



Guia Técnico

Tecnologias para dessulfurização de biogás



Parceiros do Projeto



Parceiros nesta Atividade



Comitê Diretor do Projeto



ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS
PARA O DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL



GLOBAL ENVIRONMENT FACILITY
INVESTING IN OUR PLANET

MINISTÉRIO DO
DESENVOLVIMENTO REGIONAL

MINISTÉRIO DO
MEIO AMBIENTE

MINISTÉRIO DE
MINAS E ENERGIA

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



www.gefbiogas.org.br

This project/program is funded by the Global Environment Facility

Projeto “Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira” (GEF Biogás Brasil)



Este documento está sob a licença Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License. Citações ao material deste documento devem ser da seguinte forma:

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL; CENTRO INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Guia técnico:** tecnologias para dessulfurização de biogás. Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, 2022. *E-book*. (Projeto Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira: GEF Biogás Brasil).

COMITÊ DIRETOR DO PROJETO

Fundo Global para o Meio Ambiente

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações

Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Ministério de Minas e Energia

Ministério do Meio Ambiente

Ministério do Desenvolvimento Regional

Centro Internacional de Energias Renováveis

Itaipu Binacional

PARCEIROS DO PROJETO

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

Associação Brasileira do Biogás

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FICHA TÉCNICA

Nome do produto:

Guia Técnico: Tecnologias para dessulfurização de biogás

Publicado pelas entidades:

Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações

Entidade(s) diretamente envolvida(s):

Centro Internacional de Energias Renováveis Biogás - CIBiogás

Autoria e coautoria:

Alessandra Freddo – CIBiogás | UNIDO
Daiana Gotardo Martinez – CIBiogás | UNIDO

Coordenação:

Felipe Souza Marques

Editoração:

Nicole Mattiello

Data da publicação:

Agosto, 2022

O68g

Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial.

Guia técnico : tecnologias para dessulfurização de biogás / Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial ; Centro Internacional de Energias Renováveis. – Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, 2022.

25 p.: il. – (GEF Biogás Brasil)

ISBN: 978-65-87432-55-7

1. Biogás. 2. Agroindústria. 3. Dessulfurização. 4. Digestão anaeróbia I. Freddo, Alessandra. II. Martinez, Daiana Gotardo. III. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações. IV. UNIDO. V. Centro Internacional de Energias Renováveis. VI. Título. VII. Série.

CDU 662.767.2



APRESENTAÇÃO

O Projeto “Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira” (GEF Biogás Brasil) reúne o esforço coletivo de organismos internacionais, setor privado, entidades setoriais e do Governo Federal em prol da diversificação da matriz energética do país por meio do biogás.

O Projeto é liderado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), implementado pela Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial (UNIDO), financiado pelo Fundo Global para o Meio Ambiente (GEF), e conta com o Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) como principal entidade executora.

O objetivo do Projeto é reduzir a emissão de gases de efeito estufa, fortalecendo as cadeias de valor e inovação tecnológica ligadas à produção de biogás. Por meio de ações concretas, o Projeto amplia a oferta de energia e combustível no Brasil a partir da geração de biogás e biometano, fortalecendo as cadeias nacionais de fornecimento de tecnologia no setor e facilitando investimentos.

O biogás é uma fonte renovável de energia elétrica, energia térmica e combustível. Seu processamento também resulta em biofertilizantes de alta qualidade para uso agrícola. A gestão sustentável dos resíduos orgânicos provenientes da agroindústria e de ambientes urbanos por meio da produção de biogás traz um diferencial competitivo para a economia brasileira. Desenvolver a cadeia de valor do biogás significa investir em uma economia circular envolvendo inovação e novas oportunidades de negócios. Indústrias de equipamentos e serviços, concessionárias de energia e gás, produtores rurais e administrações municipais estão entre os beneficiários do Projeto, que conta com US \$7,828,000 em investimentos diretos.

Com abordagem inicial na Região Sul e no Distrito Federal, o Projeto gera impactos positivos para todo o país. As atividades do Projeto incluem a atuação direta junto a empresas, cooperativas e entidades da governança do biogás para implementar acordos de cooperação, fazer análises de mercado, desenvolver modelos de negócio inovadores e atrair investimentos nacionais e internacionais.

O Projeto também investe diretamente na otimização de plantas de biogás mais eficientes, seguras e com modelos replicáveis, entregando ao mercado exemplos práticos de sucesso operacional. Além disso, o Projeto desenvolve ferramentas digitais e atividades de capacitação que atualizam e dinamizam o setor, facilitando o desenvolvimento de projetos executivos de biogás. Em paralelo, especialistas do Projeto desenvolvem estudos técnicos com dados inéditos que apoiam o avanço de políticas públicas favoráveis ao biogás. Dessa forma, o Projeto entrega para o mercado brasileiro mais competitividade, fomentando o biogás como um grande catalizador de novas oportunidades.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	6
2. ROTAS TECNOLÓGICAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS.....	6
3. DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS DURANTE O PROCESSO DE BIODIGESTÃO	7
3.1 Dessulfurização biológica <i>in situ</i> (microaeração).....	7
3.2 Adição de sais férricos no biodigestor	9
4. DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS APÓS O PROCESSO DE BIODIGESTÃO	11
4.1 Processos baseados em absorção.....	11
4.1.1 Água	12
4.1.2 Ferro quelado	13
4.1.3 Soluções cáusticas	14
4.2 Processos baseados em adsorção.....	15
4.2.1 Carvão ativado	16
4.2.2 Pellets impregnados com óxido ou hidróxido de ferro	17
4.3 Filtros biológicos.....	18
5. REQUISITOS PARA SELEÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS.....	20
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	22
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

1. INTRODUÇÃO

O biogás representa uma importante fonte de energia renovável em expansão, sendo um subproduto do tratamento anaeróbio de diversos tipos de resíduos orgânicos. A sua composição está intrinsecamente ligada às características do substrato digerido bem como da tecnologia aplicada e da operação de sistemas de digestão anaeróbios.

Uma gama variada de microrganismos realiza o complexo processo de degradação, resultando em um gás com dois subprodutos principais: metano (CH_4) (em maior proporção) e dióxido de carbono (CO_2). Outros elementos traços compõem a mistura gasosa, como sulfeto de hidrogênio (H_2S), amônia (NH_3), hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), monóxido de carbono (CO), vapor de água, dentre outros (MUÑOZ et al., 2015; ZULKEFLI et al., 2016).

O sulfeto de hidrogênio presente no biogás é produzido por bactérias redutoras de sulfato (SRB) que são capazes de unir a oxidação de compostos orgânicos e hidrogênio à redução de sulfato. Estes microrganismos versáteis, são capazes de crescer na ausência de sulfato em sintrofia com as bactérias metanogênicas (RODRIGUEZ et al., 2012).

A faixa de produção de sulfeto de hidrogênio varia consideravelmente de um processo para outro e depende da quantidade de compostos de enxofre biodisponíveis no resíduo orgânico e do resultado da competição entre os microrganismos (DÍAZ et al., 2011).

O H_2S é considerado um gás contaminante que deve ser removido antes da utilização do biogás. Este fator se deve ao seu alto potencial corrosivo e sua toxicidade a saúde humana. A inalação de grandes quantidades de H_2S pode levar a asfixia interna e longa exposição a cerca de 350 ppm já gera risco a vida, sendo que o odor característico do componente só é percebido em concentrações superiores a 500 ppm (KRONOS, 2014).

Além disso, a presença de H_2S no biogás propicia a formação de óxidos de enxofre (SO_x) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) na combustão, o que causa séria poluição do ar e danos em equipamentos de combustão. Portanto, a remoção de H_2S é um processo importante para o uso seguro e eficiente do biogás (MIAO et al., 2018).

