na acetogênese e os respectivos $\Delta G^\circ$ . .....	23
Quadro 4 – Compostos e reações envolvidas ao longo da biodigestão. ....	26
Quadro 5 – Efeito tóxico do $H_2S$ para diferentes concentrações do componente. ...	27
Quadro 6 – Limites de $H_2S$ , $CO_2$ e $H_2O$ para diferentes aplicações do biogás. ....	31
Quadro 7 – Reações envolvidas na remoção de $H_2S$ pela adição de íons de Ferro. .....	33
Quadro 8 – Características da adsorção física e química. ....	36

## NOMENCLATURA

FNR – *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe* (Agência Alemã de Recursos Renováveis)

IEA – *International Energy Agency* (Agência Internacional de Energia)

CIBiogás – Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EC – Capacidade Máxima de Eliminação

EBRT – Tempo de Residência do Leito Vazio

AC – Carvão ativado

$\Delta G^\circ$  – Energia Livre de Gibbs Padrão

$H_2O$  – Água

$CH_4$  – Metano

$H_2S$  – Sulfeto de hidrogênio

$CO_2$  – Gás carbônico

$O_2$  – Oxigênio

$CO$  – Monóxido de carbono

$S^0$  – Enxofre elementar

$NH_3$  – Amônia

$N_2$  – Nitrogênio

$CH_3COO^-$  – Acetato

$TiO_2$  – Dióxido de titânio

$KOH$  – Hidróxido de potássio

$NaOH$  – Hidróxido de sódio

$H_2SO_4$  – Ácido Sulfúrico

$FeCl_3$  – Cloreto de ferro (III)

$Fe_2S_3$  – Sulfeto de ferro (III)

$NO_2$  – Nitrato

$Na_2CO_3$  – Carbonato de Sódio

$Cu(II)$  – Íon de cobre com carga +2

$Cr(VI)$  – Íon de cromo com carga +6

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem havido uma crescente preocupação em relação ao esgotamento dos recursos naturais e aos impactos ambientais causados pelo uso predominante de fontes de energia não renováveis. A dependência de combustíveis fósseis, como o petróleo, o carvão e o gás natural, tem levantado sérias questões sobre a sustentabilidade e a necessidade de buscar alternativas energéticas mais limpas e renováveis (FNR, 2010).

Com o aumento da conscientização sobre as consequências negativas do uso excessivo de combustíveis fósseis, a busca por novas fontes de energia renovável tornou-se imperativa. Diante desse cenário, a diversificação da matriz energética é essencial para garantir um futuro sustentável. Nesse contexto, o biogás desponta como uma opção promissora, capaz de desempenhar um papel fundamental no fornecimento de energia limpa e renovável (COELHO et al., 2018).

O biogás é um subproduto da decomposição da matéria orgânica através do processo de digestão anaeróbica. Podendo ser produzido a partir de uma ampla variedade de resíduos orgânicos, como resíduos agrícolas, restos de alimentos, resíduos de animais e lodo de esgoto (MARIANI, 2018).

A versatilidade do biogás como fonte de energia renovável reside na sua capacidade de converter resíduos orgânicos em energia utilizável. Além disso, o processo de produção do biogás evita a liberação direta de metano na atmosfera, um gás de efeito estufa extremamente potente (MILANEZ, 2018).

O biogás é composto principalmente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), além de outros componentes como sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), vapor d'água, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), siloxanos e partículas sólidas. Sendo que a composição do gás é essencialmente determinada pelos substratos e o processo de fermentação (biodigestão) (COLTURATO, 2015).

O poder calorífico do biogás está ligado ao metano ( $\text{CH}_4$ ) e para utilizar o biogás como fonte de energia, faz-se necessário a remoção dos compostos indesejáveis. Sendo o principal deles, o  $\text{H}_2\text{S}$ , que é altamente corrosivo e pode danificar os equipamentos e componentes do sistema de geração de energia. Sua presença causa danos aos motores, turbinas, tubulações e demais partes do sistema, reduzindo a vida útil dos equipamentos e aumentando os custos de manutenção. Além disso, o  $\text{H}_2\text{S}$  é tóxico tanto para humanos quanto para animais. A exposição a altas concentrações

de  $H_2S$  pode causar irritação nas vias respiratórias, problemas respiratórios, tonturas e até mesmo ser fatal.

Diante disso, a remoção eficiente do  $H_2S$  é essencial para garantir a qualidade e o uso seguro do biogás como fonte de energia renovável. Para isto, diversas técnicas vêm sendo estudadas e utilizadas, podendo ser técnicas físico-químicas (adsorção, absorção) ou alternativas biológicas (biofiltros, biopercoladores).

## 2 OBJETIVO

Este estudo tem como objetivo trazer um panorama dos principais métodos empregados na remoção de  $H_2S$  do biogás por meio de uma revisão bibliográfica.

A análise se concentrará, predominantemente, nas técnicas que têm sido priorizadas e exploradas nos artigos da literatura nas últimas duas décadas.

Ao examinar os métodos que vêm sendo estudados na literatura, o trabalho pretende elucidar quais são as abordagens que têm atraído a atenção dos pesquisadores, os avanços e resultados mais notáveis alcançados, bem como identificar os desafios que ainda devem ser enfrentados nas técnicas que vêm sendo exploradas.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, serão abordados os principais tópicos relacionados ao biogás e, em particular, ao  $H_2S$ . Primeiramente, será explicado o que é o biogás e a sua importância no cenário energético atual. Posteriormente, será explicado qual é o processo de formação do biogás e em qual etapa específica do processo ocorre a geração do  $H_2S$ . Também será discutido o impacto do  $H_2S$  na subsequente utilização do biogás e os motivos pelos quais sua presença é considerada problemática. Por fim, serão apresentadas as principais técnicas disponíveis para a remoção do  $H_2S$  e quais são os mecanismos envolvidos em cada uma delas.

#### 3.1 BIOGÁS

O biogás é um biocombustível gasoso produzido a partir da decomposição de matéria orgânica (resíduos agrícolas, esgoto, esterco animal). Essa decomposição ocorre por meio da biodigestão anaeróbia, na qual a matéria orgânica é decomposta na ausência de oxigênio por microrganismos. Isso resulta em uma mistura gasosa composta formada principalmente de metano ( $CH_4$ , 40-75%) e dióxido de carbono ( $CO_2$ , 15-60%), além de traços de outros componentes, como sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), hidrogênio ( $H_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ), amônia ( $NH_3$ ), oxigênio ( $O_2$ ) e monóxido de carbono ( $CO$ ) (FNR, 2010).

O processo de decomposição de matéria orgânica em biogás ocorre naturalmente, por exemplo, em pântanos, fundos de lagos e aterros sanitários. Estima-se que anualmente, graças a biodegradação natural de matéria orgânica, é liberada entre 590 milhões e 800 milhões de toneladas de metano na atmosfera (MILANEZ, 2018).

Consequentemente, há um grande impacto ambiental negativo, já que o gás metano tem potencial poluidor 21 vezes superior ao dióxido de carbono, o que contribui para o agravamento do efeito estufa (COELHO et al., 2018).

No entanto, o metano possui elevado poder calorífico,  $35,9 MJ.m^3$ , sendo possível utilizá-lo para geração de calor e de energia elétrica (MARIANI, 2018). Desta forma, o biogás com 60% de metano possui poder calorífico de  $21,5 MJ.m^3$  (COLTURATO, 2015), os sistemas de recuperação de biogás exploram esses processos bioquímicos para decompor vários tipos de biomassa, aproveitando o biogás liberado como fonte de energia (MILANEZ, 2018).

Deste modo, pode-se dizer que o biogás possui “pegada negativa de carbono”, pois seu processo de obtenção não somente é de baixa emissão como também, mitiga a poluição que seria causada pela emissão de gases (principalmente  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , gases do efeito estufa) (FNR, 2010).

Isso ocorre porque a matéria orgânica utilizada na produção do biogás é proveniente de fontes renováveis, como resíduos de alimentos e dejetos animais, que já emitem dióxido de carbono durante o processo natural de decomposição. A produção de biogás a partir desses resíduos evita a emissão de metano, um gás de efeito estufa ainda mais potente que o dióxido de carbono, que seria liberado durante a decomposição natural desses resíduos (FNR, 2010).

Além disso, a queima de biogás como fonte de energia renovável em substituição a combustíveis fósseis também contribui para a redução das emissões de dióxido de carbono (COELHO et al., 2018).

### 3.2 BIOGÁS NO BRASIL E NO MUNDO

Além dos benefícios ambientais, o biogás é uma alternativa para diversificar a matriz energética e aumentar a segurança energética, fator extremamente importante diante do cenário atual de tensões geopolíticas na Europa.

De acordo *International Energy Agency* (IEA) (2022), a União Europeia importou uma média de mais de 380 milhões de metros cúbicos por dia de gás por meio de gasoduto da Rússia, ou cerca de 140 bilhões de metros cúbicos durante o ano todo em 2021. Além disso, cerca de 15 bilhões de metros cúbicos foram entregues na forma de gás natural liquefeito (GNL). O total de 155 bilhões de metros cúbicos importados da Rússia representou cerca de 45% das importações de gás da União Europeia em 2021 e quase 40% do seu consumo total de gás.

Essa alta dependência do gás natural da Rússia coloca a Europa em uma posição vulnerável, especialmente em relação às flutuações nos preços do gás e às interrupções no fornecimento de gás por motivos políticos.

Felizmente, o biogás pode ser uma alternativa viável e sustentável ao gás natural, oferecendo a possibilidade de reduzir a dependência energética da Europa em relação aos combustíveis fósseis.

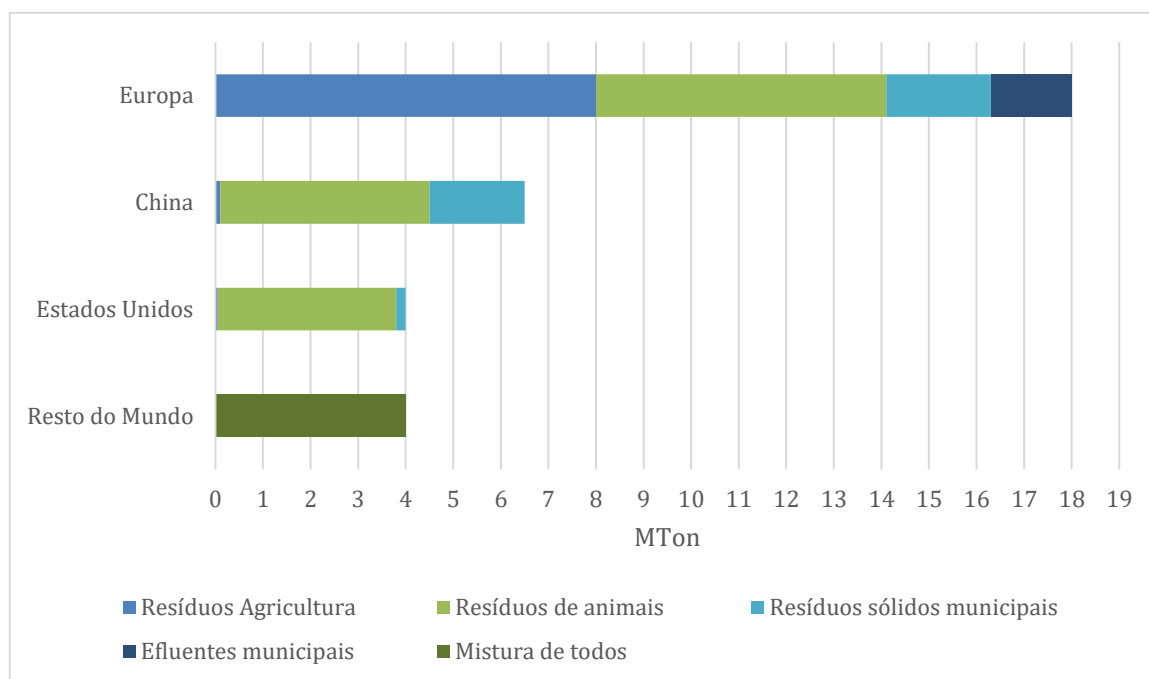
De acordo com a Figura 1, a Europa já se destaca como o maior produtor atual de biogás, sendo a Alemanha a líder indiscutível com dois terços da capacidade das plantas de biogás da Europa, focando recentemente na utilização de resíduos de

culturas, culturas sequenciais, resíduos de gado e captura de metano de aterros sanitários (IEA, 2020). Investimento em novas plantas de biogás se apresenta como uma estratégia promissora e sustentável para garantir maior autonomia e segurança energética, dado o domínio tecnológico já adquirido no setor.

A China é a segunda maior produtora, se destacando com políticas que apoiaram a instalação de biodigestores em escala doméstica em áreas rurais, o que representa cerca de 70% da capacidade de biogás instalada hoje no país (IEA, 2020).

Os Estados Unidos, embora não sejam os maiores produtores, têm uma forte presença no setor, concentrando-se na coleta de gases de aterros sanitários, que respondem por quase 90% de sua produção de biogás. Além disso, é importante notar que lideram no uso de biomassa no setor de transporte (IEA, 2020).

Figura 1 - Produção de biogás por região e substrato em 2018.



Fonte: Adaptado de IEA (2018).

Países em desenvolvimento na Ásia, como Tailândia e Índia, contribuem significativamente para a produção global de biogás, mas houve uma queda no desenvolvimento de novos projetos após 2011 (GMI, 2019; IEA, 2020). No continente africano, apesar da falta de dados precisos sobre o consumo de biogás, há evidências de programas de apoio específicos que incentivam o uso e a produção de biogás (Heegde, 2019; IEA, 2020).



Na América Latina, destacam-se Argentina e Brasil, com o Brasil se destacando na produção a partir de aterros sanitários e na exploração de subprodutos da indústria do etanol (IEA, 2020). No que diz respeito ao Brasil, o país possui grande potencial para a produção de biogás, uma vez que é um grande produtor de resíduos agrícolas e agroindustriais.

De acordo com a Associação Brasileira do Biogás e do Biometano (Abiogás), o potencial do país é de 100 milhões de metros cúbicos do produto por dia, mas a quantidade gerada em 2021 foi de apenas 2,3 milhões. No entanto, até 2030, a previsão é que a capacidade diária atinja 30 milhões.

Grandes empresas do setor de açúcar e álcool têm aumentado consideravelmente os investimentos no setor. A Raízen deve inaugurar sua segunda planta em 2023, sendo a primeira totalmente voltada para o biometano, com um investimento aproximado de 300 milhões de reais. Situada em Piracicaba, interior de São Paulo, a unidade terá a capacidade estimada de gerar 26 milhões de metros cúbicos de biogás anualmente. A produção visa atender as demandas de duas grandes empresas, Yara e Volkswagen, que pretendem integrar o biogás em suas operações (ARANHA, 2023).

Diante disso, é possível afirmar que o cenário do biogás no Brasil é positivo e apresenta tendência de crescimento, embora ainda existam obstáculos a serem superados. Conforme observado por Aranha (2023), uma das principais preocupações diz respeito ao fluxo e à distribuição do biogás. A falta de uma infraestrutura adequada, que inclua uma extensa rede de gasodutos para transporte e unidades de processamento, dificulta a possibilidade de ampliar a escala de produção.

A seguir serão apresentados detalhes sobre a produção do biogás e as etapas envolvidas neste processo.

### 3.3 COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

Como mencionado, a composição do biogás e a quantidade de metano no biogás pode variar, a depender de uma série de fatores, como o tipo de substrato utilizado na digestão anaeróbia, a temperatura e o pH do processo, a carga orgânica aplicada e o tempo de residência do substrato.

O pH do processo é um fator determinante na composição do biogás. A digestão anaeróbia geralmente ocorre em um intervalo de pH de 6,5 a 8,5. Um pH abaixo de 6,5 pode inibir a produção de metano (CHERNICHARO 1997).

O pH também pode afetar a proporção de metano e dióxido de carbono no biogás. Por exemplo, um pH mais baixo pode aumentar a proporção de dióxido de carbono em relação ao metano (CHERNICHARO 1997).

O tipo de substrato utilizado na digestão anaeróbia é um dos fatores mais importantes que afetam a composição do biogás. Por exemplo, a digestão de resíduos de alimentos pode produzir biogás com teores mais elevados de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) em comparação com a digestão de esterco animal (RASI et al., 2007).

O Quadro 1 apresenta faixas encontradas dos principais componentes do biogás comparados com o gás natural.

Quadro 1 - Composição do biogás em comparação ao gás natural.

COMPONENTE	BIOGÁS	GÁS NATURAL
Metano (%)	40 - 75	87 - 97
Dióxido de Carbono (%)	25 - 55	0,1 – 1,0
Sulfeto de Hidrogênio (ppm)	50 - 5000	NA
Amonia (%)	0 - 1	NA
Água (%)	0 - 10	NA
Nitrogênio (%)	0 - 5	0,2 – 5,5
Oxigênio (%)	0 - 2	0,01 – 0,1
Hidrogênio (%)	0 - 1	0 – 0,02

Fonte: Adaptado de KADAM (2017).

A matéria orgânica (biomassa) utilizada como matéria-prima na biodigestão anaeróbia pode ser proveniente de diversas fontes, como vinhaça, palha e bagaço de cana, caroço de algodão e dejetos de animais (bovinos, suínos, aves, etc.). Nesse contexto, o biogás se torna ainda mais atrativo, pois não apenas possui um grande potencial para a geração de calor, energia e eletricidade, mas também contribui para o tratamento e a gestão de efluentes e resíduos oriundos de diferentes indústrias (MARIANI, 2018).

Dessa forma, é possível dar destino a subprodutos de outros processos químicos que, se simplesmente descartados sem tratamento adequado, podem causar malefícios para o ambiente, como a contaminação do solo, dos lençóis freáticos e dos rios. Isso é evidente no caso da vinhaça, um subproduto da obtenção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar (COLTURATO, 2015).

No Quadro 2 está descrito algumas das principais fontes de matéria orgânica disponíveis no Brasil para serem utilizados e os respectivos potenciais de produção de metano por kg de substrato. Destacando, que além do substrato em si, os valores podem diferir por diversos fatores, como composição do resíduo, concentração de sólidos, sistema empregado e eficiência operacional deste sistema (COLTURATO, 2015).

Cada efluente possui características específicas e exigem atenção nas etapas de manejo, tratamento e aplicação. Estudos utilizando dois efluentes simultaneamente vem ganhando destaque nos últimos anos. A chamada codigestão é uma opção promissora para melhorar a viabilidade econômica de plantas. A união de dois efluentes complementares pode balancear os nutrientes, aumentar a carga de matéria orgânica biodegradável e melhorar a relação Carbono/Nitrogênio, aspecto importante para biodigestão anaeróbia (MATA-ALVAREZ, 2000).

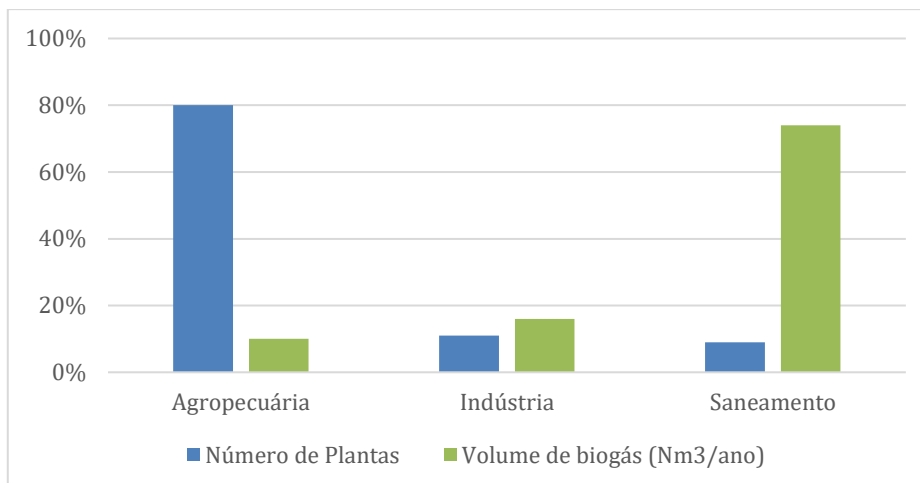
Quadro 2 - Fontes de substratos e potenciais de produção de metano.

Categoria	Substratos	$m^3CH_4 \cdot kg \text{ substrato}^{-1}$
Agropecuária	Palha de Arroz	0,315
	Palha de Trigo	0,148
	Resíduos da colheita de milho	0,081
	Solo de Milho	0,267
	Dejetos de bovino de leite (com restos de ração)	0,097
	Dejetos de bovino	0,014
	Dejetos de suíno	0,012-0,018
Industria	Esterco de galinha	0,025 - 0,030
	Vinhaça de cana-de-açúcar	0,006
	Torta de filtro de cana-de-açúcar	0,047
	Polpa de café	0,045
	Polpa de laranja	0,024
	Glicerina	0,423
	Efluente de cervejaria	0,0016
	Efluente de fábrica de laticínios	0,0011
Efluente de abatedouro	0,0014	
Resíduos sólidos urbanos (misturados)		0,041 - 0,094
Resíduos orgânicos	Resíduos orgânicos (separados)	0,044 - 0,089
	Restos de alimentos	0,059 - 0,097
	Resíduos de caixa de gordura	0,146 - 0,333
Estações de tratamento de esgoto	Lodo de esgoto flotado	0,336 - 0,980
	Esgoto	0,0072 - 0,00112

Fonte: Adaptado de Mariani (2018) e Chandra et al. (2012).

No Brasil, segundo dados da CIBiogás (2021), 80% das plantas utilizam resíduos da agropecuária, representando 10% do volume de biogás ( $Nm^3/ano$ ), explicado pelo dado de que 79% das plantas totais são de pequeno porte ( $< 500.000 Nm/ano$  a  $1.000.000 Nm^3/ano$ ). A Figura 2 traz a proporção de fontes de substrato utilizadas no Brasil e o volume de biogás produzido.

Figura 2 – Proporção entre números de plantas de biogás e volume, por fonte de substrato.

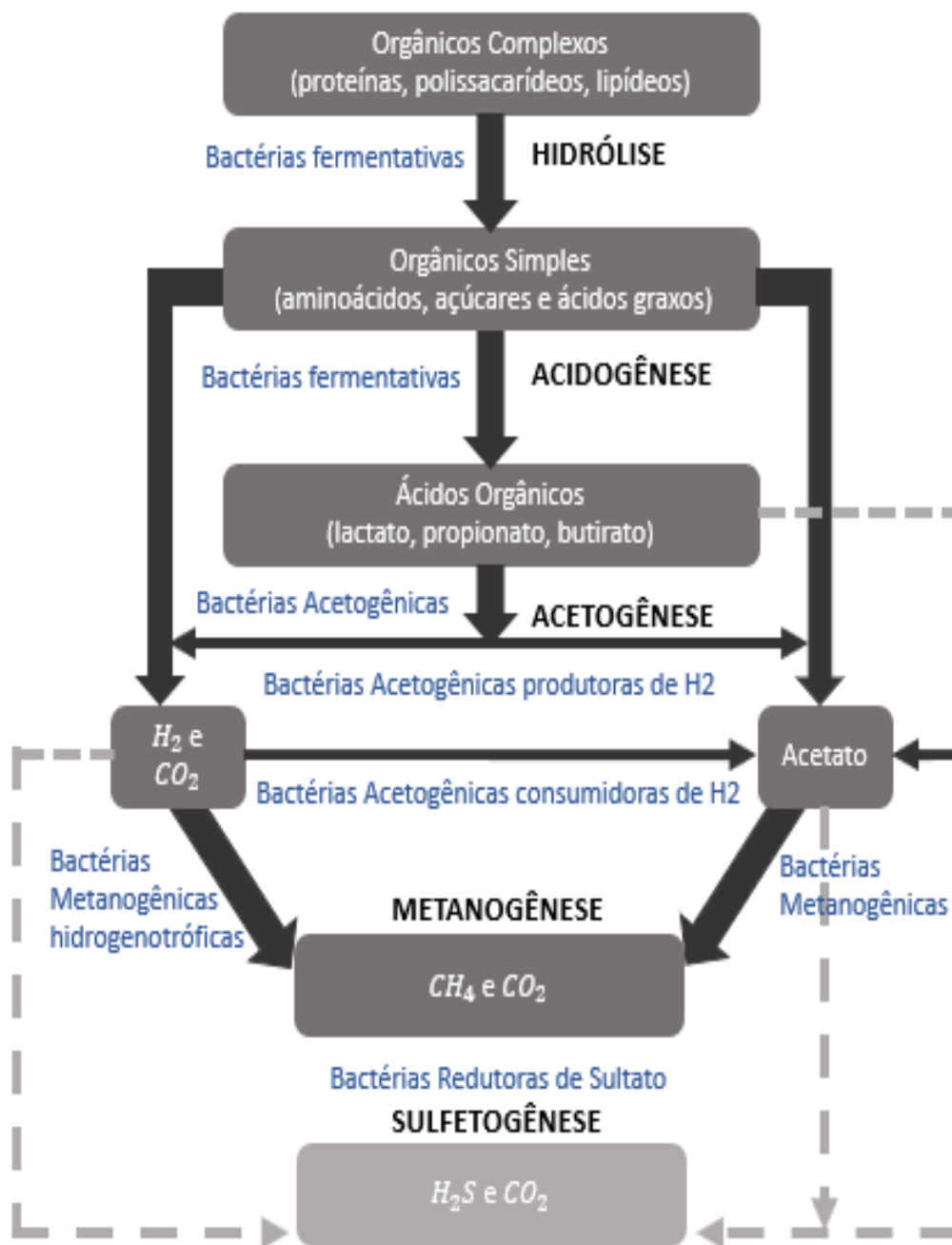


Fonte: Adaptado de CIBiogás (2021).

### 3.4 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

O processo de formação do biogás se divide em várias etapas (conforme ilustrado na Figura 3), nas quais diversos tipos de microrganismos trabalham em conjunto para transformar a matéria orgânica (substrato) em produtos como metano, dióxido de carbono e gás hidrogênio. Para que o processo seja realizado adequadamente, os estágios de decomposição precisam estar perfeitamente coordenados entre si, e as condições físico-químicas que afetam diretamente essa coordenação devem ser favoráveis ao processo (FNR, 2010; CHERNICHARO, 1997).

Figura 3 – Etapas da biodigestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997).

A seguir, detalharemos cada etapa, incluindo as reações e componentes envolvidos.

### 3.4.1 Hidrólise

A etapa da hidrólise é a primeira etapa da biodigestão anaeróbia, em que ocorre a transformação de orgânicos complexos em orgânicos simples. No processo atuam bactérias fermentativas hidrolíticas, cujas enzimas liberadas decompõem o material por meio de reações bioquímicas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

Devido ao tamanho de suas moléculas, os materiais particulados complexos (polímeros) não podem ser consumidos por microrganismos sem que sejam transformados em compostos solúveis (geralmente monômeros) que possam atravessar a membrana celular das bactérias fermentativas hidrolíticas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011; CHERNICHARO, 1997).

Carboidratos, proteínas e gorduras presentes nos substratos se transformam em açúcares, aminoácidos e ácidos graxos. Estas conversões são conseguidas através da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas (CHERNICHARO, 1997).

Quando a matéria orgânica presente é complexa e de difícil degradação, a hidrólise é uma etapa limitante do processo, pois a solubilidade da matéria orgânica na etapa de acidogênese está diretamente ligada com a eficiência da biodigestão anaeróbia. Caso a solubilidade seja baixa, a eficiência da etapa de acidogênese será baixíssima e irá ocorrer o acúmulo de matéria orgânica, afetando todo o processo (KUNZ et al., 2019).

Esta etapa ocorre na ausência ou não de oxigênio e inclusive, contribui para a formação de um ambiente anaeróbio, pois é consumido uma quantidade de hidrogênio no processo de hidrogenação, destacando ainda mais seu papel crucial no processo (CHERNICHARO, 1997).

Com relação ao tempo, a depender do tipo de substrato a ser degradado, a velocidade em que o processo de hidrólise acontece pode variar em minutos até dias. A hidrólise dos carboidratos ocorre em poucas horas, a hidrólise de proteínas e lipídios em poucos dias. A lignocelulose e a lignina são degradadas lenta e incompletamente (KUNZ et al., 2019).

### 3.4.2 Acidogênese

Na acidogênese, os produtos gerados na hidrólise são absorvidos por bactérias acidogênicas e degradados a ácidos orgânicos de cadeia curta, moléculas com 1 a 5

carbonos (ex. ácidos butírico, propionico e acético), álcoois, óxidos de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono. A pressão parcial de hidrogênio durante o processo afeta diretamente o estado de oxidação dos produtos. Se for muito elevada, resultarão em produtos com maior quantidade de carbono (KUNZ et al., 2019; COELHO et al., 2018; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

A maioria das bactérias acidogênicas são anaeróbias estritas, embora haja aproximadamente 1% que consista em bactérias facultativas capazes de oxidar o substrato orgânico de forma oxidativa. Portanto, as bactérias anaeróbias estritas são protegidas contra a exposição ao oxigênio, que pode estar presente no meio (LETTINGA et al., 1995).

A acidogênese é a etapa de conversão mais rápida na cadeia alimentar anaeróbia. A taxa de crescimento bacteriano é vinte vezes maior e o rendimento bacteriano cinco vezes maior em comparação à etapa de metanogênese (van LIER et al., 2008).

### **3.4.3 Acetogênese**

A acetogênese é considerada uma etapa crítica ao processo de digestão anaeróbia. Nesta etapa, compostos oriundos da acidogênese são convertidos por bactérias acetogênicas em precursores do biogás (ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono) (FNR, 2010).

Dos produtos formados na acidogênese, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente na metanogênese. No entanto, ao menos 50% da Demanda Química de Oxigênio (DQO) biodegradável é convertida em propionato e butirato, produtos esses que devem ser decompostos em acetato e hidrogênio na etapa de acetogênese para posteriormente serem utilizados na metanogênese (CHERNICHARO, 1997).

A pressão parcial do hidrogênio desempenha um papel decisivo nessa etapa. Conforme ilustrado no Quadro 3, do ponto de vista termodinâmico, a degradação do propionato e do butirato não ocorre sob as condições padrão assumidas, devido a aspectos termodinâmicos desfavoráveis ( $\Delta G^\circ > 0$ ).



Quadro 3 – Compostos e reações envolvidas na acetogênese e os respectivos  $\Delta G^\circ$ .

Nome	Ácido conjugado	Reação química/ composto químico	$\Delta G^\circ$ (k.J.mol <sup>-3</sup> )
Dióxido de carbono/ hidrogênio		$2CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_2COOH + 2H_2O$	-104,6
Formiato	Ácido fórmico	$HCOOH$	
Acetato	Ácido acético	$CH_3COOH$	
Propionato	Ácido propiônico	$CH_3(CH_2)COOH + 2H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + CO_2 + 2H_2O$	+76,1
Butirato	Ácido butírico	$CH_3(CH_2)COOH + 2H_2O \leftrightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$	+48,1
Lactato	Ácido láctico	$CH_3CHOHCOOH + 2H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + 2HCO_3 + H^+ + H_2$	-4,2
	Etanol	$CH_3(CH_2)OH + H_2O \leftrightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$	+9,6

Fonte: Adaptado de Kunz et al. (2019).

As reações podem se deslocar para o lado dos produtos, favorecendo a produção de acetato, o que é desejável, já que este é um dos compostos utilizados na metanogênese para formar o biogás. Esse deslocamento ocorre quando a concentração de hidrogênio é baixa, um ponto crucial no processo. Deve haver um equilíbrio na concentração de hidrogênio, pois parte dos microrganismos metanogênicos utiliza hidrogênio para produzir metano, enquanto a pressão parcial de hidrogênio deve ser baixa o suficiente ( $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  bar) para evitar a inibição das bactérias acetogênicas devido ao excesso de hidrogênio, o que paralisaria a produção de ácidos de cadeia curta (KUNZ et al., 2019).

Caso a conversão não ocorra, os produtos da hidrólise e da fermentação ácida podem se acumular no reator, inibindo a metanogênese (FORESTI et al., 1999). Portanto, é correto afirmar que as bactérias acetogênicas estabelecem uma relação de simbiose com as Arqueas metanogênicas.

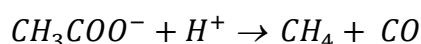
#### 3.4.4 Metanogênese

A metanogênese é a quarta etapa da biodigestão anaeróbia e ocorre em condições estritamente anaeróbias. Nela há a formação de dióxido de carbono e metano através da ação das Arqueas metanogênicas, composto mais importante

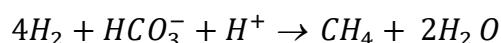
pensando no potencial do biogás de gerar energia. (KUNZ et al., 2019; CHERNICHARO, 1997).

Os microrganismos presentes nesta etapa, podem ser divididos em dois grupos principais:

i) Metanogênicas acetoclásticas: convertem o acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) a metano. Poucas espécies de metanogênicas sejam capazes de formar metano a partir do acetato, no entanto, são os microrganismos responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda a produção de metano:



ii) Metanogênicas hidrogenotróficas: produzem o metano a partir do dióxido de carbono e do hidrogênio. São de extrema importância na manutenção e equilíbrio da digestão anaeróbia, pois são responsáveis pelo consumo do hidrogênio formado nas etapas prévias. Dessa forma, a pressão parcial de hidrogênio no meio é reduzida, possibilitando as reações de produção das etapas de acidogênese e acetogênese (CHERNICHARO, 1997).



A taxa de crescimento do metanogênicas acetoclásticas é muito baixa, resultando em tempos de duplicação de vários dias (ARAUJO, 2014). Na ausência das metanogênicas acetoclásticas, o acetato produzido durante a biodigestão é oxidado pelas bactérias homoacetogênicas produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , (os quais são utilizados como substrato pelas arqueas metanogênicas hidrogenotróficas, produzindo metano (KUNZ et al., 2019). Isso explica porque os reatores anaeróbicos requerem um tempo muito longo tempo de partida com lodo não adaptado. Já as bactérias hidrogenotróficas têm uma taxa de crescimento máxima muito maior se comparado com as bactérias acetoclásticas, com tempos de duplicação de 4 a 12 horas (ARAUJO, 2014).

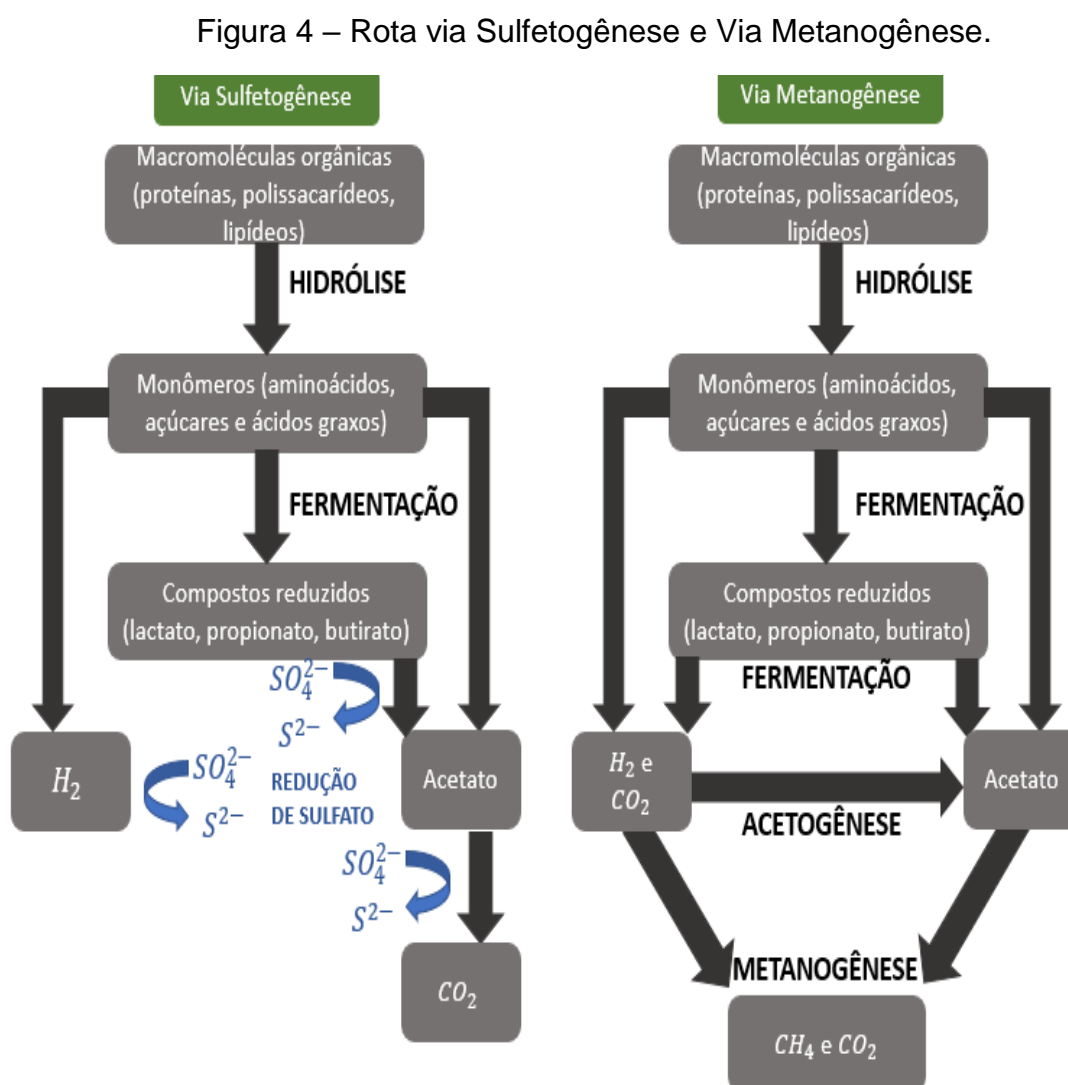
### 3.4.5 Sulfetogênese

A sulfetogênese é, em geral, considerada indesejável, pois o produto de interesse é o biogás rico em metano e nesta etapa, ocorre a oxidação de material orgânico que poderia ser transformado em metano. As bactérias redutoras do íon sulfato (BRS) utilizam o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) presente no meio como aceptor final de elétrons para oxidar os compostos orgânicos e o hidrogênio, reduzindo o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) a sulfeto ( $\text{HS}^-$ ) (CHERNICHARO, 1997; LETTINGA et al., 1995).

As bactérias redutoras do íon sulfato podem degradar uma ampla faixa de substâncias, como hidrogênio, formiato, acetato, metanol, piruvato, propionato, butirato, ácidos graxos de cadeia longa e ramificada, lactato, álcool, fumarato, succinato, malato e compostos aromáticos (CHERNICHARO, 1997).

Dessa forma, as bactérias redutoras do íon sulfato acabam competindo com as bactérias da fermentativas de outras etapas da biodigestão anaeróbia. Pode ocorrer competição entre as BRS e bactérias fermentativas acidogênicas por açúcar e aminoácidos; entre BRS e Bactérias acetanogênicas por substratos sintróficos, como ácidos graxos voláteis e etanol, e entre BRS e Bactérias Metanogênicas por acetato e hidrogênio (BARBOSA, 2009).

A Figura 4 apresenta comparativamente as rotas de degradação da matéria orgânica via sulfetogênese e metanogênese.



Fonte: Adaptado de Barbosa (2009).

No Quadro 4, podemos observar para diferentes compostos, as reações que ocorrem na sulfetogênese e nas etapas anteriores e o  $\Delta G^\circ$  a 37°C de cada uma delas.

Quadro 4 – Compostos e reações envolvidas ao longo da biodigestão.

Reações	$\Delta G^\circ$ (kcal/reação)
<b>Acetato</b>	
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$	-47,6
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31,9
<b>Hidrogênio</b>	
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-151,9
$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,6
<b>Metanol</b>	
$4\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-362,0
<b>Propionato</b>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2$	+76,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 0,75\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 0,75\text{HS}^- + 0,25\text{H}^+$	-37,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 1,75\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 3\text{HCO}_3^- + 1,75\text{HS}^- + 0,5\text{H}^+ + 0,25\text{OH}^-$	-88,9

Fonte: Adaptado de Colturato (2015).

Com base na energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), é possível observar que o metanol é o composto que se degrada com maior facilidade durante o processo de sulfetogênese. Da mesma forma, o mecanismo de decomposição do propionato também demonstra condições favoráveis, embora sua eficácia esteja diretamente relacionada à presença de sulfato no ambiente. A geração de metano e sulfeto de hidrogênio a partir de acetato é um fenômeno que ocorre de forma espontânea. No entanto, a viabilidade deste processo pode ser significativamente ampliada pela presença abundante desses substratos em um reator anaeróbio (COLTURATO, 2015).

Um ponto que favorece a sulfetogênese é o fato de que a redução de sulfato independe da pressão parcial de hidrogênio (LENS et al., 1998), sendo assim, esta etapa é menos sensível às variações de carga se comparados com a metanogênese.

A competição bacteriana é maior quando ocorre o aumento da concentração relativa de  $\text{SO}_4^{2-}$  em relação à concentração de DQO. Os fatores que mais fortemente influenciam essa competição são o pH e a relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  na matéria orgânica que será degradada (CHERNICHARO, 1997).

Foi observado que em reatores anaeróbios operados com excesso de sulfato, as bactérias redutoras de sulfato são as espécies predominantes (VISSER et al., 1996).

### 3.5 SULFETO DE HIDROGÊNIO

O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor com odor desagradável de ovo podre e alta toxicidade para a saúde humana. Dependendo da concentração inalada no ar, pode ser fatal. A fração de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) no biogás pode variar, como discutido na seção 3.1. No entanto, mesmo em pequenas concentrações presentes no biogás não dessulfurizado, o  $H_2S$  possui efeitos extremamente tóxicos, conforme detalhado no Quadro 5.

Quadro 5 – Efeito tóxico do  $H_2S$  para diferentes concentrações do componente.

Concentração (no ar)	Efeito
0,03 – 0,15 ppm	Limite de percepção (odor de ovo podre)
15 – 75 ppm	Irritação dos olhos e vias respiratórias, enjoo, vômito, dores de cabeça, desmaios
150 – 300 ppm (0,015 – 0,03%)	Paralisia dos nervos olfativos
> 375 ppm (0,038%)	Morte por intoxicação (após várias horas)
> 750 ppm (0,075%)	Desmaio e morte por parada respiratória em 30 – 60 min
> = 1000 ppm (0,1%)	Morte em poucos minutos por paralisia respiratória

Fonte: Adaptado de FNR (2010).

O  $H_2S$  é um dos principais componentes indesejados no biogás, pois pode afetar significativamente o desempenho e a durabilidade dos componentes dos sistemas de conversão de energia, purificação e armazenamento, pois pode causar a corrosão de estruturas metálicas (ABATZOGLOU et al., 2009).

A reação com a água forma ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), que é altamente corrosivo e causa desgaste nos equipamentos (COLTURATO, 2015; MULU, 2021). Além disso, o cheiro característico do  $H_2S$  pode tornar o biogás impróprio para uso em aplicações

onde o odor é um fator importante, como em cozinhas e aquecimento doméstico (BARBOSA et al., 2005).

Diante todos os problemas acarretados (mau odor, corrosão, riscos à saúde), não é possível utilizar o biogás bruto produzido em uma usina sem a integração de uma etapa de dessulfurização. (FNR, 2010).

### 3.6 UTILIZAÇÃO BIOGÁS

O biogás obtido pela biodigestão anaeróbia pode ser utilizado em diversas aplicações, a depender da quantidade de metano e a pureza do gás. Dentre elas, destacam-se: produção de eletricidade, calor e geração de vapor em residências e indústria, injeção na rede de gás natural e combustível veicular (KHAN et al., 2017).

Devido ao elevado valor energético do metano em comparação com os outros componentes presentes no biogás, é possível dizer que a energia disponível no biogás é diretamente proporcional à concentração de metano na sua composição (AWE et al., 2017).

A estratégia de tratamento do biogás está diretamente relacionada à sua composição, que varia consideravelmente, conforme discutido nas seções anteriores, e ao propósito específico para o qual o biogás será utilizado. Portanto, o tipo de tratamento a ser aplicado para remover os principais compostos indesejáveis varia de acordo com a aplicação (COLTURATO, 2015). Em algumas situações, pode ser necessário uma purificação de biogás a biometano, cujas concentrações de  $\text{CH}_4$  variam de 95 a 99% e de  $\text{CO}_2$  de 1 a 5%, sem vestígios de  $\text{H}_2\text{S}$  (ADHAN et al., 2019). Em outros usos, apenas a remoção de alguns compostos, como o  $\text{H}_2\text{S}$  já é suficiente.