Desta forma, o presente guia técnico tem por objetivo relacionar as principais tecnologias utilizadas para remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás.

2. ROTAS TECNOLÓGICAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

O H_2S do biogás pode ser removido durante ou após o processo de biodigestão. A tecnologia a ser empregada para dessulfurização do biogás deve levar em consideração diversos aspectos como: a concentração inicial e final de H_2S , vazão de biogás a ser tratado, aplicação final do biogás, viabilidade técnica e econômica, dentre outros. A figura 1 expressa as principais rotas tecnológicas para remoção de H_2S do biogás.

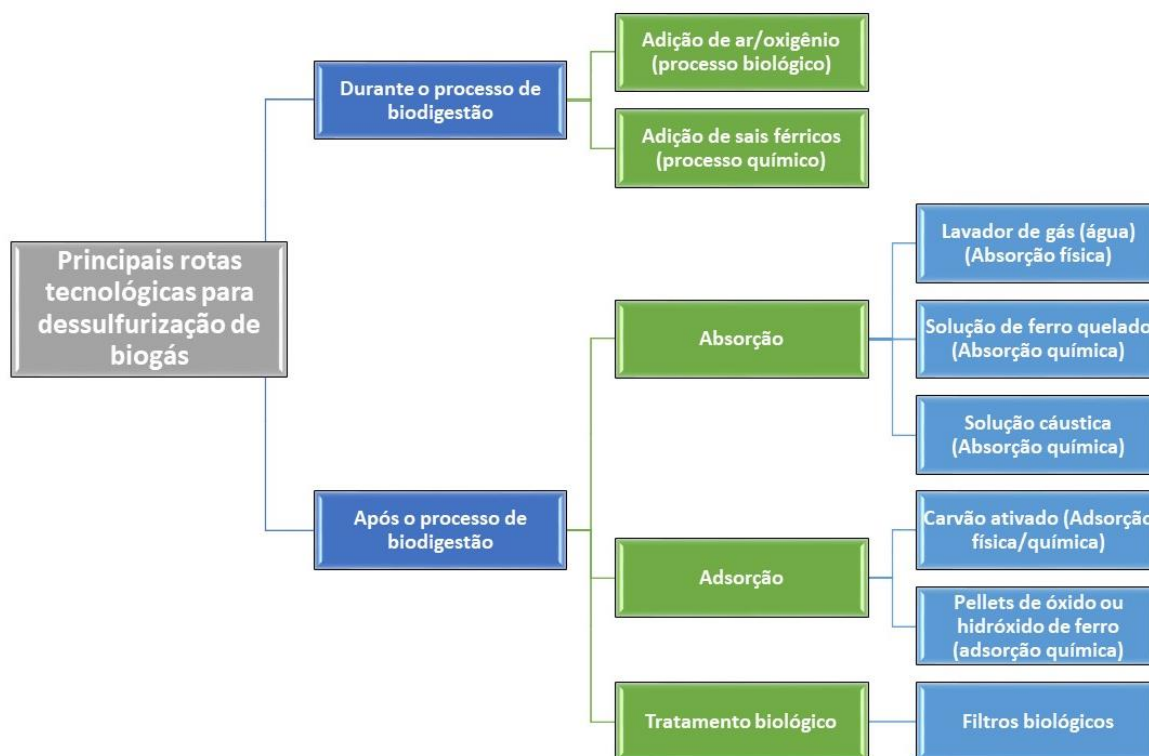


Figura 1 - Principais rotas tecnológicas para dessulfurização de biogás.

No sul do Brasil, dentre 58 unidades produtoras de biogás (que correspondem a 51% das plantas de biogás em operação no sul do Brasil) cerca de 57% possuem sistema de dessulfurização. As principais tecnologias empregadas são: dessulfurização biológica *in situ* (58%), absorção química (12%) e adsorção em carvão ativado (9%) (MARTINEZ e BÜHRING, 2019).

3. DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS DURANTE O PROCESSO DE BIODIGESTÃO

A remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás pode ser realizada ainda no biodigestor a partir de processos biológicos e por adição de compostos químicos na biomassa de alimentação do sistema.

3.1 Dessulfurização biológica *in situ* (microaeração)

A dessulfurização biológica *in situ* consiste na introdução de pequenas quantidades de ar ou oxigênio no biodigestor (microaeração). Microrganismos sulfuroxidantes presentes no meio são capazes de oxidar o sulfeto de hidrogênio para obter energia quando o oxigênio está presente, produzindo enxofre elementar e tiosulfato (DÍAZ et al., 2011; RODRIGUEZ et al., 2012). Estes se desenvolvem na camada superior digestato ou na estrutura do biodigestor e não requerem inoculação (DÍAZ et al., 2011; RYCKEBOSCH et al., 2011).

A predominância de enxofre elementar ou tiosulfato como produto final da oxidação depende da acessibilidade ao oxigênio. Assim, em condições limitadas de oxigênio (microaeróbio), o enxofre elementar é o principal produto (DÍAZ et al., 2011).

A dosagem de ar/oxigênio deve acompanhar as variações de alimentação do sistema de biodigestão, pois acarretam a oscilação da produção de sulfeto de hidrogênio. Além disso,

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

o oxigênio residual no biogás deve atender aos requisitos da tecnologia de utilização do biogás que será empregada posteriormente (JENÍČEK et al., 2017).

O controle do processo é fundamental para uma microaeração bem-sucedida. Quando o processo de digestão é estável no que diz respeito ao substrato utilizado, a produção de biogás e a concentração de H_2S , a taxa de fluxo de ar/oxigênio pode ser constante por determinado período. No entanto, quando é necessário lidar com as mudanças na concentração de H_2S e no fluxo de gás, o suprimento de oxigênio deve ser controlado (JENÍČEK et al., 2017).

Uma pequena quantidade (2 a 6%) de O_2 é necessária para que a reação possa ocorrer. A introdução de ar/oxigênio é realizada geralmente na cúpula do biodigestor com o auxílio de uma bomba de ar (Figura 2). Porém é necessário tomar medidas de segurança para evitar a sobredosagem do ar, pois cerca de 6 a 12% de ar no biogás pode tornar a mistura explosiva. Ademais, é preciso ter cuidado para o mantimento das condições anaeróbias, a fim de impedir que o processo de digestão seja inibido (RYCKEBOSCH et al., 2011).

O requisito mínimo de ar (contendo aproximadamente 21% de oxigênio) em função da concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás, da vazão de biogás e da demanda estequiométrica para conversão biológica (sendo necessário 1,5 mols de oxigênio por mol de sulfeto de hidrogênio) é dado pela equação 1 (ZÖLSMANN et al., 2017):

$$Q_{ar(mínimo)} = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{0,21} \cdot \Delta H_2S \cdot Q_{Biogás} \quad (1)$$

Em que:

- $Q_{ar(mínimo)}$ é a demanda mínima de ar para operação do sistema (m^3/h);
- ΔH_2S é a concentração inicial de sulfeto de hidrogênio (ppm) e;
- $Q_{Biogás}$ é a vazão de biogás (m^3/h) (ZÖLSMANN et al., 2017).