Basicamente, o tratamento do biogás é composto por duas etapas:

- 1) Limpeza
- 2) Purificação

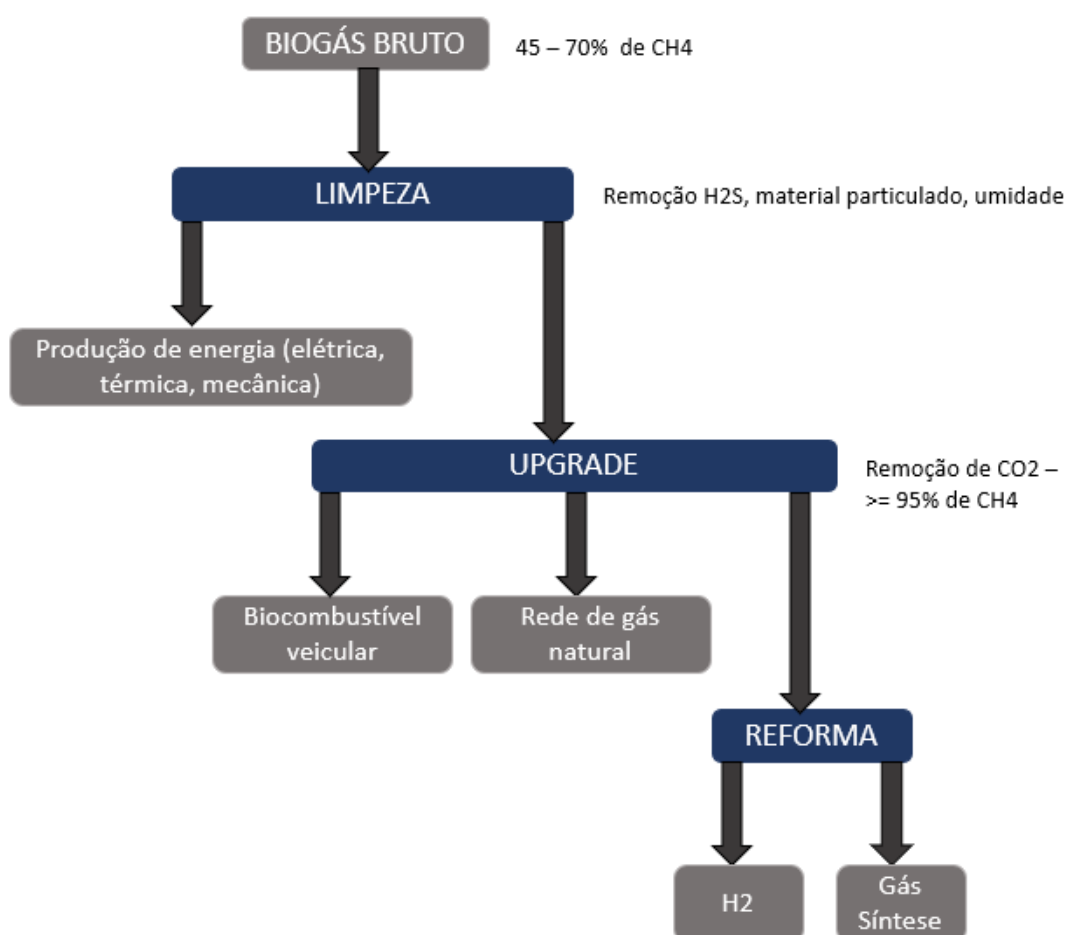
Na etapa de limpeza, ocorre a remoção dos compostos indesejados e contaminantes do biogás ( $\text{H}_2\text{S}$ , poeira, umidade). Após essa etapa, o biogás pode já pode ser utilizado para gerar energia térmica e elétrica. Na etapa de purificação, a intenção é aumentar o poder calorífico do biogás, removendo o  $\text{CO}_2$  e transformando-o em biometano. Dessa forma, alcançam-se níveis de poder calorífico semelhantes ao do gás natural, tornando-o uma alternativa a esse combustível em diversas aplicações, como a utilização na rede de gás e como combustível veicular. No caso

deste último, o biometano pode ser convertido em gás comprimido ou biometano líquido, o que facilita o seu armazenamento (MILANEZ, 2018; KADAM, 2017).

Além disso, o biogás pode ser convertido em gás de síntese ou hidrogênio, utilizando métodos de reforma. Reforma catalítica com catalisadores à base de níquel são amplamente utilizados para converter o biogás em gás de síntese (KADAM, 2017; MULU, 2021). Dessa forma, o gás de síntese obtido pode ser aplicado a células combustíveis para geração de eletricidade ou como matéria-prima para síntese de amônia ou de metanol, dois outros produtos de grande interesse para a indústria. Ademais, o gás de síntese pode ainda ser utilizado para gerar combustíveis na fase líquida via síntese de Fischer-Tropsch (LINO, 2015).

A Figura 5 condensa os principais usos do biogás e quais etapas ele deve ser submetido.

Figura 5 – Diferentes tratamentos e respectivas finalidades para o biogás.

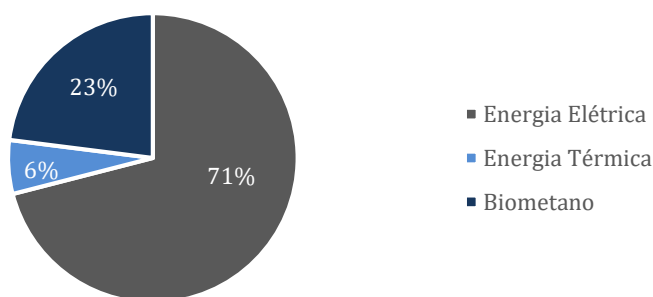


Fonte: Adaptado de Milanez (2018), Kadam (2017) e Mulu (2021).

### 3.6.1 Uso do Biogás no Brasil

Segundo o Panorama do biogás no Brasil 2021, publicado pela CIBiogás (2021), o biogás produzido no Brasil é destinado principalmente para a produção de energia elétrica (71% do biogás total produzido no país), estas plantas encontram-se no mercado regulado (Ambiente de Contratação Regulada - ACR), no mercado livre (Ambiente de Contratação Livre - ACL) e em sistemas isolados (*off grid*). Em seguida, apesar de contar com apenas 10 plantas, 23% do biogás produzido é purificado a biometano para autoconsumo ou comercialização. E por fim, o biogás é utilizado também para produzir energia térmica para produzir vapor ou secagem de grãos para ração (Figura 6).

Figura 6 – Principais utilizações do biogás no Brasil em 2021.



Fonte: Adaptado de CIBiogás (2021).

### 3.6.2 Parâmetros para utilização do biogás

O biogás tem várias aplicações comerciais, porém, antes de qualquer uso, é essencial realizar pelo menos a limpeza de certos componentes, como é o caso do  $H_2S$ . Isso se deve ao fato de que a presença de  $H_2S$  pode ser prejudicial para os dispositivos de conversão e armazenamento, causando corrosão, incrustação, emissões ambientais prejudiciais e riscos para a saúde humana, conforme descrito na seção 3.5 (KUNZ et al., 2019).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) determina em sua Resolução ANP nº 16/2014 que o teor de  $H_2S$  no biogás não pode exceder  $250 \text{ mg/Nm}^3$  (miligramas por metro cúbico), o que corresponde a cerca de 0,1% em volume (ANP, 2014). Já a União Europeia estabeleceu, por meio da



Diretiva 2009/28/EC, um limite de 100 mg/Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>S para o biogás destinado a ser injetado na rede de gás natural (*European Union, 2009*).

Neste contexto, este estudo direcionará sua atenção primordialmente para a remoção do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) do biogás. A escolha desse foco se justifica pelo papel crucial que essa etapa desempenha em toda a cadeia de aproveitamento energético do biogás. O Quadro 6 apresenta alguns padrões necessários para algumas das aplicações anteriormente descritas.

Quadro 6 – Limites de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O para diferentes aplicações do biogás.

APLICAÇÕES	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub> (% v/v)	H <sub>2</sub> O (% v/v)
Caldeiras	< 250 ppm	25-30	6
Fogão doméstico	<10 ppm	25-30	6
Motor de cogeração	< 1000 ppm	25-30	<3
Veículos	5 mg/m <sup>3</sup>	< 4	<3
Rede de gás natural	2- 15 mg/ m <sup>3</sup>	≤ 3	1-8

Fonte: Adaptado de Khan (2017).

### 3.7 DESSULFURIZAÇÃO

Diante do contexto apresentado nos itens anteriores, é indispensável a remoção do H<sub>2</sub>S para posterior utilização.

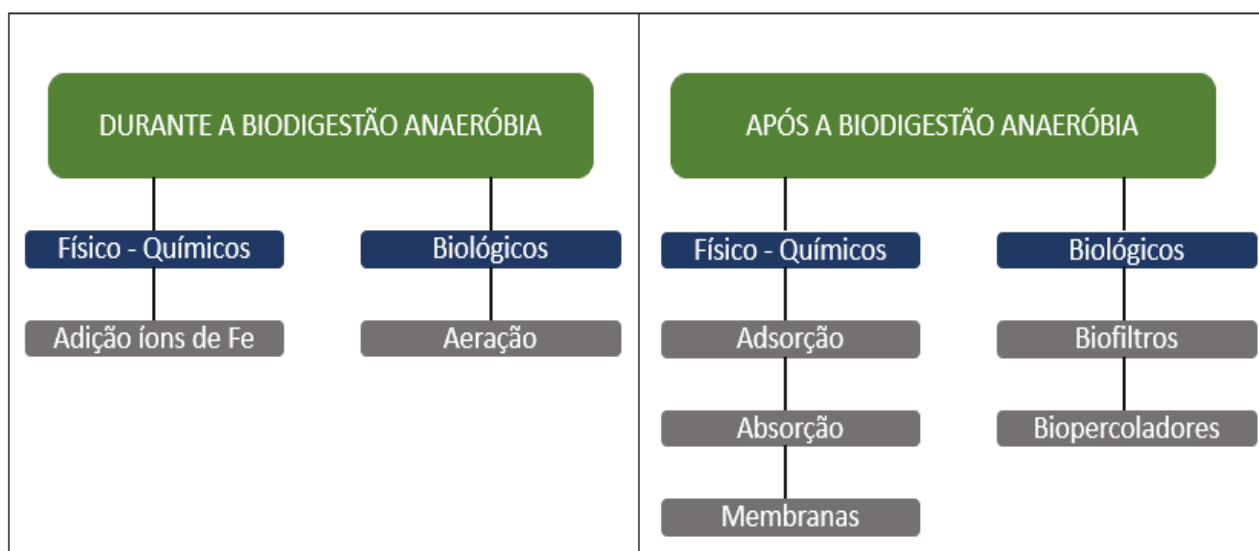
Existem vários métodos para remover o H<sub>2</sub>S do biogás, incluindo métodos físicos, químicos e biológicos. Cada um desses métodos tem suas próprias vantagens e desvantagens, e a escolha do método a ser utilizado depende de vários fatores, como o nível de H<sub>2</sub>S no biogás, o volume de biogás produzido e as restrições orçamentárias (FNR, 2010).

No que tange às tecnologias para remoção de H<sub>2</sub>S, estas podem ser aplicadas durante o processo de biodigestão (*in situ*) ou após o processo de digestão. As tecnologias podem ainda ser classificadas em dois grandes grupos de acordo com

seu princípio: as físico-químicas e as biotecnológicas. A Figura 7 traz essa divisão e as principais técnicas dentro de cada grupo.

As tecnologias físico-químicas são as que dominam o mercado atualmente, enquanto que as biotecnológicas vem ganhando espaço por apresentarem as mesmas eficiências que as tecnologias físico-químicas, mas com menor custo (FNR, 2010).

Figura 7 – Tecnologias de Remoção de  $H_2S$  Baseada no Momento de Aplicação e na Metodologia de Tratamento.



Fonte: Adaptado de FNR (2010).

### 3.8 MÉTODOS DE DESSULFURIZAÇÃO

A seguir, serão detalhados os principais métodos de dessulfurização encontrados na literatura, assim como suas vantagens e desvantagens.

#### 3.8.1 Adição de íons de Ferro

É possível reduzir o teor de  $H_2S$  por meio da sua precipitação com íons de ferro formando sulfeto. Neste processo de remoção de  $H_2S$ , há a adição de  $FeCl_3$  dentro do biodigestor que reage com o  $H_2S$ , ligando-se e precipitando sob a formação de íons sulfeto ( $S^{2-}$ ) (FNR, 2010). O precipitado pode ser facilmente separado do líquido posteriormente junto com o lodo digerido. As reações envolvidas estão descritas no Quadro 7.

Quadro 7 – Reações envolvidas na remoção de  $H_2S$  pela adição de íons de Ferro.

Tratamento	Reações estequiométricas
$FeCl_3$	$2FeCl_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + S + 6HCl$
$Fe(OH)_n$	$2Fe(OH)_3 + H_2S \rightarrow 2Fe(OH)_2 + S + 2H_2O$ $2Fe(OH)_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2H_2O$
Óxidos de ferro	$FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O$ $Fe_3O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$

Fonte: Adaptado de FNR (2010).

É um processo relativamente simples, tornando-o viável para pequenos produtores de biogás. No entanto, apesar da eficácia das reações químicas na redução do  $H_2S$ , os níveis de remoção não atingem as concentrações limite estabelecidas para o biogás destinado à utilização em células a combustível ou na injeção em gasodutos de biogás natural. Com esta metodologia, as concentrações alcançadas são  $\leq 100$  ppm de  $H_2S$  (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Além disso, a adição de óxidos de ferro aumenta a formação de lodos no fundo do biodigestor, o que pode comprometer o desempenho do sistema a longo prazo. Outro ponto negativo é que a adição excessiva de óxidos de ferro pode afetar a microbiota presente no biodigestor, prejudicando a produção de biogás. Por isso, é importante monitorar a concentração de ferro no efluente e implementar medidas de tratamento adequadas, como a remoção frequente do sedimento formado no biodigestor para evitar perdas do volume interno e alteração da capacidade de produção de biogás por mudanças no tempo de retenção hidráulica (FNR, 2010).

### 3.8.2 Aeração

Outra técnica *in situ* é via ação de microrganismos que oxidam o  $H_2S$  a enxofre elementar ( $S^0$ ). Para isso, é necessário que haja a presença de oxigênio dentro do biodigestor, que ocorre através da microaeração ou injeção direta de ar (KUNZ et al., 2019).

Para aplicação desta técnica, o suprimento de oxigênio precisa ser cuidadosamente calculado e monitorado. Se a razão molar de consumo de oxigênio com sulfeto for maior ou igual a dois ( $\geq 2$ ), o sulfato será o principal produto a ser formado. No entanto, se a razão apresentar valores entre 0,5 a 1,0, os produtos formados serão representados em sua maioria pelo enxofre elementar (FNR, 2010). As bactérias *Thiobacillus* conduzem a oxidação aeróbica biológica de  $H_2S$  para enxofre elementar e sulfatos desta maneira. Elas prosperam na superfície do digestato, que fornece a superfície microaerofílica necessária (KASULLA et al., 2021).

Digestores de larga escala possuem uma redução de  $H_2S$  estimada de 80-99%, dependendo da temperatura, tempo de reação, e do volume e posição do ar (MCKINSEY, 2003).

Apesar de ser uma metodologia simples, eficiente e de baixo custo para a remoção de  $H_2S$ , existem desvantagens associadas ao processo. A dosagem errada de ar no sistema pode vir a causar misturas potencialmente explosivas (6-12% v.v<sup>-1</sup> 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. Como resultado, o processo de fermentação é interrompido, e a formação de metano é prejudicada. Como resultado, a produção de biogás diminui. Além disso, a oxidação do  $H_2S$  pode gerar depósitos de enxofre elementar dentro do biodigestor, aumentando o volume de lodo, que deverá ser removido com frequência, já que o enxofre residual ou sulfatos no sistema podem levar à reformação de  $H_2S$  e à deposição de aglomerados de enxofre nas superfícies, aumentando o risco de corrosão. (FNR, 2010; KASULLA et al., 2021)

Além disso, a presença de traços de oxigênio e nitrogênio resultantes da adição de ar no sistema pode limitar a aplicabilidade do uso do biogás. (FNR, 2010)

### **3.8.3 Adsorção**

A adsorção é uma operação unitária frequentemente empregada para a remoção do sulfeto de hidrogênio. Trata-se de um processo muito eficiente na redução do  $H_2S$  no biogás (< 5 ppm), se tornando uma alternativa muito atraente para os casos que há a necessidade de baixos níveis de  $H_2S$  no biogás, como é o caso de células a combustível (BEIL; BEYRICH, 2013).

O mecanismo de adsorção é caracterizado pela adesão de uma espécie química na superfície de um sólido (ROUQUEROL et al., 2014). O sólido nesse processo é chamado de adsorvente e deve ter elevada área superficial e porosidade. Adsorvato é o nome que se dá ao fluido em contato com o adsorvente e adsorbato é a espécie química retida pelo adsorvente (CURBELO, 2002).

No estudo em questão, o biogás é o adsorvato e o  $H_2S$  o adsorbato. Como adsorvente, muitos materiais são utilizados e há um esforço para desenvolver adsorventes eficientes para dessulfuração do biogás. Dentre os materiais utilizados, podemos destacar: carvão ativado, óxidos de metal, zeólitas, carbonos, materiais porosos modificados com amina e estruturas metal-orgânicas (MOFs) (QUAN et. al, 2021).

Dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podemos classificar a adsorção em dois tipos: adsorção física, fisissorção e adsorção química, quimissorção (CAVALCANTE JR., 1998).

Na fisissorção, a molécula de gás atrai e adere à superfície do adsorvente usando forças intermoleculares, as chamadas forças de Van der Waals, não havendo alteração química das moléculas envolvidas (CLAUDINO, 2003).

Trata-se de processo normalmente exotérmico, mas o calor de adsorção é pequeno, variando de 2 a 20 kJ/gmol (MAGOMNANG; VILLANUEVA, 2014). É uma reação inespecífica e camadas mononucleares sobrepostas podem ser formadas. A força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (CURBELO, 2002). Pela característica da ligação, as moléculas que se ligam à superfície do adsorvente são mais fáceis de remover, dessa forma, a regeneração do adsorvente é facilitada.

Na quimissorção, ocorre ligações químicas entre as moléculas do adsorbato e os pontos ativos na superfície do adsorvente, e comporta-se mais como uma reação química. As ligações formadas na quimissorção são muito mais fortes do que aquelas na fisissorção, e são acompanhadas de uma grande liberação de calor. Esse processo tende a ser irreversível, resultando em alterações na estrutura das moléculas que foram inicialmente adsorvidas (CAVALCANTE JR., 1998).

A adsorção química é altamente específica e nem todos os adsorventes possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato desejado. Devido à natureza das ligações, as moléculas ocupam certos locais de adsorção na

superfície do adsorvente e só uma camada de moléculas adsorvidas quimicamente é formada (MORGADO, 2018).

Vale ressaltar que durante o processo de adsorção, a adsorção química e a física podem ocorrer simultaneamente (CAVALCANTE JR., 1998).

No Quadro 8, pode-se observar as principais características da adsorção física e química.

Quadro 8 – Características da adsorção física e química.

Características	Adsorção física	Adsorção química
Calor de adsorção	Baixo (1 a 1,5 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto (mais de 1,5 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Especificidade	Não específica	Específica
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamadas, não havendo dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada, pode envolver dissociação
Forças de adsorção	Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Reversibilidade	Rápida, não ativada (ou pouco ativada) e reversível	Ativada, pode ser lenta ou rápida e irreversível

Fonte: Adaptado de Ruthven (2008).

A escolha do adsorvente é um passo crucial para a remoção do  $H_2S$  do biogás, pois a natureza físico-química do adsorvente é fator determinante. Fatores como área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente influenciam diretamente na capacidade e taxa de adsorção. (DOMINGUES, 2005). É necessário atenção especial ao tamanho dos adsorventes, pois o processo de adsorção normalmente ocorre em reatores de leito fixo e o uso de partículas muito finas pode causar problemas de empacotamento e perda de carga. Tipicamente, os adsorventes são comercializados na forma de aglomerados macroporosos com ou sem forma definida, denominados pellets (RUTHVEN, 2008).

Tratando-se de larga escala, deve-se atentar para outras características importantes, como resistência mecânica e custo. Do ponto de vista industrial, a capacidade de regeneração do adsorvente escolhido é uma questão relevante a fim de reduzir os custos e minimizar os resíduos gerados (SIGOT et al., 2015).

Dentre os vários adsorventes disponíveis no mercado, os mais utilizados são: carbono ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as zeólitas (MENEZES, 2017).

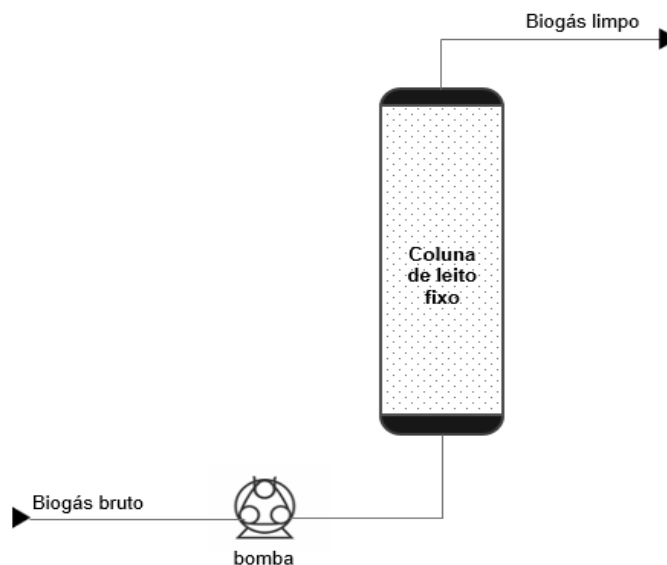
Dentre os adsorventes disponíveis para o processo de remoção do  $H_2S$  do biogás, o carvão ativado é o mais utilizado (COLTURATO, 2015). Trata-se de um material poroso com alta superfície específica e capacidade de adsorção.