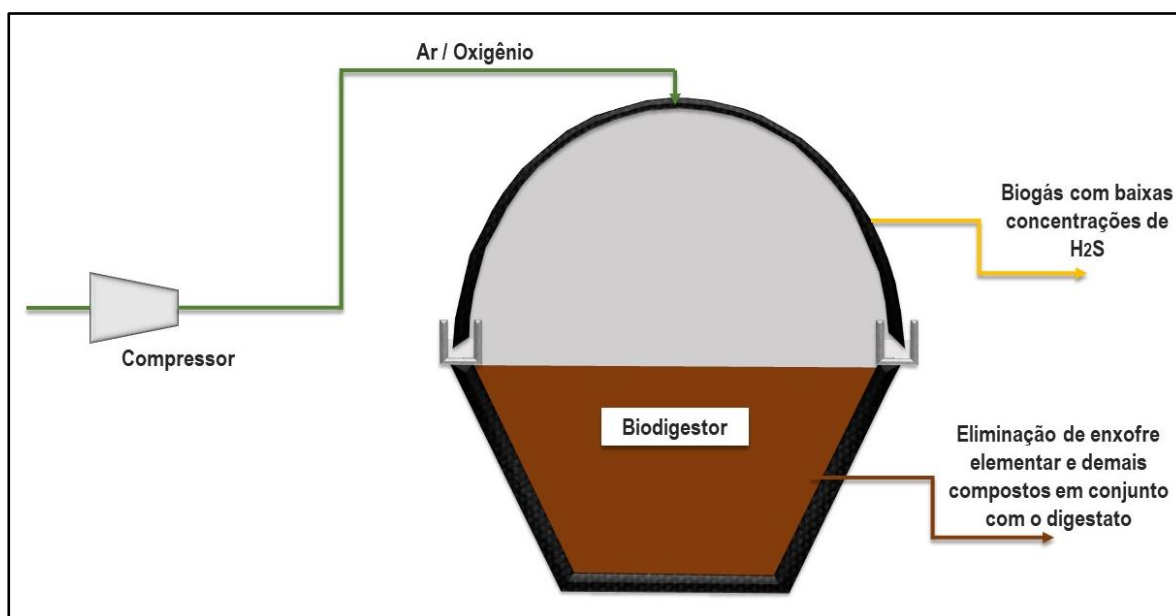


Figura 2- Fluxograma do processo de dessulfurização biológica *in situ*.

A microaeração apresenta boa eficiência de remoção de H_2S sem afetar significativamente o rendimento de remoção de matéria orgânica e a produção de metano, podendo obter uma remoção de H_2S de 80 a 99% (RYCKEBOSCH et al., 2011; DÍAZ e FDZ-POLANCO, 2012).

No entanto, a microaeração em digestores de larga escala pode antecipar a necessidade de limpeza do biodigestor. O acúmulo de enxofre elementar no espaço gasoso reduz o volume útil desta área e pode causar problemas de entupimento. Ademais, a necessidade de limpeza periódica pode afetar a eficiência do processo no reinício, devido a possibilidade de remoção das bactérias sulfuroxidantes (DÍAZ e FDZ-POLANCO, 2012; DÍAZ, RAMOS e FDZ-POLANCO, 2015).

Outro ponto a ser considerado está relacionado à diluição de metano, Jamile e Oliveira (2013), relatam que durante adição de ar no biodigestor pode ocorrer uma redução na concentração de CH_4 , devido à diluição causada pela adição de N_2 no sistema, o que pode diminuir a eficiência energética do biogás devido a redução do poder calorífico do mesmo.



Figura 3 - Vista superior da Granja São Pedro Colombari.

A Granja São Pedro Colombari (Figura 3), localizada na cidade de São Miguel do Iguaçu – PR, produz cerca de $600\text{ m}^3/\text{d}$ de biogás, proveniente dos resíduos da criação de cinco mil suínos em terminação. A propriedade possui dois biodigestores ligados em série que tem como objetivo tratar cerca de $60\text{ m}^3/\text{dia}$ de efluente.

O biogás produzido tem por característica alta concentração de sulfeto de hidrogênio (cerca de 4.000 ppm), que recebe tratamento para que possa ser utilizado na geração de energia elétrica. A tecnologia empregada é a adição de ar no biodigestor (tratamento biológico *in situ* por microaeração), a partir da introdução de pequenos montantes de ar na cúpula dos dois biodigestores da propriedade. A eficiência do sistema, obtida na propriedade, encontra-se na faixa de 74% a 99%.

3.2 Adição de sais férricos no biodigestor

A adição de sais férricos diretamente no biodigestor, a fim de precipitar sulfeto de ferro (FeS) insolúvel, é um método difundido para dessulfurização de biogás (DÍAZ, RAMOS e FDZ-POLANCO, 2015). Os íons de ferro são dosados diretamente no tanque de mistura, juntamente com o efluente utilizado para alimentação do biodigestor (Figura 4). O sulfeto de hidrogênio presente na fase líquida reage com o composto formando partículas de FeS que são removidas juntamente com o digestato (RYCKEBOSCH et al., 2011).

A adição de íons de ferro no substrato de alimentação do biodigestor está relacionada ao equilíbrio do sulfeto de hidrogênio entre as fases líquida e gasosa. A demanda de ferro (em gramas por dia) pode ser determinada pela equação 2 (ALLEGUE e HINGE, 2014; ZÖLSMANN et al., 2017):

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

$$Fe = \beta \cdot \frac{M_{Fe}}{M_S} \cdot \left(\frac{H_2S(aq)}{f_{H_2S}} \cdot Q_{Substrato} + \frac{\Delta H_2S(g)}{1000} \cdot \rho_{H_2S} \cdot Q_{Biogás} \right) \quad (2)$$

Em que:

- Fe corresponde a demanda de íons de ferro (g/d);
- $H_2S(aq)$ é o total de sulfeto de hidrogênio dissolvido (g/m^3);
- f_{H_2S} é a fração total de enxofre dissolvido no substrato;
- ΔH_2Sg corresponde a concentração de H_2S a ser removida da corrente gasosa (ppmv);
- $Q_{substrato}$ é a vazão de substrato diária (m^3/d);
- $Q_{biogás}$ é a vazão de biogás (m^3/d);
- ρ_{H_2S} é a densidade do sulfeto de hidrogênio (kg/m^3);
- M_{Fe} massa molar do ferro (g/mol);
- M_S é a massa molar do enxofre (g/mol);
- β é o fator de sobredosagem: 1,7 – 2,3 (Ries, 1193 *apud* ZÖLSMANN et al., 2017) ou 3 – 5 (Oechner, 2000 *apud* ZÖLSMANN et al., 2017). Este fator é empregado devido a presença de outros compostos que podem consumir o ferro (ZÖLSMANN et al., 2017).

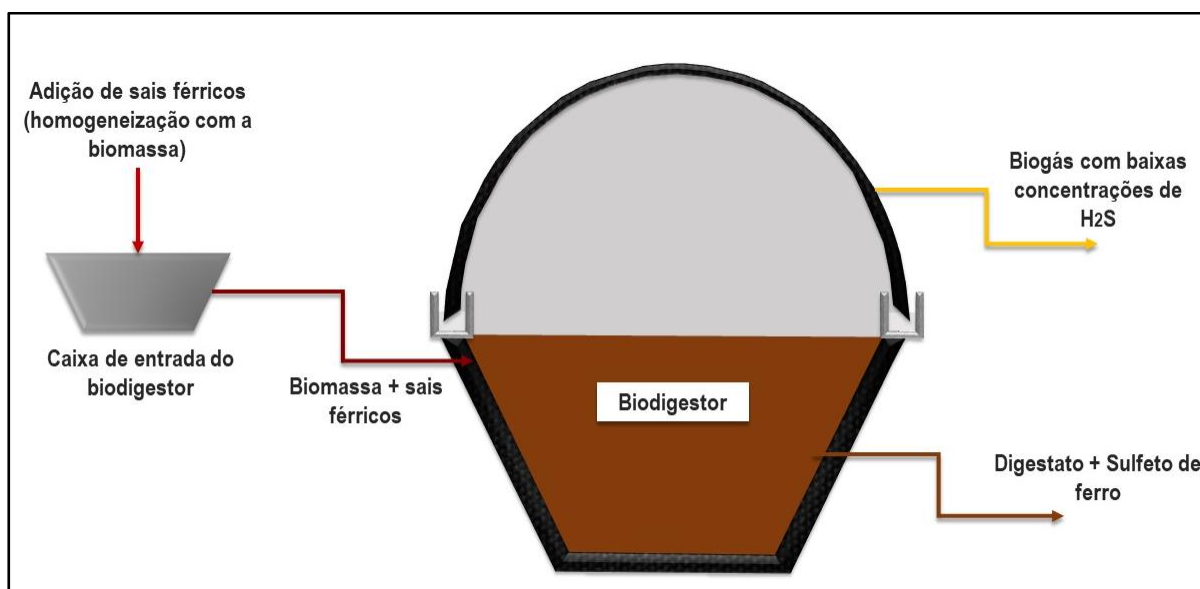


Figura 4 - Fluxograma do processo de adição de sais férricos no biodigestor.

Sistemas de recirculação do biogás podem ser empregados para propiciar a transferência do H_2S da fase gasosa para a fase líquida, potencializando o processo de dessulfurização. No entanto, apenas um sistema de armazenamento da solução salina e uma bomba dosadora são necessários (DÍAZ, RAMOS e FDZ-POLANCO, 2015).

Este método é geralmente empregado em sistemas com alta concentração de sulfeto de hidrogênio, porém não é possível obter um biogás com baixas concentrações deste contaminante devido às limitações da técnica. Neste sentido, a adição de sais férricos no biodigestor é utilizada principalmente em sistemas com alta concentração de H_2S como um pré-tratamento do biogás (PETERSSON e WELLINGER, 2009; RYCKEBOSCH et al., 2011).

Além disso, esta técnica apresenta algumas desvantagens, como possibilidade de acúmulo de sulfeto de ferro (FeS) no biodigestor, aumento da quantidade de ferro no

digestato que pode tornar-se um problema dependendo de sua aplicação final, possível reoxidação do FeS se forem alcançadas condições aeróbias, alto custo devido ao preço do reagente e em função da quantidade a ser aplicada e existência de reações paralelas (DÍAZ, RAMOS e FDZ-POLANCO, 2015).

4. DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS APÓS O PROCESSO DE BIODIGESTÃO

A dessulfurização de biogás realizada após o sistema de biodigestão engloba técnicas baseadas em processos de absorção e adsorção com propriedades físicas e químicas, bem como processos biológicos.

As tecnologias empregadas após o processo de biodigestão para remoção de H₂S podem ser combinadas com técnicas de tratamento durante o processo de biodigestão a fim de obtenção de uma melhor qualidade do gás tratado.

4.1 Processos baseados em absorção

A remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás pode ser realizada a partir de tecnologias que fazem uso da absorção física e química. Na absorção física, o H₂S é transferido da fase gasosa para a fase líquida constituída de água ou solventes. Na absorção química, a solubilidade do H₂S é aprimorada a partir da adição de compostos químicos que irão reagir com H₂S dissolvido (ALLEGUE e HINGE, 2014).

As principais desvantagens destas técnicas são os altos custos de investimento inicial e o alto consumo de água e/ou reagentes. As vantagens são a alta eficiência de remoção (até 99%) e a capacidade de lidar com uma ampla gama de concentrações de poluentes (ALLEGUE e HINGE, 2014).

Os sistemas de absorção são adequados para vazões de aproximadamente 100 a 10.000 m³/h e concentrações de poluentes entre 8 e 30 g/m³. Algumas tecnologias não são viáveis financeiramente para aplicações de baixa vazão de gás e baixa pressão (condições típicas de pequenas usinas de biogás), devido ao custo de operação, altos requisitos de energia para bombas de recirculação e vasos de regeneração (como sistemas *water scrubbing* que utilizam a água como solvente). No entanto, alguns métodos como o processo utilizando ferro quelado, são viáveis em pequenas unidades produtoras de biogás (ALLEGUE e HINGE, 2014).

Diversos parâmetros devem ser considerados no dimensionamento de lavadores de gases baseados em absorção. Os projetos de coluna de absorção são norteados pelos seguintes princípios básicos:

- Condições de equilíbrio entre o líquido e o gás (balanços mássicos) que afetam a altura da coluna
- O tempo de contato entre o gás e o líquido que é dependente da velocidade de transferência de massa
- A perda de pressão e vazões permitidas que afetam o diâmetro da coluna e as demandas energéticas para o funcionamento do sistema (FCTUC, 2019).

Além do mais, o projeto de sistemas baseados em reações químicas pode ser relativamente complexo, envolvendo diferentes questões como: escolha do tipo de reator; informações termodinâmicas do sistema, identificação de propriedades físico-químicas de reagentes, produtos ou da mistura reacional; definição das condições de operação; dispositivos para transferência de calor; projeto mecânico; sistemas de controle e segurança; dentre outros (FCTUC, 2019).

4.1.1 Água

A lavagem com água é um método comumente utilizado para purificar o biogás, removendo simultaneamente o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio a partir da diferença de solubilidade. O sulfeto de hidrogênio e o dióxido de carbono possuem uma solubilidade em água muito maior do que o metano, permitindo assim a separação dos mesmos a partir da absorção física. A solubilidade dos gases na água é dependente de diversos fatores, como pressão, temperatura e razão líquido/gás (RASI et al., 2014), que devem fazer parte de projetos de lavadores de gás utilizando água como solvente.

Neste processo, o biogás é introduzido em uma coluna pressurizada em contracorrente com água (Figura 5). Temperaturas reduzidas são utilizadas para maximizar a capacidade de solubilidade dos gases na água. A coluna de absorção é geralmente preenchida com meios de suporte que são responsáveis por aumentar a área de contato entre o gás e o líquido propiciando a transferência de massa. A água saturada com CO_2 e H_2S é encaminhada para uma coluna de regeneração em que sofrerá processos de modulação de pressão e injeção de ar para liberar os gases absorvidos. Por fim, a água regenerada é encaminhada novamente a torre de absorção para dar continuidade ao processo de tratamento e purificação.

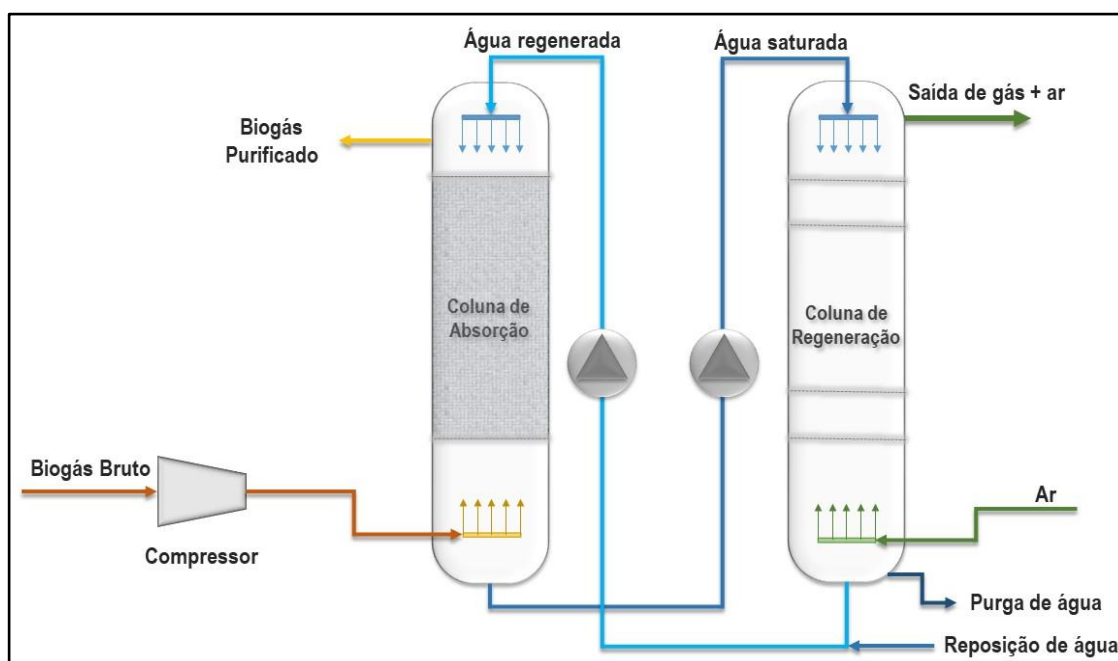


Figura 5- Fluxograma do processo de absorção em água (sistema *water scrubbing*).