No entanto, uma das preocupações com o uso de carvão ativado é a geração de resíduos sólidos que precisam ser descartados corretamente. De acordo com Aguiar et al. (2019), a disposição inadequada de resíduos sólidos de carvão ativado pode levar à contaminação do solo e da água, além de ser potencialmente prejudicial à saúde humana.

Há pesquisas em andamento para desenvolver formas de reutilização do carvão ativado utilizado, a fim de minimizar a geração de resíduos. Segundo Zhao et al. (2021), o carvão ativado utilizado em sistemas de adsorção para remoção de  $H_2S$  pode ser regenerado e reutilizado diversas vezes, desde que seja submetido a tratamentos específicos. Isso pode reduzir significativamente a quantidade de resíduos gerados e o impacto ambiental do processo.

Os dispositivos de leito fixo são os mais comuns e consistem em um leito de material adsorvente fixo, onde o biogás é forçado a passar através do leito. O material adsorvente retém o  $H_2S$  presente no biogás, permitindo que o gás limpo seja coletado na saída do leito. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. Inicialmente, a concentração do adsorvato efluente à coluna é baixa, uma vez que o adsorvente pode, efetivamente, reter os compostos (adsorvatos) que entram na coluna. A concentração da solução efluente à coluna aumenta, à medida que o adsorvente retém o adsorvato, até que, no ponto de saturação deste adsorvente, a concentração efluente se iguale à do afluente a coluna (GASPAR, 2003; NASCIMENTO, 2014).

Figura 8 – Esquema de adsorção em leito fixo.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2014).

O reator instalado em série na linha do biogás. Geralmente, estes reatores são construídos em material inerte à corrosão, como containers de PVC ou até mesmo aço inox (o último apresentando elevados custos) (FNR, 2010).

#### 3.8.4 Absorção

A absorção é um processo de separação utilizado para remover gases ou líquidos dissolvidos em um solvente. O processo de absorção ocorre por meio da transferência de massa entre o  $H_2S$  no gás e o solvente na solução, devido à solubilidade entre ambos e à diferença de concentração, resultando em uma redução na concentração de  $H_2S$  no gás de saída (XIAO et al., 2008).

Nos processos físicos, não há reações químicas, ocorrendo, apenas, dissolução de compostos em um absorvente não volátil, o qual encontra-se insaturado pelo contaminante no início do processo (COLTURATO, 2015).

Quando em um processo de absorção tem-se a ocorrência de uma reação química entre o gás absorvido fisicamente e o líquido solvente, podendo este líquido ser ou não regenerado, o processo é denominado absorção química. (WELTY; WICKS; WILSON, 2007).



### 3.8.4.1 Absorção Física

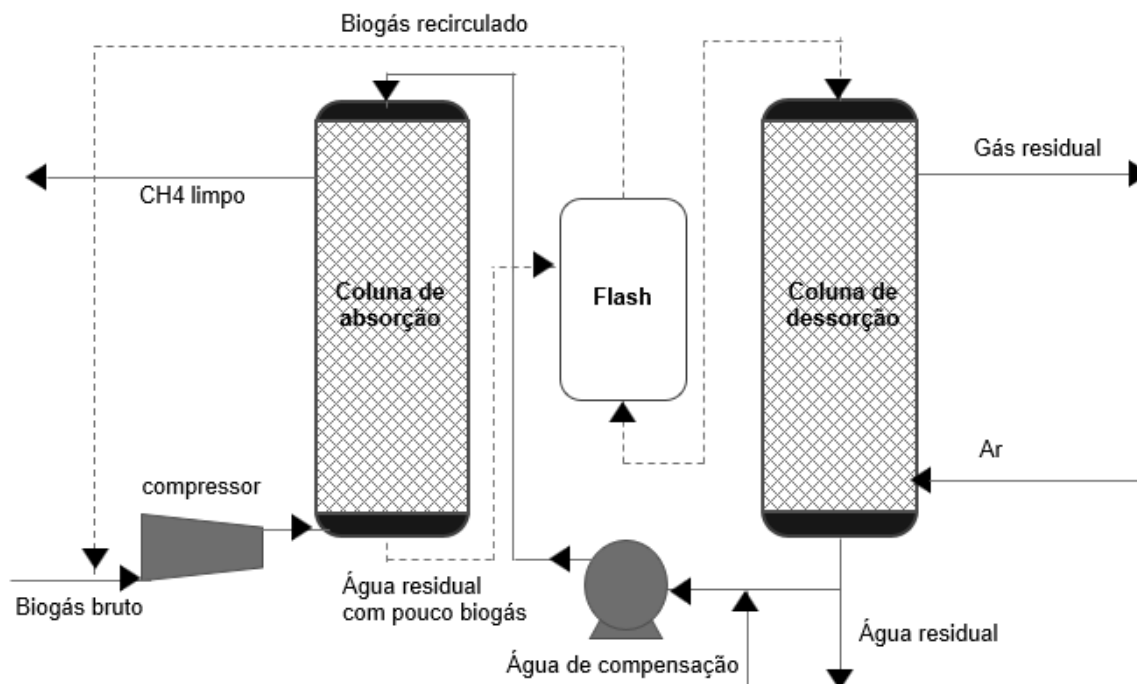
Muitos poluentes encontrados em fluxos gasosos têm baixa solubilidade em água, o que demanda uma grande quantidade desse absorvente para garantir uma eficiência de remoção satisfatória durante o processo de lavagem do gás. Especificamente no caso do  $H_2S$  e  $CO_2$ , a água pode ser usada como absorvente, mas também é possível utilizar solventes químicos com alta seletividade para  $H_2S$ , como metanol, carbonato de propileno e éteres de polietileno glicol, são usados em vez de água (KASULLA et al., 2021). Notavelmente, a solubilidade do sulfeto de hidrogênio em água é cerca de três vezes maior que a do dióxido de carbono (COLTURATO, 2015).

O processo é aprimorado com o aumento da pressão do sistema (5 a 10 bar) (COLTURATO, 2015). A lavagem de água em alta pressão é a tecnologia mais comum e bem estabelecida usada para remover  $CO_2$  e  $H_2S$  do biogás, uma vez que esses gases são mais solúveis em  $H_2O$  do que o  $CH_4$ . Na Europa, é o método utilizado em cerca de metade das usinas (FNR, 2010).

A pressão operacional da lavagem em alta pressão é de 10 bar, onde o biogás é alimentado na parte inferior de uma coluna preenchida enquanto a água é alimentada em contracorrente, conforme mostrado na Figura 9. Nesta coluna, o sulfeto de hidrogênio, o dióxido de carbono e a amônia se dissolvem na água, assim como quaisquer partículas e microrganismos que possam estar presentes no gás bruto. A absorção física dos gases é regida pela Lei de Henry, que afirma que, a uma temperatura constante, a quantidade de qualquer gás dissolvido é diretamente proporcional à sua pressão parcial na corrente de gás. Também é observado que a solubilidade do  $CO_2$  pode ser aumentada a baixas temperaturas.

Essas substâncias são então eliminadas do sistema após a diminuição da pressão da água (FNR, 2010).

Figura 9 – Esquema de absorção para limpeza de biogás.



Adaptado de Khan (2017).

A água residual que sai da base do lavador está saturada com  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}$  e uma pequena quantidade de  $\text{CH}_4$  é regenerada e recirculada de volta para a torre de absorção. A regeneração é realizada pela redução da pressão ou pela remoção com ar em uma coluna de dessorção. No entanto, deve-se atentar ao nível de concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , pois quando este é alto, não é recomendado a remoção com ar, pois a água rapidamente se contamina com enxofre elementar, o que causa corrosão e problemas operacionais (KHAN, 2017).

A água 'regenerada' resultante pode ser recirculada ou usada apenas uma vez. O consumo de água é de cerca de  $150 \text{ L/nm}^3$  de biogás bruto em processos não regenerativos. As plantas que reutilizam a água usam cem vezes menos água do que aquelas que não o fazem. Antes de ser descarregada na atmosfera, a água usada precisaria ser adequadamente tratada (KASULLA et al., 2021).

O processo tem como vantagem a alta eficiência, com recuperação de metano ( $> 97\%$ ), a manutenção simplificada, a capacidade de tratar gases saturados de vapor de água (contanto que seguido por secagem), a confiabilidade comprovada na prática, a coabsorção de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ , além do uso de água (um absorvente facilmente acessível, seguro e de baixo custo). No entanto, há altos custos operacionais, pois é

necessário um alto consumo de energia durante o processo de regeneração da água (FNR, 2010; KHAN, 2017).

#### 3.8.4.2 Absorção Química

A absorção química envolve a reação química do  $H_2S$  com um reagente químico presente no líquido de absorção (KHAN, 2017).

Segundo Colturato (2015), nesse processo, intensificam a transferência de massa da fase gasosa para a líquida, aumentando a remoção do sulfeto de hidrogênio. Dentre os principais solventes utilizados em processos de dessulfuração de biogás em lavadores químicos soluções de aminas, amônias, soluções alcalinas e soluções oxidantes.

Mudanças no pH afetam a solubilidade do composto que se quer transferir. A transferência de massa, como conhecida como lavagem ácido-base, utiliza reações químicas de dissociação em formas iônicas solúveis para melhorar a solubilidade do composto alvo (COLTURATO, 2015).

A lavagem oxidante fixa o sulfeto como enxofre, regenera a solução de lavagem e acelera a taxa de transferência, permitindo às vezes a utilização de ambas as reações simultaneamente. Geralmente, as reações de oxidação são irreversíveis do ponto de vista químico. Como a reação é irreversível, enquanto houver reagente, qualquer quantidade do  $H_2S$  no biogás que for solubilizado reagirá imediatamente (COLTURATO, 2015).

A utilização de aminas para remover o  $H_2S$  do biogás trata-se de uma lavagem ácido-base, devido ao fato das soluções alcanolaminas serem básicas e o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio possuírem caráter ácido (BALL e VELDMAN, 1991).

Este processo é comumente usado em refinarias e em plantas petroquímicas. Muitas aminas diferentes podem ser usadas no tratamento de gás, como a dietanolamina (DEA), a monoetanolamina (MEA), a metildietanolamina (MDEA), a diisopropanolamina (DIPA) e a aminoetoxietanol (DGA) (KHAN, 2017).

### 3.9 MEMBRANAS

A remoção de  $H_2S$  do biogás por membranas é um processo relativamente novo e promissor, que se baseia na separação seletiva de compostos por meio de membranas com permeabilidade seletiva (KHAN et al., 2020). De modo geral, as membranas podem ser descritas como barreiras que dividem duas

fases e limitam de forma completa ou parcial o transporte de diversas espécies químicas de uma maneira bastante particular (MARK C. PORTER, 1990). A parte da corrente de alimentação que atravessa a membrana é chamada de permeado e a parcela que é retida é denominada de concentrado ou retido.

O transporte de substâncias através de uma membrana requer uma força motriz, como o gradiente de potencial químico. Este gradiente, que pode estar ou não associado a um gradiente de potencial elétrico, geralmente é definido por gradientes de pressão e concentração. A estrutura da membrana e a força motriz determinam o mecanismo de transporte - convecção ou difusão - e a seletividade da membrana (HABERT et al, 2006).

Para membranas de separação de gases, o transporte de permeantes através da membrana ocorre devido à existência do gradiente de potencial químico, onde os componentes são transferidos para o lado de menor potencial. Este gradiente resulta da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da membrana (PEISINO, 2009).

De acordo com Jardim (2013) e Haider et al. (2016), existem duas características que determinam o desempenho da membrana: permeabilidade (o fluxo de um gás específico através da membrana) e seletividade (a preferência da membrana em permitir a passagem de um gás e impedir o outro) (BAENA-MORENO et al., 2020).

A seleção do material correto é um dos principais desafios para a indústria na produção de membranas sintéticas para se adequar a cada processo.

A habilidade de seleção nos procedimentos de diálise, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração tem relação direta com as dimensões dos componentes no fluido e com a porosidade da membrana. Nesses casos, o fluido é, em teoria, inativo em relação à estrutura da membrana, com foco na difusão pela movimentação de elementos apenas através dos poros. Em contrapartida, a habilidade de seleção nos procedimentos de permeação de gases e pervaporação, como é o caso da remoção do  $H_2S$  e  $CO_2$  do biogás, a separação está intrinsecamente ligada ao tipo do material da membrana. As membranas utilizadas nesses casos não contêm poros em sua constituição e a principal força propulsora nesses métodos é a difusão através do material da membrana em si, acontecendo por conta da compatibilidade dos componentes presentes no fluido com o material que compõe a membrana

(PINHEIRO, 2015). A Figura 10 apresenta como se dá a retenção das substâncias nas membranas.

Figura 10 – Esquema de separação por membranas.



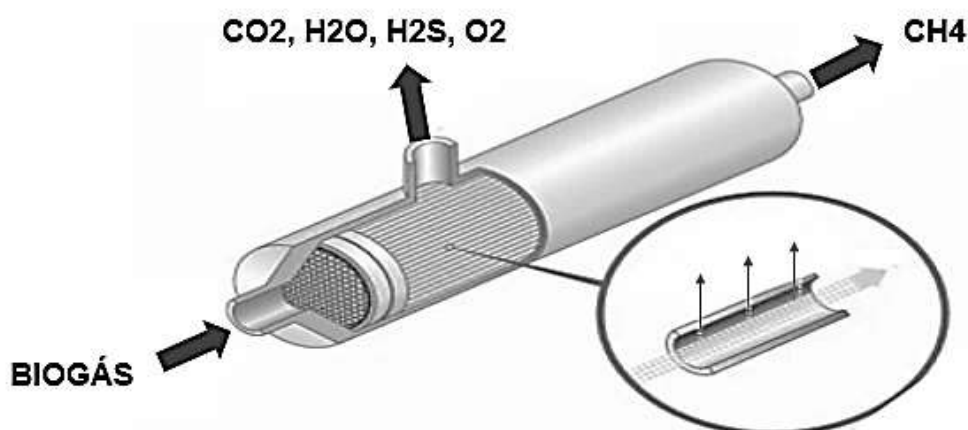
Fonte: Adaptado de Khan (2017).

No processo de purificação do biogás, as membranas disponíveis para separação podem ser agrupadas em dois tipos principais: membranas de alta e baixa pressão. Existem sistemas de membrana de alta pressão com fase de gás em ambos os lados e sistemas de membrana de baixa pressão com um adsorvente líquido em um lado. Uma unidade de separação de estágio único não consegue alcançar uma separação completa, necessitando de separação em múltiplos estágios. As membranas podem eliminar  $\text{CO}_2$  e outras impurezas ao mesmo tempo, mas hoje, o  $\text{H}_2\text{S}$  é separado antes das membranas de alta pressão para prolongar a vida útil da membrana (BAENA-MORENO et al., 2020; KASULLA et al., 2021).

Uma das maiores desvantagens do processo de tratamento do biogás usando membranas está relacionada aos custos elevados do sistema. Diante disso, esta técnica é recomendada somente quando se pretende atingir biometano com alto grau de pureza (KUNZ et al., 2019).

A Figura 11 traz uma ilustração de como se dá a remoção dos compostos não desejáveis do biogás via membranas.

Figura 11 – Esquema de limpeza do biogás por membranas.



Fonte: Adaptado de Kunz (2019).

### 3.9.1 Biofiltro

O biofiltro é um tipo de biorreator de leito fixo no qual microrganismos utilizados no processo de degradação são imobilizados em um meio suporte. A operação dos biofiltros se baseia na passagem de um fluxo gasoso contendo contaminantes através dos poros desse meio suporte, que é constituído de materiais naturais, como turfa, fibra de coco, composto, entre outros. É por meio do biofilme formado ao redor do meio suporte e das colônias microbianas que ocorre a degradação dos contaminantes. (ARAUJO, 2014; COLTURATO, 2015). O meio do leito, o teor de umidade, a temperatura, o pH, o tempo de contato, os nutrientes e os níveis de oxigênio são todos fatores que influenciam o processo (KASULLA et al., 2021).

O meio suporte utilizado nos biofiltros desempenha um papel crucial no processo de tratamento. Ele precisa permitir a transferência de massa entre as fases gasosa e líquida, além de permitir o fluxo adequado dos fluidos dentro do equipamento (KASULLA et al., 2021).

As características desejáveis do meio suporte incluem capacidade de retenção líquida, grande superfície específica, permeabilidade duradoura, composição química variada, pH neutro e capacidade tampão para lidar com produtos ácidos. Essas características proporcionam um ambiente propício para o crescimento e atividade dos microrganismos, resultando em uma eficiente degradação dos contaminantes presentes no biogás (COLTURATO, 2015).

Na remoção de  $H_2S$  do biogás, o contaminante,  $H_2S$ , presente no biogás é transferido da fase gasosa para o biofilme, onde é usado como fonte de energia pelos

microorganismos, que geram principalmente enxofre ou sulfatos, dependendo se a oxidação é parcial ou completa (KASULLA et al., 2021).

O processo biológico é mediado por bactérias capazes de oxidar o  $H_2S$  a sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) e/ou enxofre elementar (S0) na presença de oxigênio ou nitrato como aceptores de elétrons (Prescott et al., 2002). Exemplos de bactérias que oxidam o  $H_2S$  são: *Thiobacillus sp.*, *Thermothrix sp.* e *Thiothrix sp.* (STAINIER et al., 1986). Estes microrganismos são frequentemente encontrados em vários ambientes e conhecidos como quimiotróficos. O  $CO_2$  presente no meio é utilizado como fonte de carbono para multiplicação celular. Portanto, a remoção fortuita do  $CO_2$  pode também ser beneficiada com o uso de um biofiltro (SYED et al., 2006; KUNZ et al., 2019)

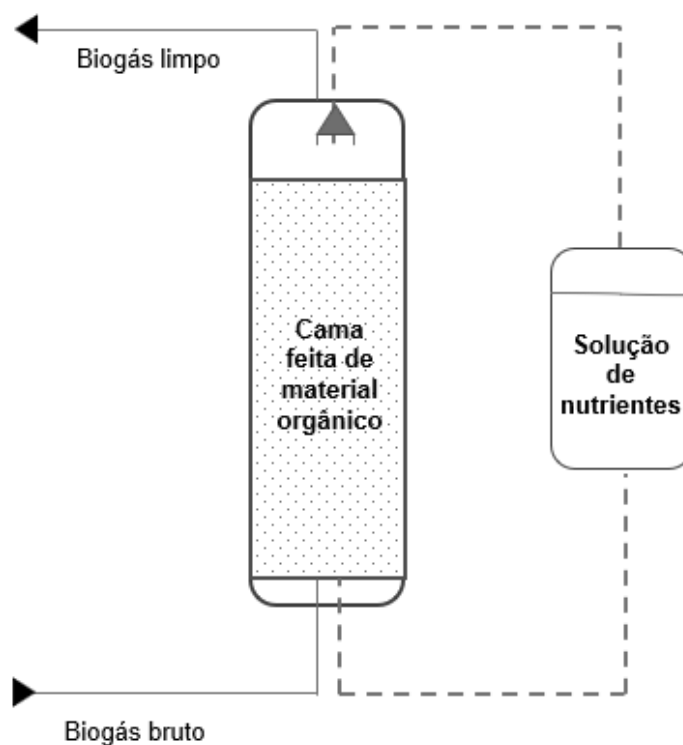
Para manter a população de bactérias metabolicamente ativas, uma solução nutritiva rica em nitrogênio, preferencialmente na forma de nitratos, é continuamente bombeada para dentro do biofiltro (KUNZ et al., 2019), como está representado na Figura 12.

Como as bactérias comumente usadas para remover o  $H_2S$  são aeróbias, normalmente é injetado ar diretamente (4-10%) no fluxo de gás afim de fornecer oxigênio necessário (KASULLA et al., 2021).

O enxofre removido durante a biofiltração, juntamente com alguns nutrientes presentes no efluente líquido, pode ser descartado sem a necessidade de tratamento adicional, podendo ser utilizado como uma excelente fonte de fertilizante líquido. Os biofiltros apresentam uma boa relação custo-benefício na remoção de contaminantes, podendo remover até 100% do  $H_2S$  presente no biogás (KUNZ et al., 2019).

Um dos desafios é a preparação regular da solução nutritiva para o biofiltro. No entanto, para reduzir a mão de obra e os custos associados aos nutrientes, o efluente diluído do próprio biodigestor anaeróbio pode ser utilizado como solução nutritiva para o biofiltro. Nesse caso, o digestato também serve como uma excelente fonte de inóculo de bactérias oxidantes do  $H_2S$ , que passam a colonizar o interior do biofiltro (KUNZ et al., 2019).

Figura 12 – Esquema de biofiltro para limpeza de biogás.



Fonte: Adaptado de Araujo (2014).

### 3.9.2 Biopercoladores

O processo de remoção de  $H_2S$  via biopercoladores se dá de maneira semelhante ao biofiltro, variando principalmente na forma do suporte, que é orgânico nos biofiltros e inerte nos biopercoladores. Como os nutrientes não estão disponíveis no material do suporte dos biofiltros de gotejamento, eles são fornecidos aos microorganismos recirculando uma fase líquida através do reator em contracorrente ou co-corrente ao fluxo de gás. Essa fase líquida fornece umidade, bem como uma maneira de regular o pH e outros parâmetros operacionais (KASULLA et al., 2021).

Os biopercoladores apresentam maior facilidade do controle do pH e umidade comparado aos biofiltros, já que os produtos da reação ácida são constantemente lavados do meio nos biopercoladores. No entanto, pode ocorrer aumento da queda de pressão, formação de canais preferenciais e zonas anaeróbicas (ROCHA, 2007).

Os caminhos preferenciais pelo líquido são reduzidos por meio da instalação de distribuidores de fluxo ao longo da coluna do biorreator. (COLTURATO, 2015).

Segundo Colturato (2015), é importante que o material de preenchimento seja resistente à corrosão e quimicamente inerte aos fluidos com os quais entrará em contato.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para explorar quais os principais métodos que vem sendo estudados na remoção do  $H_2S$  ao longo dos últimos 20 anos, foi conduzida uma pesquisa exploratória utilizando as principais bases de periódicos da CAPES, ReserchGate e Google Acadêmico.