A solubilidade do H_2S na água não é tão alta quando comparada a outros solventes, mas tem as vantagens de disponibilidade e baixo custo. O H_2S possui uma solubilidade maior que o CO_2 , no entanto, os custos associados à remoção seletiva de H_2S usando a lavagem com água (devido ao alto consumo de água e ao grande consumo de energia associado ao bombeamento e manuseio dos fluxos circulantes) ainda não se mostraram competitivos com outros métodos empregados exclusivamente para dessulfurização. O processo pode remover cerca de $5 \text{ mg H}_2\text{S}/\text{m}^3$ de água, mas uma pré dessulfurização do biogás, diminuindo a concentração de H_2S entre 500 a 300 ppm pode ser útil para evitar obstruções e incrustações no sistema regenerativo e formação de grandes quantidades de ácido sulfúrico, formado durante a regeneração com ar em função da oxidação do H_2S que gera problemas de corrosão (ALLEGUE e HINGE, 2014; NOCK et al., 2014).

4.1.2 Ferro quelado

A oxidação catalítica consiste na conversão direta de H_2S a enxofre elementar. Neste processo geralmente é adotado um quelato de ferro que age como pseudo catalisador da reação entre o oxigênio e o H_2S (FRARE et al., 2010; MIAO et al., 2018).

Diferentes ácidos aminopolicarboxílicos podem ser empregados como agentes quelantes na produção de quelato de ferro. Porém o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) é comumente utilizado em função de seu baixo custo e fácil acesso (MIAO et al., 2018).

Neste tipo de sistema de tratamento de biogás, o H_2S presente na fase gasosa (biogás) é dissolvido em meio líquido a partir da absorção física. Em soluções com pH neutro ou básicos ($pH \geq 7$), o H_2S aquoso é encontrado dissociado como S^{2-} e reage com Fe/EDTA formando enxofre insolúvel. Após a reação, o quelato de ferro é oxidado e reduzido a sua forma inativa que é regenerada a partir da introdução de oxigênio no sistema a partir da suplementação de ar (HORIKAWA et al., 2004; FRARE et al., 2010).

Na prática, as reações ocorrem em duas unidades, isto é, na coluna de absorção e na de regeneração. Na coluna de absorção, o H_2S na corrente de gás é absorvido e sofre oxidação na solução. Na coluna de regeneração, a solução é regenerada por injeção de ar e encaminhada novamente a torre de absorção (Figura 6) (MIAO et al., 2018). Neste processo, o enxofre produzido é facilmente recuperável utilizando técnicas apropriadas de separação sólido-líquido, como filtração e sedimentação (HORIKAWA et al., 2004; FRARE et al., 2010).

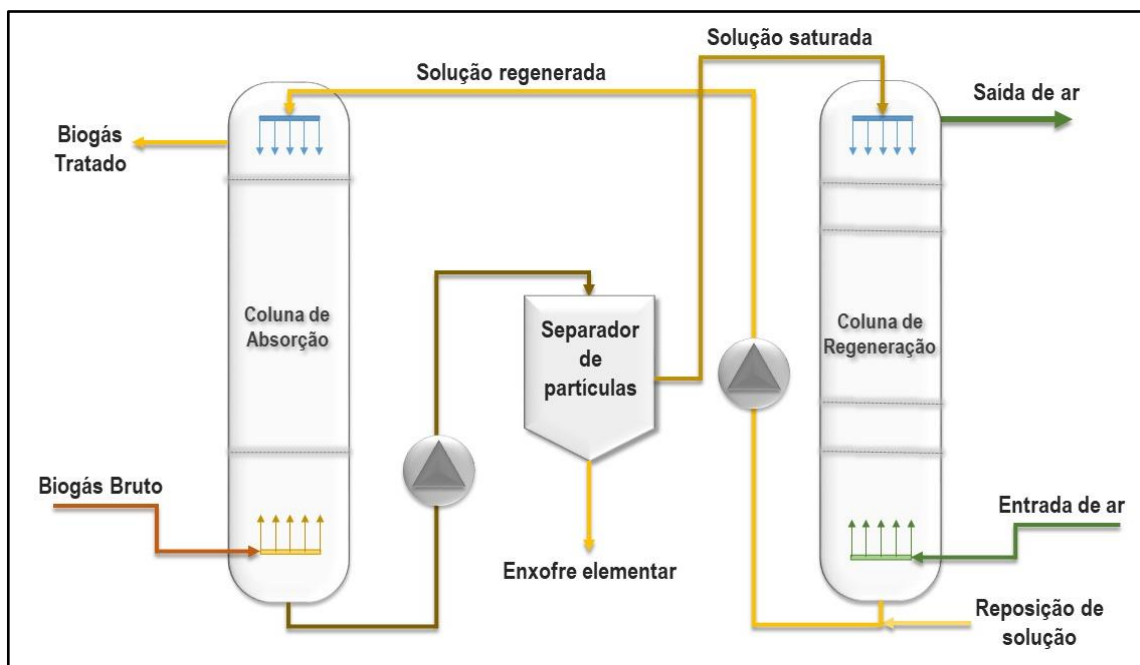


Figura 6 - Fluxograma do processo de dessulfurização de biogás baseado em ferro quelado.

Ademais, este método possui diversas vantagens, como operação em temperatura e pressão ambiente, baixo consumo de reagentes em função da capacidade de regeneração da solução, remoção seletiva de H_2S , alta eficiência na remoção de H_2S do biogás e produção de enxofre elementar que pode ser comercializado ou descartado com menor potencial poluidor (HORIKAWA et al., 2004; FRARE et al., 2010).

4.1.3 Soluções cáusticas

A absorção de sulfeto de hidrogênio em soluções cáusticas é um dos métodos mais antigos de dessulfurização de gases. De forma geral, o hidróxido de sódio é utilizado como solução cáustica (VUT, 2012). Outros compostos químicos podem ser adotados, como o hidróxido de cálcio que tem como vantagem menor custo, porém possui menor eficiência na remoção de contaminantes e dificuldade no controle da consistência da solução que pode levar a problemas de operação como obstrução de tubulações.

O pH da solução cáustica é cuidadosamente controlado para ajustar a seletividade de separação. O objetivo é criar e manter uma operação da unidade de tratamento com absorção maximizada de sulfeto de hidrogênio e absorção reduzida de dióxido de carbono para minimizar o consumo de produtos químicos (o dióxido de carbono deve ser removido com uso de tecnologias mais eficientes). A seletividade do sulfeto de hidrogênio *versus* dióxido de carbono pode ser potencializada pela aplicação de um oxidante para aumentar a taxa de remoção de sulfeto de hidrogênio. Normalmente, o peróxido de hidrogênio é utilizado como oxidante nas unidades de tratamento de biogás (Figura 7) (VUT, 2012).