Dentro dos campos de pesquisa, foram utilizadas as palavras chave em português e em inglês: “REMOÇÃO H<sub>2</sub>S BIOGÁS”, “H<sub>2</sub>S REMOVAL BIOGAS”, “DESSULFURIZAÇÃO BIOGÁS”, “BIOGAS DESULPHURIZATION”. Foram aplicados os filtros de ano de publicação para o período de 20 anos (2003-2023), conforme estabelecido na seção de Objetivos. Como filtro também foram selecionados apenas os artigos revisados por pares e os artigos foram ordenados por relevância.

Com base no conteúdo obtido, o presente trabalho, concentrou-se em destacar quais os métodos são mais utilizados e quais estão sendo mais estudados em uma revisão bibliográfica.

Conforme o conhecimento foi adquirido, estabeleceu-se que métodos físico-químicos como adsorção e absorção são os métodos mais consolidados, com foco nas pesquisas atuais para diferentes adsorventes e absorventes que consigam remover  $H_2S$  em níveis mais elevados ou que reduzam o impacto ambiental causado pela técnica. Em contrapartida, há um elevado número de artigos com destaque para métodos biológicos promissores, como os biofiltros. Por exemplo, para a pesquisa das palavras chave “H<sub>2</sub>S REMOVAL BIOGAS”, encontrou-se 3.040 artigos revisados por pares no período e 35% deles eram artigos explorando métodos biológicos. Dessa forma, a pesquisa foi se concentrando nesses dois temas.

Para seleção dos artigos, como critério de eliminação, não foram utilizados artigos contendo apenas simulações computacionais, tendo em vista que muitos desses estudos se encontram em estágios iniciais de desenvolvimento e validação.

Dentro dos critérios adotados, deu-se preferência para os artigos com maior relevância ou mais citados.

Os artigos encontrados e as suas contribuições serão abordadas nos tópicos subsequentes.

## 5 RESULTADOS

A seguir, serão discutidas as principais técnicas identificadas na literatura, conforme pesquisa detalhada na seção anterior. Foi constatada uma concentração de estudos em torno de dois métodos específicos, embora outras abordagens também tenham sido objeto de investigação, ainda que em menor escala. Os resultados mais relevantes extraídos dessas pesquisas serão segmentados em dois tópicos principais: métodos físico-químicos e métodos biológicos. Ao final desta seção, todos os dados coletados serão sintetizados e apresentados de forma consolidada em um quadro comparativo.

### 5.1 MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS

Nos estudos recentes, observa-se uma ênfase na investigação de potenciais adsorventes e em sua eficácia após tratamentos específicos, visando melhorar sua capacidade de adsorção ao introduzir ou modificar sítios ativos na superfície do material, potencializando a interação entre o adsorvente e o  $H_2S$ . Dentre os artigos que apareceram com maior relevância, a adsorção se destacou dentro da categoria físico-química.

Monteleone et al. (2011) estudou diferentes Carvões Ativados Comerciais (CAs) na remoção de  $H_2S$  em aplicações de biogás em diferentes condições. E como um tratamento térmico antes de suas utilizações podem afetar na adsorção. Foram avaliados quatro CAs distintos: o NORIT (AC1), um carvão ativado por vapor, impregnado com sais de Cu(II) e Cr(VI), idealizado especificamente para a remoção de compostos de enxofre em baixas concentrações; o SICAV (AC2), um carvão ativado a vapor virgem, classificado como material adsorvente inespecífico; o SICAV (AC3), um carvão impregnado contendo 10% de KOH, destinado à remoção de  $H_2S$  e outros gases ácidos; e o MERCK (AC4), um carvão ativado ácido granular, projetado para adsorção genérica.

O dispositivo utilizado foi um reator de leito fixo de quartzo com 15 mm de diâmetro interno e 100 mm de comprimento foi utilizado. Para o teste, misturas de  $H_2S$  em  $N_2$  foram preparadas e introduzidas no reator a uma vazão constante de 200 mL/min, mantendo uma concentração de  $H_2S$  de 50 ppm.

A capacidade de adsorção do  $H_2S$  foi determinada com base na curva de rompimento, onde a concentração de saída foi fixada em 5 ppm, valor limite para diversas utilizações, como abordado anteriormente.

Foram analisadas em detalhe as características dos quatro tipos de carvões ativados antes e depois do pré-tratamento térmico. O AC1, em seu estado original, se destacava por uma notável área superficial de  $978 \text{ m}^2/\text{g}$ , com uma inclinação significativa para a área interna. Este carvão, mesmo após o pré-tratamento, mostrou um ligeiro aumento em sua área e uma acidez significativamente ampliada. Por sua vez, o AC2 possuía uma área superficial equilibrada de  $923 \text{ m}^2/\text{g}$ , e após o tratamento, teve uma leve redução nas áreas, mas com um aumento perceptível em sua acidez. O AC3, inicialmente com uma área de  $694 \text{ m}^2/\text{g}$ , diferenciava-se por sua alta basicidade, e após o tratamento, sua acidez mostrou um acréscimo marcante. Finalmente, o AC4, com a maior área superficial de  $1203 \text{ m}^2/\text{g}$  antes do tratamento, surpreendeu por ter sua acidez reduzida a zero após o mesmo.

A amostra AC4 apresentou o menor desempenho em termos de adsorção. O impacto negativo da acidez na adsorção de  $H_2S$  foi mais influente do que a sua área específica elevada. Ao avaliar as amostras SICAV, que compreendem AC2 e AC3, foi notado que a AC3 foi afetada pelo impacto de seus grupos funcionais na adsorção, enquanto a amostra AC2 não foi capaz de adsorver  $H_2S$ . Foi identificado que a umidade tem um papel fundamental na dissolução do  $H_2S$  em íons  $HS^-$  e  $H^+$  nas amostras SICAV.

AC1 destacou-se pela eficácia na remoção de  $H_2S$ . A eficiência desse carvão foi associada à presença de grupos redox e à sua textura microporosa. Além disso, o AC1 demonstrou uma afinidade distintiva com o  $H_2S$ , retendo sua capacidade de adsorção mesmo em presença de altas concentrações de  $CO_2$ .

As amostras que passaram por um pré-tratamento térmico em duas etapas sob fluxo de nitrogênio exibiram uma capacidade de adsorção reduzida, sublinhando a importância da água no processo de remoção de  $H_2S$ .

No entanto, com relação à regeneração dos CAs, observou-se uma queda acentuada na capacidade de adsorção do carvão, em particular para o AC1, o que indica que o processo de regeneração pode comprometer a integridade e a funcionalidade dos poros do carvão.

Awe et al. (2017), também estudou CAs e um material à base de carbonato de cálcio (CCW-D), além de explorar as interações entre esses materiais quando combinados em misturas. O estudo utilizou biogás sintético com uma composição de  $\text{CH}_4$  (64%),  $\text{CO}_2$  (31%),  $\text{H}_2\text{S}$  (200 ppmv) e equilibrado com  $\text{N}_2$  (aproximadamente 5%). Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, com o reator mantido sob agitação constante de 600 rpm.

O carvão ativado (CA) destacou-se por sua elevada reatividade na remoção do  $\text{H}_2\text{S}$ . Por outro lado, o material à base de carbonato de cálcio (CCW-D) apresentou uma performance reduzida. No entanto, quando AC foi combinado com CCW-D em diferentes proporções, houve um notável efeito sinérgico na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , sendo mais pronunciado quando a mistura continha pelo menos 50% em peso de CA.

Com 75% de CA, a concentração de saída de  $\text{H}_2\text{S}$  foi mantida próxima de zero por mais de 480 min e foi apenas de 5,6 ppmv após 540 min. Esta mistura foi muito mais eficaz do que o AC ou CCW-D individual, o que sugere um efeito sinérgico muito interessante da mistura para a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Com o objetivo de comparar a eficiência de dois adsorventes comerciais, zeólita 13 X (Z) e carvão ativado impregnado à base de carvão (IAC), na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás para uso em células de combustível, Sigot et al. (2016) realizou testes em escala laboratorial e em campo, utilizando gás sintético poluído e biogás de aterro, respectivamente. A impregnação de CAs visa principalmente alcançar condições alcalinas na superfície do carbono. A zeólita 13 X se mostrou um adsorvente promissor em estudos anteriores (SIGOT et al., 2015), conduzidos pelo próprio autor em questão.

O estudo utilizou biogás sintético para testes de adsorção no laboratório, que consistia em  $\text{N}_2$  contendo 80 ppmv de  $\text{H}_2\text{S}$ . E na escala de semi-piloto, o gás do aterro sanitário, que serviu para os testes, tinha uma matriz mais complexa, contendo predominantemente  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , além de água, oxigênio, nitrogênio e trações de vários compostos voláteis. O conteúdo de  $\text{H}_2\text{S}$  do gás bruto do aterro era significativamente mais alto, em torno de 4000 ppmv,

No laboratório, foram utilizadas colunas de adsorção de aço inoxidável com 25 mm de diâmetro e 25 cm de altura. O desempenho do adsorvente Z mostrou uma capacidade de adsorção de cerca de 133 mg $\text{H}_2\text{S}$ /g-adsorvente em gás seco. O IAC, por outro lado, adsorveu aproximadamente 69 mg $\text{H}_2\text{S}$ /g-adsorvente nas mesmas

condições. Com a introdução de umidade, o desempenho do Z foi reduzido para cerca de 2,5 mgH<sub>2</sub>S/g-adsorvente, enquanto o IAC melhorou significativamente, adsorvendo cerca de 150 mgH<sub>2</sub>S/g-adsorvente em condições úmidas.

No estudo de campo, utilizando biogás de aterro, foram empregadas colunas de adsorção com 10 cm de altura e um fluxo de biogás de 1 NL/min. Com o Z, a saturação ocorreu após cerca de 50 horas de operação, com uma capacidade de adsorção de H<sub>2</sub>S de 142 mg/g-adsorvente. Com o IAC, a saturação foi alcançada após aproximadamente 80 horas, com uma capacidade de adsorção impressionante de cerca de 785 mg/g-adsorvente.

O estudo destacou a influência da umidade na eficiência da adsorção de H<sub>2</sub>S, com o desempenho do Z sendo negativamente afetado e o IAC mostrando uma melhoria notável na presença de umidade. Z é principalmente composto por silício, alumínio, sódio e oxigênio. A presença de metais no Z é capaz de catalisar a reação de oxidação do H<sub>2</sub>S. A razão molar Si/Al, calculada a partir desta análise, é de 1,4 (inferior a 8-10), o que indica que este Z é hidrofílico. No IAC, o principal elemento inorgânico encontrado é o Na, sugerindo uma possível impregnação com NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Além disso, a presença de ferro em ambos, Z e IAC, é notável devido à alta afinidade do enxofre com o ferro.

No semi-piloto, ambos os adsorventes foram capazes de remover eficientemente o H<sub>2</sub>S do gás de aterro, com o IAC demonstrando um desempenho particularmente promissor e altas capacidades de adsorção.

CAs e zeólitas também foram estudados na análise de Micoli et al. (2013). O objetivo do estudo foi entender como modificações e tratamentos químicos influenciam a capacidade de adsorção do H<sub>2</sub>S destes materiais. Dentro destas categorias, foram analisadas variantes específicas como zeólita 13X com adição de Cu ou Zn, assim como carvões ativados tratados com soluções de NaOH, KOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O objetivo específico do estudo foi comparar zeólita 13X comercial enriquecida com íons Cu (13X Ex-Cu) através de uma técnica inovadora desenvolvida pelos autores, que permite introduzir grandes quantidades de íons Cu<sup>2+</sup> na estrutura do material, melhorando assim a capacidade de quimissorção do adsorvente original.

Para avaliar a eficiência dos adsorventes, Micoli et al. (2013), utilizou um gás que consistia em CH<sub>4</sub> (60%), CO<sub>2</sub> (40%) e H<sub>2</sub>S (200-1000 ppmv) que foi direcionado

através de um leito fixo da amostra, tudo isso imerso em um banho de água a 40°C, com o intuito de assegurar uma dissolução quantitativa precisa de H<sub>2</sub>S.

Quanto aos resultados, as zeólitas modificadas pelo método inovador, especificamente a variante 13-Ex-Cu, demonstraram uma alta capacidade de adsorção, com um tempo de rompimento prolongado a 0,5 ppm. Já os CAs, tanto em sua forma não modificada quanto após os tratamentos químicos, exibiram desempenhos superiores às zeólitas na remoção de H<sub>2</sub>S. Em particular, a amostra AC-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> registrou um impressionante tempo de rompimento de 795 minutos, seguido de um rápido aumento na concentração de H<sub>2</sub>S.

Já Liu et al. (2015) estudou a remoção de H<sub>2</sub>S utilizando o composto híbrido TiO<sub>2</sub>/Zeólita. Quando exposto à luz UV, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) cria radicais reativos que ajudam a converter o H<sub>2</sub>S em compostos menos prejudiciais, como explica o autor. Enquanto que a zeólita atua como um adsorvente. Em testes com três colunas de purificação preenchidas respectivamente com zeólita, TiO<sub>2</sub> e a combinação TiO<sub>2</sub>/Zeólita, biogás simulado contendo 0,1% (1000 ppm) de H<sub>2</sub>S foi utilizado. A vazão era constante em 0,02 L/min.

A performance do composto híbrido foi influenciada pela umidade e pela concentração de CO<sub>2</sub>. O TiO<sub>2</sub>/Zeólita foi eficaz mesmo com altas concentrações de CO<sub>2</sub> e sua eficiência aumentou na presença de umidade. Em comparação, o composto formado por TiO<sub>2</sub>/Zeólita alcançou uma capacidade de remoção de H<sub>2</sub>S de 0,13 mmol/g, superior à zeólita (0,05 mmol/g) e TiO<sub>2</sub> (0,07 mmol/g). Em ambientes úmidos, TiO<sub>2</sub>/Zeólita também apresentou as menores emissões de SO<sub>2</sub>.

A capacidade de regeneração do composto após uso também foi avaliada. A lavagem básica usando NaOH mostrou-se particularmente eficaz e o estudo concluiu que TiO<sub>2</sub>/Zeólita é um potencial adsorvente para desulfurização de biogás devido à sua alta capacidade de remoção de H<sub>2</sub>S e eficiente regeneração.

Quan et al. (2017) conduziu uma pesquisa avaliando a remoção seletiva de H<sub>2</sub>S na ausência e presença de CO<sub>2</sub> de adsorventes à base de sílica mesoporosa, SBA-15, suportados com diferentes aminas: polialilamina (PA), polietilenimina (PEI) e tetrametil hexanodiamina (TMHDA). O sistema consistia em um leito fixo sob pressão atmosférica, expondo 0,3 g do adsorvente a um gás modelo composto por 500 ppmv de H<sub>2</sub>S e 10% de CO<sub>2</sub>. Antes dos experimentos de adsorção, o adsorvente foi pré-tratado com nitrogênio a 110°C.

A introdução de  $\text{CO}_2$  diminuiu significativamente o desempenho dos adsorventes PA e PEI, reduzindo em 97% sua capacidade de adsorção com 10% de  $\text{CO}_2$ . Porém, o adsorvente TMHDA/SBA-15 manteve quase toda sua eficácia, sofrendo apenas uma perda de 4%.

Os experimentos indicaram que a capacidade de sorção de  $\text{H}_2\text{S}$  atingiu seu pico com 15% em peso de carregamento de TMHDA, alcançando 1,28 mg $\text{H}_2\text{S}$ /g-adsorvente. Mesmo na presença de uma elevada concentração de  $\text{CO}_2$  (40% vol), o adsorvente manteve cerca de 90% da sua capacidade de sorção. A regenerabilidade do adsorvente também foi estudada e o adsorvente TMHDA/SBA-15 mostrou-se promissor, mantendo uma capacidade de sorção praticamente constante ao longo de cinco ciclos de sorção/dessorção em condições amenas (110°C).

Vários adsorventes, incluindo zeólita, carvões ativados e óxidos metálicos suportados por sílica mesoporosa têm sido explorados para a dessulfurização de gás. E como vimos, para melhorar sua eficiência de adsorção, são comumente necessárias modificações nos adsorventes, o que pode não ser sustentável e aumenta o custo do processo. Em resposta aos desafios econômicos e ambientais, pesquisas têm focado no uso de adsorventes derivados de fontes naturais e resíduos agrícolas, domésticos e industriais como soluções potenciais para a dessulfurização de biogás (JUMA, 2020).

No trabalho de Surra (2019), carvão ativado denominado MCW produzido a partir dos resíduos de sabugo de milho foi estudado com diferentes ativações. Dois tipos de carvões ativados (CAs) foram produzidos a partir do Resíduo de Sabugo de Milho (MCW) de acordo com o método de ativação empregado. Em seguida, eles foram comparados para verificar a eficiência na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás, que possuía  $\text{H}_2\text{S}$  variando entre 1100 a 1800 ppmv.

Os métodos de ativação foram: física com  $\text{CO}_2$  e química com digestato líquido anaeróbico (LD). Na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , os CAs ativados fisicamente, MCW(PA)3h e MCW(PA)2h, apresentaram capacidades de absorção de 15,5 mg/g e 0,65 mg/g, respectivamente. Já os quimicamente ativados, MCW(LD) e CAR-MCW(LD), mostraram valores de 0,47 mg/g e 0,25 mg/g, respectivamente.

Su et al. em 2021, investigou o potencial de biochars derivados de esterco animal e cascas de coco na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás. No estudo em questão, os pesquisadores usaram biochars provenientes de diferentes fontes de esterco animal,

nomeadamente esterco bovino (CD), esterco de porco (PM) e esterco de galinha (CM). Adicionalmente, cascas de coco (CH) foram pirolisadas e transformadas em biochar para servirem como um material de referência.

Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo de quartzo e o gás utilizado consistia de uma mistura sintética composta por  $\text{CH}_4$  (60%),  $\text{CO}_2$  (39%) e  $\text{H}_2\text{S}$  (1%).

Destaca-se que, antes de qualquer procedimento de ativação, o desempenho de desulfurização do biochar CD foi de 29,81 mgH<sub>2</sub>S/g. Esta performance foi seguida pelos biochars CM e PM com 13,82 mgH<sub>2</sub>S/g e 10,96 mgH<sub>2</sub>S/g, respectivamente. Notavelmente, o biochar CD demonstrou um desempenho comparável ao do biochar CH, que apresentou uma capacidade de remoção de 30,44 mgH<sub>2</sub>S/g. Com a ativação física usando  $\text{CO}_2$ , e após ser submetido a 650°C durante 90 minutos, o biochar CD exibiu uma melhoria significativa, alcançando uma capacidade de remoção de 38,23 mgH<sub>2</sub>S/g. Isso representa um aumento de 28,25% em relação ao material não ativado. Além disso, a pesquisa identificou que a eficiência na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  não dependia exclusivamente da área superficial (BET), mas estava estreitamente relacionada à distribuição do tamanho dos poros nos biochars.

O estudo de Zhu et al. (2020) focou na avaliação de três materiais adsorventes derivados de resíduos - biochar de madeira, carvão ativado de lodo e cinza ativada - para a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  de uma corrente simulada de biogás.

Os materiais adsorventes foram preparados e ativados previamente. A eficiência de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  foi testada usando uma mistura simulada de gases com relação  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  de 1,5 e concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  de 200 ppmv. O fluxo de gás foi controlado e monitorado usando espectrômetro de massa (MS) para medir a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  após a adsorção.

Os resultados mostraram que a cinza ativada (AA) tinha a maior capacidade de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , com 3,22 mgH<sub>2</sub>S/g-adsorvente, enquanto o biochar de madeira (WDC) apresentou uma capacidade ligeiramente menor, com 2,2 mgH<sub>2</sub>S/g-adsorvente. A cinza ativada apresentou alta capacidade de remoção devido à presença de resíduos de cinza e espécies minerais alcalinas, enquanto o biochar de madeira se destacou pela porosidade, favorecendo a adsorção física.

O artigo de Juma et al. (2020) traz uma investigação da eficácia do carvão ativado derivado da folha de batata-doce, a motivação para a escolha deste material



advém da abundância da planta, seu rápido crescimento e a presença de ferro, especialmente nas folhas, um elemento que facilita a remoção de  $H_2S$ . Esse fator faz com que este tipo de carvão ativado seja potencialmente superior a outros derivados de biomassa que não contêm ferro.

Para o estudo, o carvão foi preparado através de um método de ativação química usando hidróxido de potássio (KOH). O experimento de adsorção foi realizado em uma planta de biogás doméstico usando um reator de leito. No aparato experimental, o biogás fluía por um medidor de vazão e passava por um tubo de reator de leito fixo contendo o carvão ativado suportado por lã de algodão. A eficiência deste sistema foi avaliada considerando diversos parâmetros, tais como temperatura de carbonização, razão de ativação KOH:C, taxa de fluxo do biogás e massa do adsorvente.

O biogás utilizado apresentava a composição de por 60-72% de  $CH_4$ , 30-41% de  $CO_2$ , 500-1292 ppm de  $H_2S$  e 10-24 ppm de  $NH_3$ .

Quanto aos resultados, a amostra carbonizada a  $800^\circ C$  com uma razão de ativação de 1:1 KOH:C demonstrou ser a mais eficaz, alcançando uma eficiência de remoção de  $H_2S$  de cerca de 95% e uma capacidade de sorção de aproximadamente 3,70 g S/100 g do carvão ativado derivado da folha de batata-doce (SpLAC). Análises complementares acerca das propriedades físicas dos materiais corroboraram que o carvão ativado tem uma vasta área superficial e volume de poro e que a presença de  $Fe_2O_3$  é vital para a adsorção de  $H_2S$ .

Após o processo de adsorção, o carvão ativado saturado foi submetido a um processo de regeneração. Este processo envolveu a exposição do carvão a um fluxo de gás nitrogênio em um forno a  $220^\circ C$  durante 30 minutos. O desempenho operacional do adsorvente, quando proveniente de amostras frescas, exibe uma duração superior em comparação à amostra submetida ao processo de regeneração; os tempos de ruptura registrados foram de 170 minutos para amostras inéditas e 80 minutos para as regeneradas.