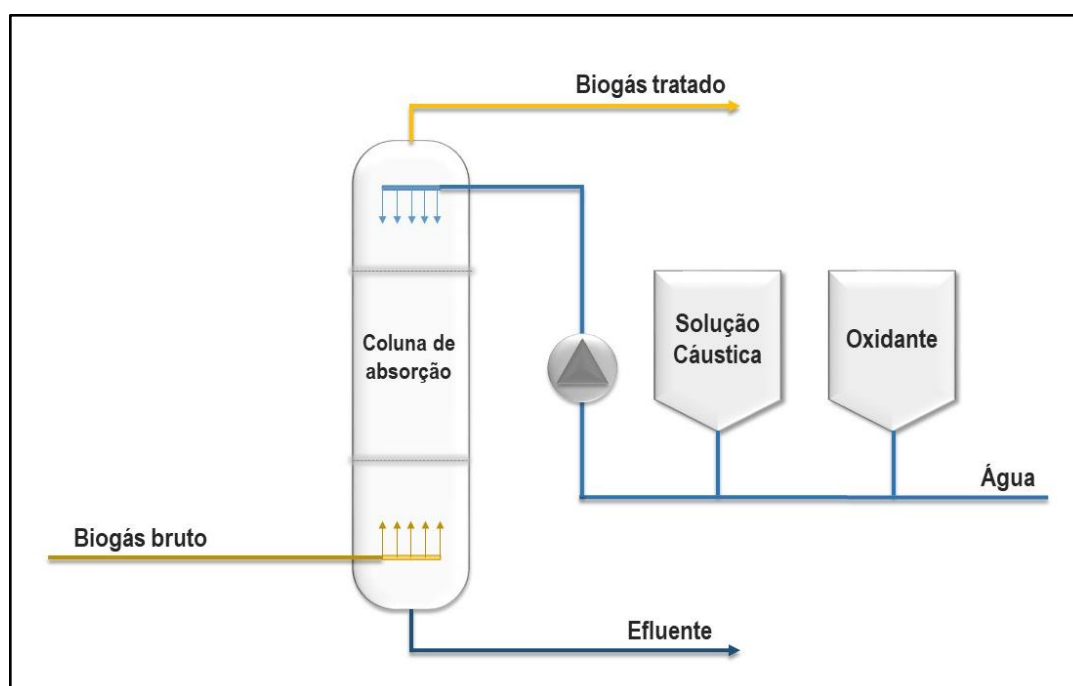


Figura 7- Fluxograma do processo de absorção utilizando solução cáustica e oxidante.

Os compostos formados devem ser descartados e não podem ser regenerados. A principal vantagem dessa técnica, se dá por ser um sistema compacto e que demanda menor volume de solução para bombeamento se comparado aos lavadores de gases. A desvantagem é o descarte de grandes volumes de água contaminada que necessita ser tratada (ZORN, 2005).

Essa técnica possui operação estável, mesmo sob fortes flutuações da qualidade e quantidade do biogás bruto. Teores de sulfeto de hidrogênio de até 5 ppm podem ser obtidos durante a operação controlada. Geralmente, a condição mais econômica é controlar a concentração de H_2S no biogás tratado em cerca de 50 ppm, sendo o restante do H_2S removido por adsorção em óxidos metálicos (VUT, 2012).

Essa tecnologia requer um controle de processo elaborado e mão de obra especializada para lidar com os agentes químicos usados. Desta forma, este método deve

ser considerado quando se tem uma alta concentração de H₂S e uma grande flutuação de concentração. Ademais, torna-se economicamente viável para unidades produtoras de biogás de grande porte, em especial para unidades que visam à produção de biometano (ZORN, 2005; VUT, 2012).

4.2 Processos baseados em adsorção

A adsorção ocorre a partir da adesão de moléculas de H₂S em um sólido com área superficial relativamente alta. O sólido, comumente chamado de adsorvente, retém o poluente através de forças intermoleculares. Existem dois tipos de adsorção: a física, onde as moléculas poluentes são mantidas nos poros por forças de atração física relativamente fracas e a química, na qual também estão presentes forças de ligação química mais fortes. Eventualmente, o sólido é saturado e pode ser descartado ou regenerado no local. Na regeneração, calor, modulação de pressão ou injeção de ar podem ser empregados (ALLEGUE e HINGE, 2014).

A coluna de adsorção convencional é um cilindro relativamente longo que pode ser instalado na posição vertical ou horizontal. Para processos contínuos em que a adsorção regenerativa é utilizada, duas ou mais torres de adsorção são utilizadas. Os sistemas de adsorção são tipicamente adequados para vazões entre 10 a 10.000 m³/h e concentração de poluentes entre 0,1 a 8 g/m³. A adsorção é uma das tecnologias mais competitivas tecnicamente para dessulfurização de precisão porque é simples e eficaz (>99%). As principais desvantagens incluem a produção contínua de resíduos e seu descarte final. Os produtos mais competitivos para remoção de H₂S do biogás são o carvão ativado impregnado e os óxidos de ferro (ALLEGUE e HINGE, 2014).

Os parâmetros cruciais para projetos de coluna de adsorção são a capacidade de carga do meio filtrante e tempo de retenção do gás no meio filtrante. O consumo de adsorvente pode ser calculado pela equação 3 (ZÖLSMANN et al., 2017):

$$m_{ads} = \frac{1}{k_{ads}} \cdot \frac{M_S}{M_{H_2S}} \cdot (\Delta H_2S(g) \cdot \rho_{H_2S} \cdot Q_{Biogás} \cdot 10^{-6}) \quad (3)$$

Em que:

- m_{ads} é o consumo de adsorvente (kg/d);
- k_{ads} é a capacidade de carga do adsorvente (kg S/kg de adsorvente);
- M_S é a massa molar do enxofre (g/mol);
- M_{H_2S} é a massa molar do sulfeto de hidrogênio (g/mol);
- $\Delta H_2S(g)$ é a quantidade de sulfeto de hidrogênio que se deseja remover (ppm);
- ρ_{H_2S} é a densidade do H₂S (kg/m³) e;
- $Q_{Biogás}$ é a vazão de biogás (m³/d).

O tempo de retenção do biogás no meio filtrante é calculado de acordo com a equação 4 (ZÖLSMANN et al., 2017):

$$t_r = \frac{V_{ads}}{Q_{Biogás}} \cdot \varepsilon \cdot 3.600 \quad (4)$$

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

Em que:

- t_r é o tempo de permanência do biogás no meio filtrante (segundos);
- V_{ads} é o volume de adsorvente (m^3);
- $Q_{Biogás}$ é a vazão de biogás (m^3/h) e
- ϵ é a porosidade do adsorvente (ZÖLSMANN et al., 2017).

4.2.1 Carvão ativado

Entre os adsorventes disponíveis para dessulfurização de biogás, o carvão ativado é o mais utilizado, obtendo-se alta eficiência no tratamento. Além da adsorção física, o carvão ativado fornece uma superfície catalítica para oxidação em enxofre elementar e sulfato, o que aumenta significativamente a capacidade de remoção de H_2S (ALLEGUE e HINGE, 2014).

Antes de entrar no leito de carvão, adiciona-se 4 a 6% de ar ao biogás (Figura 8). O enxofre elementar formado é adsorvido pelo carvão ativado. A melhor eficiência é obtida a pressões de 700 a 800 kPa e temperaturas de 50 a 70°C. Essa temperatura é facilmente alcançada através da geração de calor durante a compressão. Se for necessário um processo contínuo, o sistema pode consistir em duas colunas de adsorção: uma coluna para adsorção e outra para regeneração. A regeneração pode ser realizada com nitrogênio quente (gás inerte) ou vapor. O enxofre é vaporizado e, após resfriamento é liquefeito a aproximadamente 130°C. Normalmente o carvão ativado é substituído em vez de regenerado devido ao custo do processo (RYCKEBOSCH et al., 2011).