Cherosky et al. (2013), avaliou a eficácia de diferentes materiais, especialmente resíduos de jardim, como meio de suporte impregnada com hidróxido de ferro para a remoção de  $H_2S$  de biogás. Como controle, utilizou material vendido por SulfaMaster®, que possuía um tamanho de partícula entre 2,4 mm e 1,4 mm. Os resíduos de jardim foram testados em três faixas de tamanho de partícula: 19,1 a 6,4 mm, 4,8 a 2,4 mm e 2,4 a 0,5 mm. O resíduo digerido de jardim tinha partículas na

faixa de 2,4 a 0,5 mm, enquanto o tabaco usado apresentava um tamanho de partícula entre 2,4 mm e 0,5 mm.

O hidróxido de ferro é crucial neste processo devido à sua capacidade de adsorver e reagir com  $H_2S$ , formando  $Fe_2S_3$ , o que auxilia na captura e consequente remoção do  $H_2S$  do biogás.

O biogás utilizado nos testes, originado de um digestor anaeróbio, apresentava concentrações de  $H_2S$  que variavam de 250 a 1150 ppm. Os testes foram conduzidos sob condições ambientais controladas, com um pH de aproximadamente 7,4 e uma temperatura constante de 37°C.

O tabaco usado provou ser ineficaz para a ligação com o hidróxido de ferro, resultando em uma remoção inadequada de  $H_2S$ , com eficiências de apenas 10% a 25%. Em contraste, os resíduos digeridos de jardim demonstraram alta eficiência, removendo entre 89% e 92% do  $H_2S$  quando mantidos a 25% de umidade. O aumento da umidade, no entanto, diminuiu essa eficiência devido à saturação e aglomeração. Testes simultâneos de diferentes mídias mostraram que resíduos de jardim, tanto moídos quanto digeridos, tiveram desempenhos comparáveis ao material de controle, SulfaMaster®, com ambos removendo até 91% do  $H_2S$ .

## 5.2 MÉTODOS BIOLÓGICOS

$H_2S$  pode ser removido de correntes de resíduos gasosos usando bactérias sob condições aeróbicas e anóxicas, utilizando oxigênio e nitrato, respectivamente, como os aceptores de elétrons terminais para a oxidação do  $H_2S$  (WATSUNTORN et al., 2020; COLTURATO, 2015).

Diversos estudos têm investigado métodos biológicos para remoção de  $H_2S$ , utilizando microrganismos como *Thiobacillus*, *Acidophile*, *AcidiThiobacillus*, *Thiooxidans*, *Thioparus* e *Pseudomonas*. Estes micróbios são resilientes a altas concentrações de  $H_2S$  e mantêm sua atividade por longos períodos (Lin et al. 2013; Ramírez-Aldaba et al. 2016, Zicari 2003). Bactérias de cultura pura ou mista podem ser aplicadas ao enchimento do biofiltro. Uma cultura pura pode ser adquirida de uma coleção de culturas ou preparada isolando uma bactéria de uma cultura mista, obtida de um lodo.

Watsuntorn et al. (2020), conduziu um estudo de um sistema de Biofiltro de Leito Fixo (BTF) em escala laboratorial inoculado com uma cultura pura da bactéria *Paracoccus versutus* em estado estacionário e estado transitório, utilizando uma

salmoura sintética de Coleville modificada (mCSB) com 7g de NaCl/L, pois a cepa demonstrou o maior crescimento e taxas de remoção de  $H_2S$  sob condições salobras.

A altura total da cama do BTF era de 30 cm, correspondendo a um volume de cama de trabalho de 3 L. O biogás simulado consistia em uma mistura de  $H_2S$  e  $N_2$ , com concentrações de  $H_2S$  na fase gasosa entre 100 e 4000 ppmv. A taxa de fluxo de gás de entrada era de 60 L/h, enquanto a temperatura do BTF era mantida entre 22 a 25 °C.

O BTF foi operado por 189 dias sob condições anóxicas, durante os quais o  $H_2S$  foi continuamente alimentado na fase gasosa e o  $NO_3$  foi adicionado como aceptor de elétrons no meio.

O estudo abordou diferentes fases e condições operacionais, incluindo a análise de várias concentrações de  $H_2S$ , variando de 93,7 ppmv a 475,9 ppmv. Além disso, com o entendimento de que na operação BTF podem coexistir estados estáveis e transientes, foram realizados ensaios de choque de carga. Esses ensaios simularam alterações abruptas ou inesperadas, como picos súbitos nas concentrações do poluente, com concentrações de  $H_2S$  atingindo valores tão altos quanto 4129,4 ppmv.

Além das concentrações, o estudo analisou outras variáveis operacionais, como o pH e a presença de determinados compostos. Quanto ao pH, notou-se que o pH inicial era de aproximadamente 6,5-7,0, e ao final das operações, variou entre 7,7-8,1, sem necessidade de ajuste externo.

Com relação a taxa de enxofre-nitrogênio, verificou-se a influência na determinação dos produtos finais da oxidação do  $H_2S$ . Quando essa relação era maior que 0,625, observou-se que o enxofre elementar ( $S^0$ ) se tornava o produto dominante. Em contrapartida, com uma baixa concentração de  $H_2S$  e condições limitantes de  $NO_3$ , o sulfato era o principal produto detectado.

O BTF demonstrou uma eficiência de remoção de até 100%, atingindo um valor de Capacidade Máxima de Eliminação (ECmax) em estado estacionário de 17,9 gS/m<sup>3</sup>h. Nos testes transitórios, um valor ECmax de 113,5 gS/m<sup>3</sup>h foi alcançado.

O estudo de Juntranapaporn et al. (2019) focou em investigar a eficácia da bactéria *P. pantotrophus* na remoção de  $H_2S$  em um biopercolador visto que *P. pantotrophus* é uma bactéria oxidante de enxofre que tem a capacidade de oxidar vários compostos de enxofre, como sulfeto, enxofre elementar, tiosulfato e enxofre orgânico, usando oxigênio como agente oxidante para obter energia e sustentar seu

crescimento. O experimento utilizou biogás sintético alimentado a uma taxa de fluxo de 0,5 LPM e tempos de residência do leito vazio (EBRT) de 120 s. As concentrações de  $H_2S$  variaram de 100 a 2.000 ppmv. Durante o experimento, a solução com nutrientes foi recirculada no sistema a 3,6 L/h, mantendo a temperatura ambiente de 30,5°C durante 120 h. O estudo demonstrou que *P. pantotrophus* foi capaz de oxidar o  $H_2S$ , com uma eficiência de remoção que tendeu a aumentar com o tempo de operação. Os melhores resultados foram observados com concentrações de entrada de  $H_2S$  entre 300 e 1500 ppmv após 84 horas de operação. No entanto, a eficiência de remoção diminuiu quando a concentração de  $H_2S$  atingiu 2.000 ppmv. O valor de  $EC_{max}$  foi de 82,98 gS/m<sup>3</sup>h.

O material de enchimento em um biofiltro ou biopercolador desempenha um papel importante na remoção dos compostos indesejados. Ele deve ter alta área superficial, permeabilidade e capacidade de retenção de água. Materiais sintéticos e naturais podem ser utilizados, com a vantagem de os naturais possuírem presença de nutrientes e maior capacidade de retenção de água em comparação com os inorgânicos. Dentro deste tópico, Lestari et al. (2016) conduziu um estudo focado na remoção de  $H_2S$  do biogás utilizando um biofiltro com sementes da fruta salak (SFS) como material de recheio. Este estudo teve origem na Indonésia, onde as sementes de salak foram coletadas e processadas. Os experimentos em laboratório utilizaram colunas de 80 cm de altura e 8 cm de diâmetro interno, preenchidas com SFS cobertas por biofilme.

O microorganismo utilizado foi um isolado da lama do tratamento de águas residuais de uma planta de biogás. Especificamente, o isolado em questão, pertence ao grupo *Thiobacillus*. Este isolado foi imobilizado na superfície das SFS e alimentado com um meio especial para seu crescimento, contendo vários compostos, como  $NH_4Cl$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e outros.

A fonte do biogás foi a Unidade de Agricultura Integrada da Universidade Gadjah Mada, contendo entre 10 ppm e 200 ppm de  $H_2S$ . O resultado obtido foi uma redução na concentração de 142,48 ppm de  $H_2S$  no biogás foi reduzida para 4,06 ppm em 4 horas, resultando em uma eficiência de remoção de 97,15%. As condições incluíam um fluxo de biogás de 8550 g/m<sup>3</sup>h e um pH de 6,89 para as SFS.

Também explorando o material de enchimento, Aita et al. (2016) utilizou biofiltro em escala de bancada, com cavacos de madeira de eucalipto como material de

enchimento, devido a sua alta porosidade, resistência mecânica, capacidade de retenção de umidade e baixo custo, uma vez que muitas vezes são descartados como resíduos agrícolas.

Rasi et al. (2011) indicam que as concentrações típicas de  $H_2S$  no biogás são cerca de 1000 ppmv, embora tenham sido registrados valores superiores a 10.000 ppmv. Fortuny et al. (2008) menciona que em digestores anaeróbios, o biogás pode ter até 20.000 ppmv de  $H_2S$ . Com base nisto, Aita et al. (2016) conduziu um estudo utilizando de um sistema com gás sintético composto por 60% v/v de  $CH_4$ , 39% v/v de  $CO_2$  e 1% v/v de  $H_2S$  a uma taxa de fluxo de em 0,3 L/min em um biofiltro operando continuamente por 37 dias, exposto a uma concentração constante de  $H_2S$  de 10.000 ppmv e uma taxa de fluxo volumétrico constante de 0,0197 m<sup>3</sup>/h.

O biofiltro foi inoculado com a bactéria *A. thiooxidans* e os microorganismos foram deixados para aclimação durante um período de 18 dias, alimentados com altas concentrações de tiosulfato. Esse processo de aclimação foi essencial para condicionar as bactérias ao pH e à temperatura do leito do filtro e adaptá-las a altas concentrações de substrato. O BTF foi operado por 37 dias para remover  $H_2S$  do biogás. Durante esse período, observou-se que, apesar de atingir uma eficiência máxima de remoção de 97% no quinto dia, a eficiência apresentou flutuações, chegando a uma mínima de 49% no sétimo dia. A média de eficiência ao longo do estudo foi de 75%. Um dos principais fatores que contribuíram para a alta eficiência foi a utilização de um tempo de residência vazia no leito (EBRT) prolongado, de 289 segundos. No entanto, no 30º dia, foi identificada uma queda na eficiência, que estava ligada ao crescimento dos microorganismos, que já não estava mais acontecendo. A eficiência também foi desafiada por outros fatores como a alta concentração de  $H_2S$ , potencialmente inibindo o desempenho do biofiltro, e a limitação de oxigênio.

Em uma pesquisa focada na remoção simultânea de siloxano (D5) e  $H_2S$  do biogás, Zhang et al. (2020) tratou um biogás gerado a partir de resíduos orgânicos, usando BTF composto por uma coluna de PVC transparente com um diâmetro interno de 15 cm e uma altura de 1,2 m, preenchida com carregadores de polipropileno. Como cultura, foi utilizado lodo digerido anaerobicamente de um tanque de digestão de uma planta de tratamento de águas residuais.

O estudo foi realizado sob diversas condições operacionais, incluindo diferentes EBRT, concentrações de D5 e  $H_2S$  no biogás, e o pH do líquido de

reciclagem. Ao longo do período de operação, várias fases foram implementadas para avaliar o desempenho do BTF em diferentes configurações.

A composição do biogás utilizado consistia em uma concentração de D5 variando de 19 a 25 mg/m<sup>3</sup> e uma concentração de H<sub>2</sub>S entre 200 e 400 ppmv. A remoção de H<sub>2</sub>S foi de mais de 95% do H<sub>2</sub>S sendo eliminados em um tempo de residência de 0,3 min. Os resultados também destacaram que a remoção de D5 aumentou à medida que o EBRT aumentava. Aproximadamente 78-86% da remoção total ocorreu dentro de uma altura de 0-0,6 m para EBRTs de 1,5-2,2 min. O pH do líquido de reciclagem do BTF estava na faixa de 1,0-2,0, como resultado da oxidação biológica do H<sub>2</sub>S.

Os principais microrganismos envolvidos foram identificados como pertencentes ao gênero *Acidithiobacillus*. Especificamente, a presença de *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus caldus* foi constatada.

No estudo de Dupnock et al. (2020), o objetivo foi co-remover H<sub>2</sub>S e reduzir CO<sub>2</sub> a metano em um biopercolador anóxico usando uma cultura mista metanogênica e a bactéria *Thiobacillus denitrificans*, redutora de nitrato. Para a pesquisa, foi utilizado um BTF em escala de laboratório sob condições anaeróbicas construído a partir de um tubo de PVC transparente, com um diâmetro interno de 3,0 cm e comprimento de 1,4 m.

A composição inicial do gás imitava biogás com proporção de 60% metano e 40% CO<sub>2</sub>. A essa mistura foi adicionada uma quantidade estequiométrica de hidrogênio, resultando em uma entrada de gás de 60:25:15 H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>, com um fluxo de 54 mL/min. Uma corrente diluída de sulfeto de hidrogênio gasoso (90:10 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>S) foi inicialmente alimentada no biorreator a uma taxa de carregamento de 1,2 gH<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>h, correspondendo a uma concentração de 210 ppmv. Para avaliar o efeito de várias razões molares N:S no sistema, a taxa de carregamento de sulfeto de hidrogênio variou de 1,2 a 13,3 gH<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>h ao aumentar sua concentração.

Como resultado, Dupnock et al. (2020) constatou que a presença de nitrato teve um impacto negativo na metanogênese, com e sem a presença de H<sub>2</sub>S, pois competia com o CO<sub>2</sub> pelos elétrons do hidrogênio. Taxas de carga de nitrato superiores a 50 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>h causaram uma mudança na redução de nitrato de desnitrificação para redução de nitrato a amônio. As taxas de carga N:S necessárias para atingir 98% de remoção de H<sub>2</sub>S foram de 16:1, quatro vezes maior do que a proporção teórica de 4:1

para oxidação total do enxofre. No entanto, apenas 23% do  $\text{CO}_2$  foi atualizado nesta elevada proporção de carga N:S.

Também com o foco em remover simultaneamente dois compostos, Huan et al. (2021) conduziu um estudo acerca da remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  utilizando BTF em escala piloto. O aparato possuía uma coluna de acrílico com 1250 mm de altura e 190 mm de diâmetro. O material de enchimento na coluna, com um volume total de 21,2 L, era composto por esferas poliédricas preenchidas com lodo ativado de um tanque de sedimentação de uma Estação de Tratamento de Águas Residuais, que havia sido domesticado por 30 dias. Os microrganismos aderiam a este material de enchimento, e a configuração permitia uma circulação eficaz do gás e do líquido. Além disso, um tanque de solução nutritiva de 12 L estava conectado ao BTF, proporcionando nutrientes e mantendo a umidade dentro do reator.

O gás estudado foi ar comprimido misturado com  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ . Formulações com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  foram preparadas. Os gases padrão adquirido com  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  possuía concentrações iniciais de 251,0 ppm e 492,0 ppm, respectivamente. A taxa de fluxo foi controlada para 30 L/min. Também ocorreu ventilação forçada intermitente, com 20 min de aeração a cada intervalo de 4 h.

O estudo comparou a eficácia BTF não inoculado com microrganismos (BTF-A) com um inoculado com microrganismos (BTF-B) para a eliminação dos gases  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ , alterando variáveis como o EBRT e a altura de empacotamento.

Em BTF-A, a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  dependeu principalmente da absorção do fluido circulante. A remoção mais eficiente de  $\text{H}_2\text{S}$  foi obtida com um EBRT de 42,5 s, alcançando uma taxa de 81,62%. Contudo, com a redução do EBRT e o aumento da taxa de carga, a eficiência de remoção declinou. O pico da capacidade de eliminação (EC) para  $\text{H}_2\text{S}$  atingiu 34,6 gS/m<sup>3</sup>h em um EBRT de 31,8 s. Quanto ao  $\text{NH}_3$  em BTF-A, o melhor desempenho foi observado em um EBRT de 31,8 s, com uma taxa de remoção de 89,81% e EC máxima de 34,42 gNH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>h.

No sistema BTF-B, a eficiência de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  quase alcançou 100% EBRT estava configurado para 42,5 s e 31,8 s. A ECmax neste sistema foi de 84,57 gS/m<sup>3</sup>h, que é duas vezes superior ao observado em BTF-A. No entanto, ao reduzir o EBRT para 25,4 s, a eficiência de remoção caiu de 86,16% para 68,46%, levando a uma diminuição da ECmax para 44,11 gS/m<sup>3</sup>h. Adicionalmente, a taxa de remoção de  $\text{NH}_3$  superou 90% com um EBRT de 31,8 s, alcançando uma ECmax de 38,77

gNH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>h, valores estes que se mostraram mais eficazes do que os registrados para o BTF-A. Vale ressaltar que, mesmo sob condições menos ideais, com EBRT em 25,4 s, BTF-B ainda demonstrou superioridade em relação à remoção de H<sub>2</sub>S e EC quando comparado ao BTF-A.

Huan et al. (2021) analisou a comunidade microbiana no material de preenchimento, identificando os gêneros dominantes para a remoção de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>. Fornecendo uma base teórica para a preparação subsequente de micróbios funcionais. Foi observado que a diversidade microbiana no material de enchimento variava ao longo do tempo. *Proteobacteria* foi o filo mais dominante, seguido por *Actinobacteria*, *Bacteroidetes* e *Chloroflexi*. Entre os gêneros, *Dechloromonas*, importante bactéria desnitrificante, mostrou uma diminuição à medida que a reação se prolongava. *Dokdonella* e *Ferruginibacter*, ambos encontrados em ambientes de desnitrificação, tiveram uma tendência crescente inicial, seguida de uma diminuição. *Thiobacillus*, um gênero vital na dessulfurização microbiana, apresentou sua maior abundância e eficiência de remoção no dia 46, mas depois diminuiu devido à sobrecarga do ar de entrada.

O estudo realizado por Zhou et al. (2015) também estudou as mudanças na população de Bactérias Oxidantes de Enxofre (SOB) em um sistema de biofiltração microaeróbica em escala de laboratório.

O sistema de biofiltração consistiu em um biofiltro de vidro com 40 mm de diâmetro interno e 200 mm de altura, preenchido com um transportador de polipropileno. O sistema operou em condições microaeróbicas, mantendo a concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida abaixo de 1,0 mg/L. O biogás, contendo concentrações variáveis de H<sub>2</sub>S (2065 a 7818 ppmv), foi alimentado no biofiltro a taxas de fluxo entre 57 e 65 L/dia. A temperatura de operação foi mantida em torno de 25°C.

A inicialização do sistema envolveu o enriquecimento do consórcio de SOBs a partir de um fluxo de lodo ativado proveniente do tanque de sedimentação secundária de uma estação de tratamento de águas residuais local.

Os resultados destacaram a eficácia do biofiltro, com a eliminação completa de H<sub>2</sub>S após a fase de inicialização. A capacidade de remoção de H<sub>2</sub>S atingiu cerca de 122 gS/m<sup>3</sup>h. Além disso, observou-se um aumento na concentração de CH<sub>4</sub> no biogás após o tratamento, indicando a viabilidade de utilizar o biogás tratado de maneira mais eficiente.



As análises mostraram que diferentes grupos de SOBs estiveram envolvidos nas faixas de concentração distintas de  $H_2S$ . Em concentrações mais elevadas, os grupos predominantes foram *Thiothrix spp.* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Já em faixas de concentração mais baixa, o grupo *Thiothrix spp.* tornou-se predominante.

Kang et al. (2010) avaliou um sistema de biofiltro para remover  $H_2S$  do biogás gerado a partir de resíduos alimentares, o estudo foi conduzido em escala laboratorial de 0,2 L quanto em uma maior escala, incluindo um biorreator de 8,5 L. Ambos os sistemas empregavam tobermorite como meio de suporte, exibindo uma porosidade de 60%.

O estudo utilizou um biofiltro que continha lodo aeróbico imobilizado como agente para a remoção de  $H_2S$  e  $CO_2$  do biogás. O lodo aeróbico foi obtido em um fermentador de 5,0 L.

O biogás utilizado foi produzido em uma na planta piloto, usando resíduos alimentares de restaurantes. A composição do biogás produzido estava em conformidade com a de biogás típico produzido por um digestor anaeróbio ( $CH_4$ , 50 ~ 75%;  $CO_2$ , 25 ~ 50%;  $N_2$ , 0 ~ 10%;  $H_2S$ , 0 ~ 3%;  $O_2$ , 0 ~ 2%;  $H_2$ , 0 ~ 1%).

Os resultados obtidos no estudo demonstraram que o biofiltro, tanto em escala laboratorial quanto em larga escala, foi capaz de remover mais de 99% do  $H_2S$  presente no biogás gerado a partir de resíduos alimentares. A taxa máxima de remoção de  $H_2S$  alcançada foi de 359 gS/m<sup>3</sup>h, com uma taxa média de carregamento de massa de 14,7 gH<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>h no biofiltro em larga escala.

Arıman et al. (2021), também estudou a remoção de  $H_2S$  do biogás produzido em um digestor anaeróbico de lodo em uma maior escala utilizando o processo de Biofiltro de Tratamento (BTF). O local do estudo foi a estação de tratamento de águas residuais urbanas avançada de Konya, que tem uma população equivalente de 1.000.000 e uma taxa de fluxo de 200.000 m<sup>3</sup>/dia.

O biogás coletado foi caracterizado por conter 65% de metano, 34% de dióxido de carbono, 1% de  $H_2S$  e outros gases. Para a remoção de  $H_2S$ , uma cultura de SOB dominada pela *Acidithiobacillus thiooxidans* foi utilizada. O biogás foi transferido para uma câmara na base de uma torre fechada que continha camadas de material de enchimento de polipropileno. Em combinação com água residual tratada, que foi

aquecida e pulverizada sobre o material, a ação das bactérias em um ambiente ácido (pH 1,5-3,5) facilitou a remoção eficaz do H<sub>2</sub>S.

Os resultados indicaram que a concentração de H<sub>2</sub>S no biogás na entrada da unidade BTF variava entre 2.900 e 4.400 ppmv, enquanto na saída variava entre 4 e 63 ppmv. A eficiência na remoção de H<sub>2</sub>S pelo processo BTF oscilou entre 97,84% e 99,90%. O estudo concluiu que, independentemente da taxa de fluxo de biogás e da concentração de H<sub>2</sub>S na entrada, o processo BTF provou ser um método eficaz para a remoção de H<sub>2</sub>S do biogás produzido em um digestor anaeróbico de lodo em escala real.

Em sistemas biológicos, a mudança no pH é uma consideração crucial que pode impactar significativamente o desempenho e a estabilidade do processo. O pH desempenha um papel fundamental na atividade metabólica dos microorganismos envolvidos nas reações biológicas. O pH ideal varia para diferentes microorganismos e processos biológicos, e uma variação significativa no pH pode afetar a taxa de crescimento, a atividade enzimática e a produção de metabólitos.

Também em escala piloto, Lin et al. (2013) conduziu um estudo onde o pH foi uma variável essencial a ser monitorada devido à presença de microorganismos acidófilos, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, que desempenham um papel central na oxidação do H<sub>2</sub>S residual. Uma queda drástica no pH pode inibir a atividade metabólica desses microorganismos e, conseqüentemente, comprometer a eficiência do processo biológico de remoção de H<sub>2</sub>S.

No estudo em questão, por Lin et al. (2013) desenvolveu um processo químico-biológico em escala piloto para a remoção eficiente de H<sub>2</sub>S do biogás produzido no tratamento de resíduos de suínos. O sistema proposto combinava reatores químicos e biológicos. O processo envolveu a introdução de biogás contendo uma concentração média de entrada de H<sub>2</sub>S de 3542 ppm em absorvedores químicos em série, nos quais uma solução de ferro oxidava o H<sub>2</sub>S. O biogás posteriormente passava por um reator biológico contendo *A. ferrooxidans* imobilizado em carvão ativado granular oxidava o H<sub>2</sub>S residual. A remoção de H<sub>2</sub>S foi avaliada em diversas condições, variando as taxas de carregamento de H<sub>2</sub>S e tempos de retenção de gás.

As condições operacionais incluíram a análise da concentração de H<sub>2</sub>S, pH (que variou entre 2 e 2,5), pressão, número de células bacterianas, temperatura e concentração de ferro. Durante os 356 dias de operação, o sistema mostrou alta

eficiência de remoção de  $H_2S$ , alcançando uma remoção de 95% com um tempo de retenção de gás de 288 segundos. A concentração de  $H_2S$  de entrada era em média 3542 ppm, e o biogás purificado continha menos de 150 ppm de  $H_2S$  residual.

Os resultados indicaram que o sistema poderia manter uma alta população de *A. ferrooxidans* mesmo após a exposição a condições adversas, como picos de carga de  $H_2S$  e períodos de desligamento. O sistema manteve um pH estável durante o processo de eliminação de  $H_2S$ .

Em um estudo recente de Shet (2023), também houve a combinação de dois métodos para avaliar a remoção de  $H_2S$  do biogás bruto utilizado foi coletado de dois digestores em uma instalação de tratamento de resíduos de suínos.

Os experimentos de Leito Líquido (LM) envolveram a purga do biogás bruto em garrafas de borossilicato de 500 mL contendo uma cultura de *Thiobacillus sp.* Esta cultura foi cultivada durante nove dias sob condições anaeróbicas, resultando em um meio de cultura branco, turvo e denso, indicando a proliferação do *Thiobacillus sp.* Especificamente, a concentração de  $H_2S$  diminuiu em até 68% nos primeiros 8 minutos de contato com o meio contendo a cultura. A saturação desse efeito foi alcançada após 75 minutos de contato contínuo.

Além disso, experimentos contínuos de coluna foram conduzidos em canos de PVC com 5,03 cm de diâmetro. As colunas foram preenchidas com proporções variáveis de PS (um material adsorvente específico) e CP (outro material adsorvente). Diversas variáveis, como altura do leito, quantidade de cultura e taxa de fluxo do biogás, foram analisadas. Observou-se que o uso de um leito com 9 polegadas de altura, preenchido com uma combinação equilibrada de PS e CP, resultou em uma remoção de  $H_2S$  de cerca de 20%. Além disso, a taxa de fluxo do biogás também desempenhou um papel importante. A uma taxa de fluxo de 0,9 L/min, uma remoção de 25% foi alcançada, indicando que essa taxa foi otimizada para melhor desempenho.

Para maximizar a eficiência, um sistema piloto combinando ambas as abordagens foi desenvolvido. Este sistema, ao operar a uma taxa de fluxo de biogás de 1,5 m<sup>3</sup>/hr, demonstrou uma redução de 75% na concentração de  $H_2S$ , de 500 ppm para menos de 50 ppm, com uma perda mínima de  $CH_4$  de apenas 5-8%. O sistema continuou a operar de forma eficaz por mais de 8 semanas sem a necessidade de repor a cultura no LM.

Para fins comparativos para posterior discussão, o Quadro 9 condensa os dados obtidos acerca dos principais tópicos abordados nos artigos que o presente trabalho investigou.

Quadro 9 – Resumo dos principais tópicos e resultados abordados nos artigos da literatura.

Referência	Método	Escala	Material	Concentrações - Gás	Resultados - Quantitativos/qualitativos
Monteleone et al. (2011)	Adsorção	Laboratorial	AC1 - carvão ativado por vapor, impregnado com sais - Cu(II) e Cr(VI); AC2 - carvão ativado a vapor virgem; AC3 - carvão impregnado - 10% KOH; AC4 - carvão ativado ácido granular	CO2 (0-50 %); H2S (50 ppm);	AC1 mostrou a maior eficácia (570 mg-H2S/g-adsorvente); AC2 e AC3 foram afetados por grupos funcionais e umidade; Com pré-tratamento térmico, a eficiência diminuiu; Não é recomendado a regeneração.
Awe et al. (2017)	Adsorção	Laboratorial	CA; Carbonato de cálcio (CCW-D); Combinações de CA com CCW-D	CH4 (64%); CO2 (31%); H2S (200 ppm); N2 (~ 5%).	CA apresentou performance melhor que CCW-D; Mistura de CA+CCW-D mostrou-se eficiente a partir de 50% de peso de CA.
Sigot et al. (2016)	Adsorção	Laboratorial /Semi-piloto	Zéolita 13 X (Z); Carvão Ativado Impregnado (IAC)	Laboratorial: H2S (80 ppmv); Semi-piloto: H2S (4.000 ppmv)	Z: 142 mg-H2S/g - foi afetado pela umidade; IAC: 785 mg-H2S/g - se beneficiou da umidade.
Micoli et al. (2013)	Adsorção	Laboratorial /Semi-piloto	Zeólitas (com Cu ou Zn); CAs (tratados com NaOH, KOH, Na2CO3)	CH4 (60%); CO2 (40%); H2S (200-1000 ppmv)	CAs mostraram desempenho superior às zeólitas; Tratamentos melhoram adsorção (zeólitas e CAs).
Liu et al. (2015)	Adsorção / Fotocatalítico	Laboratorial	TiO2/Zeólita; TiO2; Zeólita	H2S 1% (1000 ppm)	TiO2/Zeólita mostrou alta capacidade de 130 mg-H2S/g e boa eficácia na regeneração. TiO2 por si só obteve 70 mg-H2S/g; Zeólita pura 60 mg-H2S/g; Umidade aumentou a eficiência.
Quan et al. (2017)	Adsorção	Laboratorial	SBA-15 (com PA, PEI, TMHDA)	CO2 (0- 40%); H2S (500 ppm);	TMHDA/SBA-15: 1,28 mg-H2S/g (eficaz mesmo com alta concentração de CO2); Regenerabilidade: capacidade de sorção constante ao longo de cinco ciclos.
Surra et al (2019)	Adsorção	Laboratorial	CA de Resíduo de Sabugo de Milho (diferentes ativações)	H2S (1.100-1.800 ppm)	CAs ativados fisicamente tiveram melhor desempenho que os CAs ativados quimicamente
Su et al. (2021)	Adsorção	Laboratorial	Biochar de esterco bovino (CD) Biochar de esterco de porco (PM) Biochar de esterco de galinha (CM) Biochar de cascas de coco (CH)	CH4 (60%); CO2 (39%); H2S (1%).	CD: 29,81 mg H2S/g; CM: 13,82 mg H2S/g; PM: 10,96 mg H2S/g; Após ativação com CO2 a 650°C: CD aumentou para 38,23 mg H2S/g (+ 28,25%).
Zhu et al. (2020)	Adsorção	Laboratorial	biochar de madeira (WDC); carvão ativado de lodo (SDC); cinza ativada (AA)	Proporção CH4-CO2 (2:1); H2S (200 ppm)	AA: 3,22 mgH2S g <sup>-1</sup> ; WDC: 2,2 mgH2S g <sup>-1</sup> ; SDC :0,1 mgH2S g <sup>-1</sup> .
Juma et al. (2020)	Adsorção	Laboratorial	Carvão ativado de folha de batata-doce com KOH	CH4: 60-72% CO2: 30-41% H2S: 500-1.292 ppm; NH3: 10-24 ppm	Amostra carbonizada a 800°C com 1:1 KOH:C - Remoção de H2S: 95%; Regeneração diminuiu o desempenho operacional.
Cherosky et al. (2013)	Esponja de ferro	Laboratorial	Controle (SulfaMaster®) Resíduo de jardim Resíduo de jardim digerido Tabaco usado	H2S (250-1.150 ppm)	Resíduos digeridos de jardim: remoção de 92% de H2S a 25% de umidade (eficiência diminui com o aumento da umidade); SulfaMaster®: removendo até 91% do H2S; Tabaco: remoção 10% a 25% de H2S.

Watsuntorn et al. (2020)	BTF	Laboratorial	Bactéria <i>P. versutus (isolada)</i>	H2S (93,7-4129,4 ppm)	Remoção de H2S: até 100%; Estado estacionário: 17,9 g S/m <sup>3</sup> h; Estado transitório: 113,5g S/m <sup>3</sup> h.
Juntranaporn et al. (2019)	Biopercolador	Laboratorial	Bactéria <i>P. pantotrophus (isolada)</i>	H2S (100 - 2.000 ppm)	Máxima eficiência com concentrações de entrada de H2S de 300-1500 ppmv após 84h; Capacidade máxima de eliminação: 82,98 g H2S/m <sup>3</sup> h.
Lestari et al. (2016)	Biopercolador	Laboratorial	Sementes da fruta salak cobertas por biofilme do grupo <i>Thiobacillus</i>	H2S (10 -200 ppm)	Redução de 142,48 ppm de H2S para 4,06 ppm em 4h; Remoção de H2S: 97,15%.
Aita et al. (2016)	BTF	Laboratorial	Cavacos de madeira de eucalipto inoculado com bactéria <i>A. thiooxidans (isolada)</i>	H2S (10.000 ppm)	Remoção de H2S - 97% no 5º dia; Remoção de H2S (média) - 75% em 37 dias.
Zhang et al. (2020)	BTF	Laboratorial	Carregadores de polipropileno com lodo digerido (gênero <i>Acidithiobacillus</i> )	D5 (19 - 25 mg/m <sup>3</sup> ); H2S (400-1.200 ppm)	Remoção de H2S acima de 95%. Remoção de D5 aumentou com tempo de residência vazia maior;
Dupnock et al. (2020)	BTF	Laboratorial	Cultura mista metanogênica e bactéria <i>Thiobacillus denitrificans (isolada)</i>	Proporção H2:CH4:CO2 (60:25:15); H2S (210 ppm)	Presença de nitrato teve impacto negativo na metanogênese; 98% de remoção de H2S com proporção de carga N:S de 16:1; 23% de CO2 foi atualizado com alta proporção N:S.
Huan et al. (2021)	BTF	Semi-Piloto	BTF-A: sem inoculado; BTF-B: esferas poliédricas com lodo ( <i>Dokdonella, Ferruginibacter, Nitrosomonas e Thiobacillus</i> );	H2S (50-200 ppm); NH3 (50-300 ppm)	BTF-B (inoculado) demonstrou superioridade em relação ao BTF-A; BTF-B para H2S: RE quase 100% e EC de 84,57 gS/m <sup>3</sup> h; BTF-B para NH3: RE superou 90% e EC de 38,77 gNH3/m <sup>3</sup> h.
Zhou et al. (2015)	BTF	Laboratorial	Polipropileno com lodo ativado ( <i>Thiothrix spp. e Acidithiobacillus thiooxidans/Acidithiobacillus ferrooxidans</i> )	H2S (2.065-7.818 ppmv)	Eliminação completa de H2S após inicialização; Capacidade de remoção de 122 gS/m <sup>3</sup> h; Aumento de metano após tratamento; Grupos de SOB variaram com a concentração de H2S.
Kang et al. (2010)	BTF	Laboratorial /Semi-piloto	Material de enchimento tobermorite com lodo aeróbico	CH4 (50-75%); CO2 (25-50%); H2S (0-3%)	Remoção de H2S: > 99%; Taxa máxima de remoção de H2S: de 359 gS/m <sup>3</sup> h.
Ariman et al. (2021)	BTF	Escala real	Material de enchimento de polipropileno com cultura de <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	CH4 (65%); CO2 (34%); H2S (1%)	Remoção máxima de H2S: 99,90%.
Lin et al. (2013)	físico-químico/biológico	Laboratorial	3 reatores químicos com solução de ferro férrico e 1 biológico com <i>A. ferrooxidans</i> em carvão ativado granular	H2S (3.542 ppm)	Remoção de H2S: 95% de H2S (com tempo de retenção de gás de 288 segundos); Biogás purificado com menos de 150 ppm de H2S residual; pH estável durante eliminação de H2S.
Shet (2023)	físico-químico/biológico	Laboratorial / Escala real	Leito Líquido (LM) com cultura de <i>Thiobacillus sp.</i> ; Materiais adsorventes específicos (PS e CP)	CH4 (65%); H2S (500 ppm)	LM - Remoção de H2S: até 68%; Coluna com PS e CP - remoção de H2S: até 25%; Sistema piloto combinando abordagens - remoção de H2S: 75%.

Fonte: Elaborado pela autora.

## 6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Conforme destacado em seções anteriores, a composição do biogás é influenciada pelo tipo de substrato submetido ao tratamento. Além disso, a concentração mínima tolerável de  $H_2S$  varia conforme a aplicação específica destinada ao biogás. É por essa complexidade e variabilidade que as pesquisas na área enfrentam constantes desafios, uma vez que cada conjunto operacional apresenta suas particularidades.

A adsorção já é amplamente utilizada para remoção de  $H_2S$  do biogás (XIAO et al., 2008; PIPATMANOMAI, 2009). No entanto, o elevado consumo energético e os custos associados aos reagentes químicos impõem limitações significativas. Quando se analisa o ciclo de vida completo dos adsorventes, o impacto ambiental e econômico é significativo. Embora a regeneração dos adsorventes seja uma solução, nem todos os materiais usados para adsorção demonstram essa capacidade, resultando em um uso único e subsequente descarte.

Diante deste cenário, estudos da literatura mostram interesse em estudar materiais inovadores ou que melhor se encaixem para determinada configuração de biogás, além de técnicas otimizadas que potencializem a eliminação do  $H_2S$  do biogás e tenham viabilidade econômica.

O  $H_2S$  pode ser fisicamente adsorvido e quimicamente absorvido devido à presença de alguns metais, que podem atuar como catalisadores ou reagentes, e também à alcalinidade superficial do adsorvente. Com isto em mente, Awe et al. (2017), em seu estudo combinando AC comercial com carbonato de cálcio (CCW-D) e o teve o desempenho altamente melhorado em comparação com os adsorventes individuais. O efeito sinérgico dessa combinação pode ser explicado pelas propriedades físico-químicas dos dois adsorventes. CCW-D, contendo principalmente carbonato de cálcio, tem alta basicidade, isso permitiu acelerar a dissolução e dissociação do  $H_2S$  da fase gasosa para a fase líquida. A combinação com AC permitiu a fixação de espécies de sulfeto dissolvido e, assim, melhorou a taxa de fixação de  $H_2S$ .

No estudo de Monteleone et al. (2011), O AC1, carvão ativado por vapor, impregnado com sais de  $Cu(II)$  e  $Cr(VI)$ , antes e depois do tratamento, consistentemente se destacou como a amostra mais eficaz na adsorção de  $H_2S$ . Esta eficiência pode ser atribuída à sua alta área superficial e à presença de sais metálicos

com propriedades redox. Já o AC4, tanto no estado inicial quanto após tratamento, demonstrou ser o menos eficaz na adsorção de  $H_2S$ . Sua alta acidez parece ser um fator determinante que interfere negativamente na adsorção deste gás. A alta acidez pode opor-se à adsorção do  $H_2S$ , provavelmente devido a interações eletrostáticas adversas ou a competição por sítios de adsorção.

Micoli et al. (2013) também conduziu um estudo comparando adsorventes modificados. Em comparação com as zeólitas, os carvões ativados (CAs), tanto modificados quanto não modificados, apresentam maior capacidade de adsorver  $H_2S$ . Considerando a superfície muito complexa dos CAs, a adsorção de  $H_2S$  pode estar relacionada a vários tipos de sítios de adsorção. Os CAs modificados possuem desempenho superior devido ao aumento da concentração de grupos básicos na superfície, facilitando uma interação mais forte com o  $H_2S$ .

Surpreendentemente, AC-NaOH e AC-KOH têm desempenhos semelhantes, apesar do AC-NaOH ter mais compostos básicos. Esta semelhança pode ser devido ao alto conteúdo de Na no AC-NaOH, o que poderia obstruir os microporos e reduzir a superfície de adsorção.

Dentro das zeólitas estudadas, a 13X-Ex-Cu demonstrou ser o mais eficaz na adsorção de  $H_2S$ , e o estudo sugere que isso pode estar ligado à afinidade de  $Cu^{2+}$  com íons  $S^{2-}$ , indicando que a principal característica que determina as propriedades de adsorção de  $H_2S$  desses materiais é a interação entre  $S^{2-}$  e o cátion metálico.

O adsorvente proposto por Liu et al. (2015) composto por  $TiO_2$ /Zeólita também se mostrou promissor, visto que  $TiO_2$ /Zeólita mostrou a maior capacidade de remoção de  $H_2S$  e a menor emissão de  $SO_2$ , em comparação com a adsorção de zeólita simples e a fotocatalise pura de  $TiO_2$ . A umidade favoreceu este adsorvente, pois a água presente no biogás reagiu com os buracos formando OH e com  $H_2S$  formando HS, o que contribuiu para a remoção de  $H_2S$  pela fotocatalise da  $TiO_2$ /Zeólita. Simultaneamente, a combinação entre  $TiO_2$  e zeólita poderia evitar a desativação do  $TiO_2$ , que ocorria pela sua reação com a água.

O estudo se estendeu para avaliar a capacidade de regeneração do composto após sua utilização. Métodos como lavagem básica e calcinação foram aplicados. O composto regenerado demonstrou uma eficiência similar ao composto original na remoção de  $H_2S$ , com lavagem básica usando NaOH mostrando-se particularmente eficaz. Isto apresenta uma grande vantagem se comparado ao carvão ativado que



normalmente não apresenta bons resultados após a regeneração, como aconteceu no estudo de Monteleone et al. (2011).

Assim como Liu et al. (2015), outros estudos também avaliaram a influência da umidade na dessulfurização, como é o caso de Sigot et al. (2016) que em seu trabalho teve como resultado que a umidade comprometeu o desempenho do zeólito (Z), enquanto potencializou a eficácia do carvão ativado impregnado (IAC). Esta variação destaca que a resposta dos adsorventes à umidade pode ser distintamente diferente com base em sua compatibilidade com a água. No pré-tratamento térmico conduzido por Awe et al. (2017) em seu estudo, houve a diminuição da eficiência de remoção de  $H_2S$ , evidenciando que CAs se beneficiam da umidade.

Visto a preocupação ambiental destacada anteriormente, Surra (2019), Zhu et al. (2020) e Juma et al. (2020) estudaram adsorventes feitos de materiais de resíduos que muitas vezes são descartados. Como resultado, constatou-se que quando devidamente processados e ativados, podem ser tão ou mais eficazes do que os adsorventes comerciais. Estudos como estes sugerem que adsorventes derivados de resíduos de biomassa são uma possibilidade para diminuir os custos do processo, além de reduzirem o impacto ambiental.

A capacidade de remoção de  $H_2S$  está intrinsecamente ligada às características físico-químicas dos materiais, com destaque para sua porosidade, tamanho de poro, componentes químicos presentes e umidade.

Além disso, vale destacar a seletividade, pois com altas porcentagens de  $CO_2$ , a remoção de  $H_2S$  pode ser comprometida (MONTELEONE et al., 2011). Por outro lado, em adsorventes com alta seletividade para  $H_2S$ , como no caso do estudo de Quan et al. (2017), não houve alterações significativas na remoção de  $H_2S$ , mesmo na presença de  $CO_2$  em grandes proporções.

Ao avaliar as tendências recentes nas pesquisas relacionadas à remoção de  $H_2S$  do biogás, observa-se que a adsorção já se estabeleceu como um método consolidado no que tange às abordagens físico-químicas. No entanto, apesar dessa consolidação, a busca por novos adsorventes e tratamentos aprimorados para esses materiais ainda é foco de muitos estudos. A motivação para tal interesse reside na incessante busca por soluções mais eficientes, econômicas e adaptáveis a diferentes contextos operacionais. Em contrapartida, métodos como a absorção e a remoção via membranas não têm sido tão destacados na literatura recente, sugerindo uma

predominância dos estudos direcionados à adsorção no panorama atual da pesquisa sobre purificação de biogás.

No que se refere aos métodos biológicos, da mesma forma que os métodos físico-químicos se concentram em um tema, que é a adsorção, os métodos biológicos se concentram no uso de biofiltros ou biopercoladores. Dentro desse tópico, diversos microrganismos em diferentes meios de suporte são estudados. A escolha adequada de um inóculo é fundamental para o sucesso da operação, por isso vários estudos (JUNTRANAPAPORN et al., 2019; ZHOU et al., 2015; KANG et al., 2010; ARIMAN et al., 2021) focaram neste tema.

Quando se trata de tratamento de gases contendo  $H_2S$ , tanto culturas mistas quanto puras são opções válidas para inocular o BTF. Frequentemente, lodo ativado proveniente de tratamentos de águas residuais domésticas é utilizado para esta finalidade. No entanto, uma desvantagem que o uso de lodo ativado pode acarretar é o longo período necessário para aclimatação, que pode se estender por semanas.