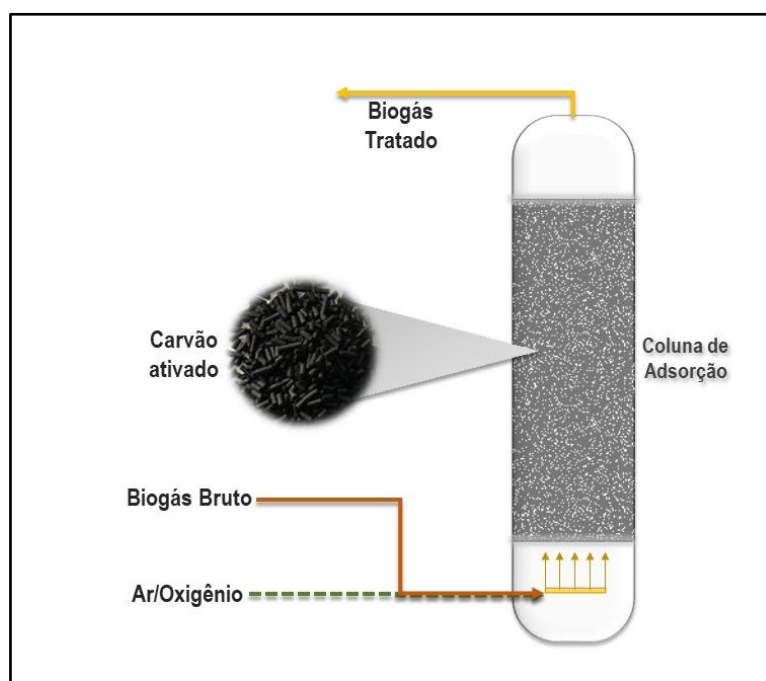


Figura 8- Fluxograma do processo de dessulfurização de biogás utilizando carvão ativado.

Em grandes usinas de biogás, o ar é injetado no fluxo de gás, mas em pequena escala, a remoção regular do carvão ativado e a sua exposição ao ar ambiente é o suficiente para o correto funcionamento do sistema. Em geral, a coluna de carvão ativado é projetada para um tempo de operação de 4.000 a 8.000 horas (ALLEGUE e HINGE, 2014).

A impregnação de carvão ativado para otimizar a redução de H_2S com adsorção química é normalmente feita usando compostos alcalinos ou óxidos. Além do iodeto de

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

potássio, o hidróxido de sódio, o carbonato de sódio, o hidróxido de potássio e os óxidos metálicos são os compostos mais comumente utilizados. Os produtos impregnados aumentam a capacidade de remoção de H_2S em cerca de 86% (ALLEGUE e HINGE, 2014).

Uma grande vantagem do carvão ativado impregnado com hidróxido de sódio é o fato de não ser necessária a adição de ar/oxigênio no biogás para que a reação ocorra. O hidróxido de sódio é usado para neutralizar o sulfeto de hidrogênio, sendo que a capacidade de adsorção é limitada pela quantidade de hidróxido de sódio usada para impregnação (WEINLAENDER et al., 2017).

As desvantagens do carvão impregnado são que o carvão saturado não pode ser regenerado e deve receber uma destinação adequada em função da formação de subprodutos poluentes e perigosos. Os particulados e a umidade do biogás devem ser removidos antes do sistema contendo carvão ativado (ALLEGUE e HINGE, 2014).



Figura 9 - Sistema de tratamento de biogás - Condomínio de Agroenergia para Agricultura Familiar – Sanga Ajuricaba.

O Condomínio de Agroenergia para Agricultura Familiar – Sanga Ajuricaba, localizado na cidade de Marechal Cândido Rondon – PR, produz 200 m³/dia de biogás a partir de 25 propriedades rurais que desenvolvem atividades no ramo da bovinocultura leiteira e suinocultura. O biogás produzido é direcionado por um gasoduto que possui cerca de 25 km, onde é transportado até a Central de Operações onde é tratado e despachado para uma agroindústria próxima para aproveitamento térmico.

Devido a utilização do biogás, o sulfeto de hidrogênio (cerca de 2.000 ppm) necessita ser reduzido para evitar danos aos equipamentos. O sistema empregado para remoção de H_2S (Figura 9) opera a partir da absorção em um lavador de gás utilizando água como absorvente seguido de uma coluna de carvão ativado. A eficiência do lavador de gás na dessulfurização é de cerca de 36% a 82%, já a da coluna de carvão ativado, utilizada como polimento no tratamento, é de cerca de 99%. No contexto geral, a eficiência global do sistema de tratamento é de cerca de 99%.

4.2.2 Pellets impregnados com óxido ou hidróxido de ferro

O sulfeto de hidrogênio reage facilmente com óxido de ferro, hidróxido e óxido de zinco e forma sulfeto de ferro ou sulfeto de zinco, respectivamente. Esse processo é geralmente chamado de “esponja de ferro” porque a lã de aço coberta de ferrugem pode ser usada para formar o leito de reação. A lã de aço, no entanto, possui uma área superficial relativamente pequena, o que resulta em baixa capacidade de ligação do sulfeto. Por esse motivo, lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro têm sido utilizadas como adsorvente no leito de reação, uma vez que possuem uma proporção maior de superfície-volume (Figura 10) (RYCKEBOSCH et al., 2011).

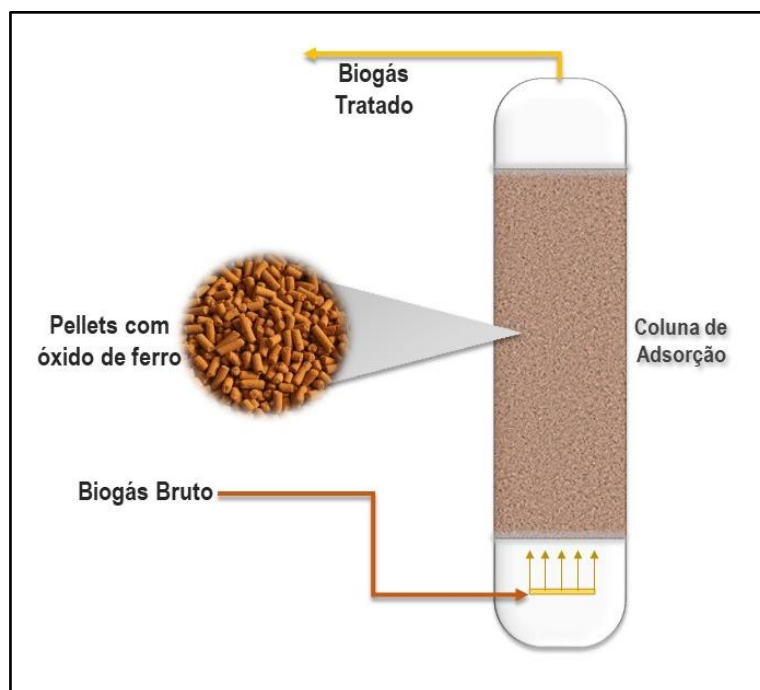


Figura 10- Fluxograma do processo de dessulfurização de biogás utilizando pellets de óxido de ferro.

Este método é eficaz na dessulfurização de biogás a partir da adsorção e oxidação do sulfeto de hidrogênio em enxofre elementar, tendo como principais vantagens ser um processo seco e de geração de resíduos sem periculosidade. O óxido de ferro como componente em um sistema de dessulfuração a seco é eficaz na adsorção e oxidação de sulfeto de hidrogênio em enxofre elementar que pode ser liberado com segurança na atmosfera (MAGOMNANG e VILLANUEVA, 2015).

A reação entre óxido de ferro e hidróxido de ferro com H_2S é levemente endotérmica, sendo necessária uma temperatura mínima de cerca de $12^{\circ}C$ para que a reação ocorra. A faixa de temperatura ideal para operação é de 25 a $50^{\circ}C$. A condensação da água no óxido de ferro deve ser evitada, pois o óxido de ferro interage com a água, reduzindo a superfície reativa (RYCKEBOSCH et al., 2011).