Embora a eficácia do lodo ativado seja variável devido às diferenças na comunidade microbiana de sistema para sistema, quando se trata de aplicações em larga escala, essa opção parece ser viável, principalmente considerando que utiliza o subproduto de outro processo, o que resulta em custos baixos ou nulos.

Conforme mencionado por Watsuntorn et al. (2020), em um BTF, é possível que estados estáveis e transientes coexistam, com a maioria das pesquisas focando na remoção de  $H_2S$  em condições estacionárias. No entanto, situações transitórias, como picos súbitos de poluentes ou interrupções frequentes, são desafios comuns em processos industriais. Os microrganismos são sensíveis às condições em que se encontram, e as variações que podem ocorrer durante o processo, e como afetam as culturas envolvidas, podem contribuir para a crescente adoção de BTF em ambientes em larga escala.

Outro aspecto importante a considerar é a proporção N:S, que pode ter um impacto direto na eficiência da remoção de contaminantes como o  $H_2S$ . Enquanto estudos, como o de Juntranapaporn et al. (2019), empregam oxigênio como agente oxidante, em sistemas anóxicos, é comum utilizar o nitrato como acceptor final de elétrons. Dupnock et al. (2020) investigaram a taxa ótima de N:S para a remoção de  $H_2S$  do biogás e como essa proporção pode afetar negativamente a metanogênese quando se tenta simultaneamente converter  $CO_2$  em  $CH_4$  no mesmo sistema.

O material de enchimento pode ser inerte ou orgânico e ele desempenha um papel crucial na eficácia dos sistemas de remoção. Materiais inertes como carvão ativado se destacam devido às suas propriedades superiores em área superficial, homogeneidade e dureza, proporcionando um desempenho mais eficiente, mas podem acarretar em um custo elevado ao processo. Materiais orgânicos apresentam como vantagem a presença de nutrientes que auxilia no crescimento dos microorganismos e uma capacidade superior de retenção de água. No entanto, como destacado em Lestari et al. (2016), apresentam desvantagem em relação à porosidade.

Desta forma, os estudos conduzidos acerca deste tópico são importantes para elucidar a aplicabilidade de diferentes compostos orgânicos como materiais de enchimento viáveis. Nas pesquisas de Lestari et al. (2016) e Aita et al. (2016), os resultados foram promissores, indicando que estes compostos podem não apenas melhorar remover os contaminantes, mas também oferecer benefícios econômicos. Pois por serem derivados de fontes renováveis e muitas vezes subprodutos de outras indústrias, podem ser mais acessíveis em comparação com alternativas sintéticas ou inorgânicas. Portanto, sua adoção pode representar uma solução mais econômica e sustentável para sistemas de biofiltração, alinhando eficácia técnica com vantagens financeiras.

Visando aprimorar a eficiência de remoção do  $H_2S$ , Lin et al. (2013) explorou a abordagem combinada ao desenvolver um processo químico-biológico em escala piloto. Esse design híbrido resultou em uma impressionante remoção de 95% de  $H_2S$ , mostrando o potencial da estratégia combinada.

Em um estudo semelhante, Shet (2023) concentrou-se em experimentos de Leito Líquido (LM) e experimentos contínuos de coluna. Neste estudo, o biogás bruto foi purgado através de uma cultura de *Thiobacillus sp.*, que, após uma breve exposição, já mostrou uma diminuição significativa na concentração de  $H_2S$ . Em combinação com a utilização de canos de PVC contendo materiais adsorventes, o sistema conseguiu alcançar uma remoção de até 75% do  $H_2S$  presente, enfatizando o ganho em combinar duas estratégias.

Os estudos na área de tratamento biológico de gases, apesar de centrados em BTFs e biopercoladores, apresentam uma complexa gama de variáveis a serem analisadas. A seleção de culturas microbianas adequadas, proporção do meio de

cultivo, material de enchimento, tempo de adaptação de microrganismos, combinação com outros métodos são algumas das nuances que exigem investigação mais detalhada.

À medida que o tratamento biológico se destaca, devido aos seus benefícios ambientais e potencial econômico, há um crescente reconhecimento da necessidade de mais pesquisas na área, especialmente em aplicações de larga escala, onde o método biológico ainda não está consolidado.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A remoção de  $H_2S$  do biogás representa um dos desafios centrais no uso eficiente desta fonte de energia. Este desafio é agravado pela variabilidade da composição do biogás, que depende fortemente do tipo de substrato utilizado no processo.

Portanto, a dessulfurização do biogás vem sendo tema de inúmeras pesquisas. Nos últimos 20 anos, os estudos concentraram-se em aprimorar métodos já consolidados, como a adsorção ou avaliar a eficácia de métodos mais inovadores, como o caso dos biofiltros e biopercoladores.

A técnica de adsorção, já bastante consolidada, apesar de eficaz, enfrenta limitações. Em particular, o alto consumo energético e os custos relacionados aos reagentes químicos são barreiras que necessitam de superação. A pesquisa na área se intensifica ao abordar novos materiais e técnicas que podem potencializar a remoção de  $H_2S$ . Diversos estudos têm explorado combinações de adsorventes com outros compostos, aproveitando-se de suas propriedades físico-químicas complementares. Um viés sustentável também se destaca em pesquisas recentes. Materiais oriundos de resíduos, quando devidamente tratados e ativados, surgem como alternativas promissoras, apresentando desempenho que, em alguns casos, supera os adsorventes comerciais. Esta abordagem, além de ser potencialmente mais econômica, tem a vantagem de minimizar impactos ambientais, convertendo resíduos em soluções valiosas para a purificação do biogás.

Já os tratamentos biológicos, como os biofiltros e biopercoladores, não são amplamente utilizados na prática, mas vêm ganhando notoriedade. Estudos com foco na eleição de um inóculo apropriado, sejam culturas puras ou mistas, pode influenciar fortemente a eficiência do processo. Embora o uso de lodo ativado de estações de tratamento de águas residuais domésticas seja prático e de baixo custo, o período prolongado de aclimatação representa um desafio, pois exige uma abordagem mais paciente e estratégica. O material de enchimento também é objeto de estudo. Materiais orgânicos têm se mostrado eficazes na remoção de  $H_2S$  quando combinados com as culturas adequadas, representando um forte avanço na busca por métodos mais viáveis do ponto de vista ambiental e econômico.

Essas técnicas têm emergido como uma abordagem notável devido aos seus inegáveis benefícios ambientais, como a redução de poluentes e a minimização de

resíduos, bem como seu potencial econômico, que se traduz em custos operacionais mais baixos em comparação com métodos tradicionais.

Como em aplicações em larga escala o tratamento biológico ainda não atingiu um status consolidado, existem lacunas de conhecimento significativas a serem preenchidas. Questões relacionadas à otimização de processos, adaptação a diferentes condições ambientais e desenvolvimento de estratégias eficazes de implementação em sistemas industriais complexos representam desafios substanciais. Portanto, há uma demanda por pesquisas adicionais nesta área, visando aprimorar a eficácia e a confiabilidade do tratamento biológico em cenários de larga escala.

## REFERÊNCIAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, v. 3, p. 42–71, 2009.

ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Effect of pH and Surface Chemistry on the Mechanism of H<sub>2</sub>S Removal by Activated Carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 216, n. 2, p. 360-369, 1999.

ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen Containing Activated Carbons. *Langmuir*, v. 16, n. 4, p. 1980-1986, 2000.

ADNAN, A. I.; ONG, M. Y.; NOMANBHAY, S.; CHEW, K. W.; SHOW, P. L. Technologies for Biogas Upgrading to Biomethane: A Review. *Bioengineering (Basel)*, v. 6, n. 4, p. 92, 2019. DOI: 10.3390/bioengineering6040092.

AGUIAR, A. C. de; SILVA, K. A. da; EL-DEIR, S. G. (org.). Resíduos sólidos: impactos ambientais e inovações tecnológicas. Recife: EDUFRPE, 2019.

AITA, B. et al. Biofiltration of H<sub>2</sub>S-rich biogas using Acidithiobacillus thiooxidans. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 18, mar. 2016. DOI: 10.1007/s10098-015-1043-5.

ARANHA, C. Biogas Production Increases 21.3% in Brazil in 2022. Disponível em: <<https://www.czapp.com/analyst-insights/biogas-production-increases-21-3-in-brazil-in-2022/>>. Acesso em: 11 mar. 2023.

ARIMAN, S.; KOYUNCU, S. *Removal of Hydrogen Sulfide in Biogas From Wastewater Treatment Sludge by Real Scale Biotrickling Filtration Desulfurization Process*. 2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-696411/v1.

AWE, O. W.; ZHAO, Y.; NZIHOU, A.; MINH, D. P.; LYCZKO, N. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste and Biomass Valorization*, v. 8, n. 2, p. 267–283, 2017.

AZELEE, I. Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, v. 150, p. 277-294, 2017. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.08.035.

BAENA-MORENO, F. M.; LE SACHÉ, E.; PASTOR-PÉREZ, L.; REINA, T. R. Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2020. DOI: 10.1007/s10311-020-01036-3.

BARBOSA, V. L.; STUETZ, R. M. Treatment of hydrogen sulfide in biofuels. In: LENS, P.; WESTERMANN, P.; HABERBAUER, M.; MORENO, A. (Ed.). *Biofuels for fuel cells: renewable energy from biomass fermentation*. London: IWA Publishing, 2005. p. 524.

BARBOSA, L. P. Cultivo de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) e sua aplicação na bioremediação de efluentes ácidos contendo metais. 2009. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

BEIL, M.; BEYRICH, W. Biogas upgrading to biomethane. In: WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. (Ed.) *The biogas handbook: science, production and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 342–377.

CAVALCANTE JR, C. L. Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial. 1998. 188 f. Tese (Professor Titular do Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

CIBIOGÁS – CENTRO INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS - BIOGÁS. Panorama do Biogás no Brasil 2021. Foz do Iguaçu: CIBiogás, 2022. Relatório Técnico nº 001/2022. 20 p.



CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Methane Production from Lignocellulosic Agricultural Crop Wastes: A Review in Context to Second Generation of Biofuel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 1462-1476, 2012.

CHENG, Y. et al. Use of sulfur-oxidizing bacteria enriched from sewage sludge to biologically remove H<sub>2</sub>S from biogas at an industrial-scale biogas plant. *Bioresource Technology Reports*, v. 3, p. 43-50, 2018. DOI: 10.1016/j.biteb.2018.01.006.

CHERNICHARO, C. A. L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: biodigestores anaeróbios. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, v.5, 1997.

CHEROSKY, P.; LI, Y. Hydrogen sulfide removal from biogas by bio-based iron Sponge. *Biosystems Engineering*, v. 114, p. 55-59, 2013. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2012.10.010.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COELHO, S. T.; MONTEIRO, M. BEATRIZ; KARNIOL, M. R.; GHILARDI, A. Atlas de Bioenergia do Brasil. CENBIO: São Paulo, 2008.

COLTURATO, L. F. Dessulfuração de biogás da metanização da vinhaça: uma nova abordagem para remoção de altas concentrações de H<sub>2</sub>S. 2015. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2015.

CURBELO, F. D. S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. BIOGAS from Waste and Renewable Resources. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 340-341, 2008.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2005.

DUPNOCK, T.; DESHUSSES, M. Biological Co-treatment of H<sub>2</sub>S and reduction of CO<sub>2</sub> to methane in an anoxic biological trickling filter upgrading biogas. *Chemosphere*, v. 256, 01 mai. 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127078.

FNR - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. Probiogás - Projeto Brasil Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético do Biogás. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização. 5. ed. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe E. V., 2010. 236p.

GOMES, Michelle; MORAIS, Luís; PASQUINI, Daniel. Use of membranas for biogas purification: review. *Holos Environment*. v. 19, p. 466, 2019.

HO, K.-L. et al. Elimination of high concentration hydrogen sulfide and biogas purification by chemical-biological process. *Chemosphere*, v. 92, 18 jun. 2013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.05.054.

HUAN, C.; FANG, J.; TONG, X.; ZENG, Y.; LIU, Y.; JIANG, X.; JI, G.; XU, L.; LYU, Q.; YAN, Z. Simultaneous elimination of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> in a biotrickling filter packed with polyhedral spheres and best efficiency in compost deodorization. *Journal of Cleaner Production*, v. 284, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124708.

HUERTAS, J.; QUIPUZCO, L.; HASSANEIN, A.; LANSING, S. Comparing Hydrogen Sulfide Removal Efficiency in a Field-Scale Digester Using Microaeration and Iron Filters. *Energies*, v. 13, 2020. DOI: 10.3390/en13184793.

IEA. A 10-Point Plan to Reduce the European Union's Reliance on Russian Natural Gas. Paris, 2022. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/a-10-point-plan-to-reduce-the-european-unions-reliance-on-russian-natural-gas>>. Acesso em: 02 mar. 2023.

IEA. *Biogas production by region and by feedstock type*, 2018. Paris, 2018. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/biogas-production-by-region-and-by-feedstock-type-2018>>. Acesso em: 08 mar. 2023.

IEA. *A 10-point plan to reduce the European Union's reliance on Russian natural gas*. Mar. 2022. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/a-10-point-plan-to-reduce-the-european-unions-reliance-on-russian-natural-gas>>. Acesso em: 10 mar. 2023.

IEA. *Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth*. Paris, 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth>>. Acesso em: 10 mar. 2023.

JUMA, G.; MACHUNDA, R.; POGREBNAYA, Tatiana. A. Performance of Sweet Potato's Leaf Derived Activated Carbon for Hydrogen Sulphide Removal from Biogas. *Ciro Journal of energy (Hindawi)*, v. 2020, p.1-10, 2020.

JUNTRANAPAPORN, J.; VIKROMVARASIRI, N.; SORALUMP, C.; PISUTPAISAL, N. Hydrogen sulfide removal from biogas in biotrickling filter system inoculated with *Paracoccus pantotrophus*. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.069.

KADAM, R.; PANWAR, N. L. Recent advancement in biogas enrichment and its applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, p. 892-903, 2017.

KANG, J.; JEONG, C.; KIM, N.; KIM, M. I.; CHANG, H. On-Site Removal of H<sub>2</sub>S from Biogas Produced by Food Waste Using an Aerobic Sludge Biofilter for Steam Reforming Processing. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 15, p. 505-511, jun. 2010. DOI: 10.1007/s12257-009-0134-8.

KASULLA, Srinivas; MALIK, S J; ZAFAR, Salman; SARAF, Aparna. A *Retrospection of Hydrogen Sulphide Removal Technologies in Biogas Purification*, 2021. DOI: 10.5281/zenodo.4680596.

KHAN, I.; HAFIZ, M.; OTHMAN, M. H.; HASHIM, H.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A.; REZAEI DASHT ARZHANDI, M.; WAN AZELEE, I. Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, v. 150, p. 277-294, 2017. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.08.035.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. *Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato*. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019.

LENS, P.N.L.; VISSER, A.; JANSSEN, A.J.H.; POL, L.W.H.; LETTINGA, G. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. In: *Environmental Science and Technology*, v.28, p. 41–88, 1998.

LESTARI, R.; SEDIAWAN, W.; SYAMSIAH, S.; SARTO, S.; TEIXEIRA, J. Hydrogen Sulfide Removal from Biogas Using a Salak Fruit Seeds Packed Bed Reactor with Sulfur Oxidizing Bacteria as Biofilm. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2016.04.014.

LETTINGA, G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie Van Leeuwenhoek* 67. p. 3 – 28.1995.

LIN, Wei-Chih; CHEN, Yu-Pei; TSENG, Ching-Ping. Pilot-scale chemical-biological system for efficient H<sub>2</sub>S removal from biogas. *Bioresource Technology*, v. 135, out. 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.10.040.

LINO, A. Hidrotalcitas multimetálicas para produção de gás de síntese a partir do biogás. 2015. 159 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

LIU, C.; WEI, S.; WANG, J.; LIU, Y.; LI, M.; LIU, R. Selective removal of H<sub>2</sub>S from biogas using a regenerable hybrid TiO<sub>2</sub>/zeolite composite. *Fuel*, v. 157, out. 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.003

MAAT, H.; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent. Part I. *Separation and Purification Technology*, 43, 183-197, 2005.

MAGOMNANG, A.; VILLANUEVA, P. "Removal of hydrogen sulfide from biogas using dry desulfurization systems." In: *Paper presented at the International Conference on Agricultural, Environmental and Biological Sciences (AEBS-2014) Phuket*, p. 65–68, Thailand, 2014.

MARIANI, L. Biogás: diagnóstico e propostas de ações para incentivar seu uso no Brasil. 2018. 144 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP.

MATA-ALVAREZ J; MACÉ S; LLABRÉS P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. *Bioresour Technol* 2000;74. 3–16.

MCKINSEY, S. Z. *Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using cow-manure compost*. A Thesis Faculty of the Graduate School of Cornell University, 2003.

MENEZES, R. L. C. B. Estudo do desempenho de carbonos ativados para a remoção de H<sub>2</sub>S do biogás. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

MICOLI, L.; BAGNASCO, G.; TURCO, M. H<sub>2</sub>S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 1783–1787, 22 jan. 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.126.

MILANEZ, A. et al. Biogás de resíduos agroindustriais: panorama e perspectivas. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 47, p. [221]-275, mar. 2018.

MONTELEONE, G.; DE FRANCESCO, M.; GALLI, S.; MARCHETTI, M.; NATICCHIONI, V. Deep H<sub>2</sub>S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 407-414, set. 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.078.

MORGADO, N. A. Adsorventes renováveis para a dessulfurização de biogás. Dissertação (Mestre em Engenharia de Energias Renováveis) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Caparica, 2018.

MULU, E.; M'ARIMI, M.M., & RAMKAT, R.C. A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021.

NASCIMENTO, R. F. et al. *ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 f.

NASCIMENTO, Francisco Paulo do. Classificação da Pesquisa. Natureza, método ou abordagem metodológica, objetivos e procedimentos. Metodologia da Pesquisa Científica: teoria e prática – como elaborar TCC. Brasília: Thesaurus, 2016.

PEISINO, A. L. Membranas anisotrópicas densas para remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2009.

PRESCOTT, L. M.; KLEIN, D. A.; HARLEY, J. P. *Microbiology*. 5th ed. Boston: McGraw-Hill, c2002. 1026 p.

QUAN, W.; WANG, X.; SONG, C. Selective Removal of H<sub>2</sub>S from Biogas Using Solid Amine-Based “Molecular Basket” Sorbent. *Energy & Fuels*, v. 31, ago. 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01473.

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

RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, v. 32, p. 1375-1380, 2007.

ROCHA, A. P. Desempenho de filtro biológico na depuração e desodorização de emissões de sulfeto de hidrogênio. Dissertação (Escola de Engenharia de São Carlos – Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

ROUQUEROL, F. et al. *Adsorption by powders and porous solids*. 2a. ed. London: Academic Press, 2014.

RUTHVEN, D. M. "Adsorption", in: *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition, New York: John Wiley & Sons Inc., p. 493-528, 1991.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 1633–1645, 2011. DOI :10.1016/j.biombioe.2011.02.033.

SHET, R.; MUTNURI, S. Removal of H<sub>2</sub>S from Biogas Using Thiobacillus sp.: Batch and Continuous Studies. *Nature Environment and Pollution Technology: An International Quarterly Scientific Journal*, Zuarinagar, v. 22, n. 2, p. 639-652, 2023. ISSN (Impresso até 2016): 0972-6268; e-ISSN: 2395-3454.

SILVA, M. L. B. D.; MEZZARI, M. P. Tratamento e purificação de biogás. *Relatório Final de Iniciação Científica biogás*, p. 70–93, 2019.

SIGOT, L.; DUCOM, G.; GERMAIN, P. Adsorption of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) on zeolite (Z): Retention mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 287, 2015.

SIGOT, L.; FONTSERÉ OBIS, M.; BENBELKACEM, H.; GERMAIN, P.; DUCOM, G. Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H<sub>2</sub>S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, set. 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.100.

STAINER, R.Y.; INGRAHAM, J.L.; WHEELIS, M.L. *General Microbiology*. 5th Edition, London: The McMillan Press Ltd., 1986.

SU, L. et al. Comparison of Biochar Materials Derived from Coconut Husks and Various Types of Livestock Manure, and Their Potential for Use in Removal of H<sub>2</sub>S from Biogas. *Sustainability*, v. 13, p. 6262, 1 jun. 2021. DOI: 10.3390/su13116262.

SURRA, E.; COSTA NOGUEIRA, M.; BERNARDO, M.; LAPA, N.; ESTEVES, I.; FONSECA, I. New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H<sub>2</sub>S removal from biogas. *Waste Management*, v. 94, p. 136-145, jul. 2019. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.05.048.

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

TABATABAEI, M. et al. A comprehensive review on recent biological innovations to improve biogas production, Part 2: Mainstream and downstream strategies. *Renewable Energy*, v. 146, p. 1392-1407, jul. 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.047.

VISSER, A.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. *Wat. Sci.Tech.*, n33, p99-110, 1996.

XIAO, Y. et al. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 3, p. 1193–1200, 2008.

WATSUNTORN, W. et al. Resilient performance of an anoxic biotrickling filter for hydrogen sulphide removal from a biogas mimic: Steady, transient state and neural network evaluation. *Journal of Cleaner Production*, v. 249, p. 119351, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119351.



WELTY, J.; WICKS, C.E.; WILSON, R.E.; RORRER, G.L. *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. 5th Edition, New York: John Wiley & Sons Ltd., 2007.

ZHANG, Y. et al. Simultaneous removal of siloxanes and H<sub>2</sub>S from biogas using an aerobic biotrickling filter. *J Hazard Mater*, v. 391, p. 122187, 5 jun. 2020. Errata: *J Hazard Mater*, v. 409, p. 125032, 5 maio 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122187.

ZHOU, Q.; LIANG, H.; YANG, S.; JIANG, X. The Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas in a Microaerobic Biotrickling Filter Using Polypropylene Carrier as Packing Material. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 175, 2015. DOI: 10.1007/s12010-015-1545-y.

ZHU, H. et al. Study of H<sub>2</sub>S Removal Capability from Simulated Biogas by Using Waste-Derived Adsorbent Materials. *Processes*, v. 8, p. 1030, 24 ago. 2020. DOI: 10.3390/pr8091030.