O óxido de ferro pode ser regenerado com oxigênio, dando origem a uma reação exotérmica que libera grande quantidade de calor durante a regeneração. Isso pode levar à autoignição das aparas de madeira, se o fluxo e a temperatura do ar não forem cuidadosamente controlados. Normalmente, dois leitos de reação são instalados. Uma coluna sofre regeneração enquanto a outra está removendo H_2S do biogás. O enxofre elementar formado permanece na superfície e bloqueia o óxido ou o hidróxido de ferro ativo, restringindo o número de ciclos de utilização e regeneração (RYCKEBOSCH et al., 2011).

4.3 Filtros biológicos

O mesmo princípio usado na remoção de H_2S durante o processo de biodigestão também pode ser empregado após o biodigestor, utilizando um filtro biológico com bactérias que realizam a oxidação do sulfeto de hidrogênio (PETERSSON, 2013).

O processo de dessulfurização do biogás em filtros biológicos pode ser dividido em três etapas: (1) Processo de dissolução do gás H_2S em meio líquido; (2) O H_2S dissolvido permeia a bactéria sulfuroxidante através da membrana celular; (3) O H_2S intracelular é convertido e utilizado reduzindo a concentração de H_2S no biogás (XIAO et al., 2017).

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

Neste sentido, uma coluna é recheada com meios de suporte para facilitar a formação de biofilmes dos microrganismos especializados no tratamento. O biogás é suplementado na coluna com a adição de 4 a 6% de ar para que o processo biológico possa ocorrer (Figura 11). O H_2S é absorvido na camada líquida contida sobre o biofilme e sofre oxidação pelas bactérias. Uma temperatura de aproximadamente $35^{\circ}C$ promove o processo no qual o H_2S é biologicamente convertido em enxofre que fica retido no líquido do filtro. Com adição de ar aos filtros biológicos, o conteúdo de H_2S pode ser reduzido de 2.000 e 3.000 cm^3/m^3 para 50 e 100 cm^3/m^3 (RYCKEBOSCH et al., 2011).

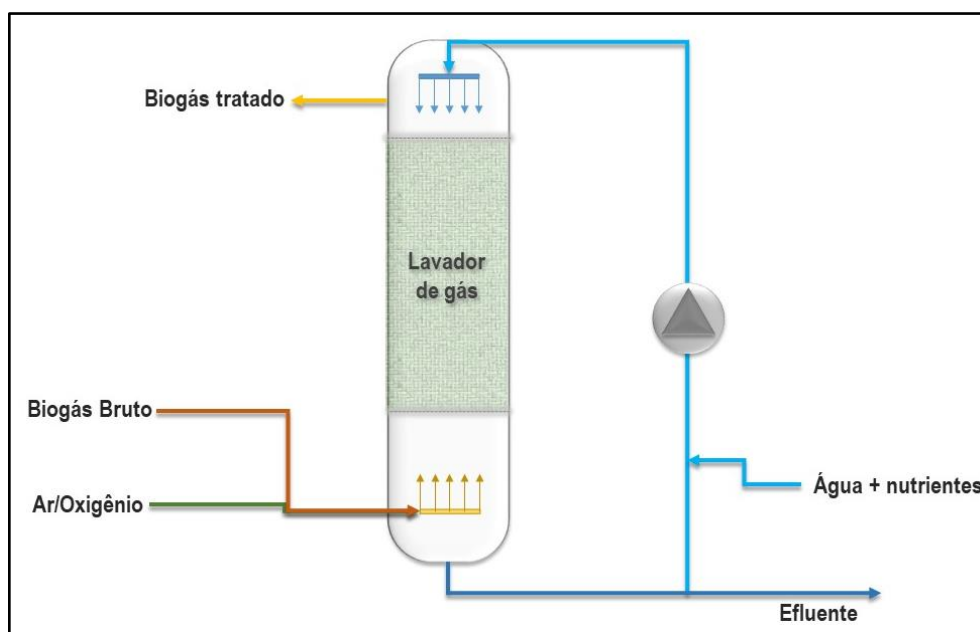


Figura 11- Fluxograma de filtro biológico (lavador de gás).

Para garantir o desempenho estável por longos períodos de operação de filtros biológicos, é necessário controlar alguns parâmetros básicos de processo como umidade, pH, nutrientes e temperatura (RATTANAPAN e OUNSANEHA, 2012).

A umidade é essencial para a sobrevivência e o metabolismo de microrganismos. Porém, o excesso de água em filtros biológicos pode reduzir a eficiência do sistema, formando zonas anaeróbias no leito de reação. Neste sentido, deve ser adicionado ar saturado de água ou uma irrigação periódica do filtro para compensar a perda de umidade ocorrida no processo de tratamento do gás. Ademais, a umidade ideal varia em torno de 20 a 60% (RATTANAPAN e OUNSANEHA, 2012).

A mudança do potencial hidrogeniônico (pH) afeta consideravelmente a operação do filtro. Os produtos de reações intermediárias formadas no leito geram alterações de pH em operações de longo prazo. Muitas bactérias têm seu pH ótimo entre 6 e 8, mas o H_2S também pode ser oxidado em pH ácido por microrganismos *Thiobacillus* (RATTANAPAN e OUNSANEHA, 2012).

A temperatura é uma das variáveis mais importantes na determinação das taxas de crescimento microbiano e dos tipos de espécies presentes em uma comunidade microbiana. Para uma operação bem-sucedida, a temperatura do sistema deve permanecer relativamente constante. A temperatura em filtros biológicos é influenciada principalmente pela temperatura da corrente de gás de entrada e pelas reações biológicas exotérmicas no leito. A medida que a temperatura aumenta, as taxas de crescimento metabólico e celular aumentam, mas a sorção diminui. No entanto, acima de uma temperatura crítica, pode ocorrer a desnaturação de proteínas e uma interrupção abrupta do crescimento. A

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

temperatura ideal em filtros biológicos encontra-se na faixa mesofílica (20 – 45 °C), sendo que temperaturas entre 35 a 37°C têm sido observadas como ideal (RATTANAPAN e OUNSA NEHA, 2012).

Nutrientes como nitrogênio, fósforo e oligoelementos são importantes para o desenvolvimento dos microrganismos contidos no sistema. Em filtros biológicos, os nutrientes podem ser fornecidos em conjunto com o sistema de umidificação do meio suporte, podendo ser suplementado na forma de fertilizante comercial ou originários de efluente secundário disponível na unidade produtora de biogás (RATTANAPAN e OUNSA NEHA, 2012).

O reator biológico é considerado eficaz, confiável, ecológico, robusto e econômico. Alguns aspectos atraentes dos processos biológicos são o baixo consumo de produtos químicos e os requisitos de energia relativamente baixos, uma vez que os bioprocessos normalmente são conduzidos à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. Além disso, os sistemas biológicos não transferem poluentes para outros meios, como lavadores de gases ou adsorventes. As vantagens da dessulfurização biológica, quando comparadas às tecnologias físico-químicas, são evidentes do ponto de vista técnico e econômico. Acredita-se que as tecnologias biológicas apresentem um custo operacional até seis vezes menor que o físico-químico (MONTEBELLO, 2013).

Os biofiltros e lavadores de gás biológicos são configurações de reator comumente utilizadas na dessulfurização de gases. Além disso, recomenda-se a combinação de tecnologias físico-químicas e biológicas ou o uso de reatores biológicos de dois estágios para superar algumas restrições operacionais específicas (MONTEBELLO, 2013).

5. REQUISITOS PARA SELEÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

A escolha das tecnologias de dessulfurização de biogás mais adequadas para distintos cenários deve ser realizada considerando os seguintes aspectos: vazão de biogás a ser tratado; concentração inicial de sulfeto de hidrogênio; concentração final de H₂S (eficiência desejada); aplicação final do biogás; disponibilidade de reagentes; fluxo de operação da unidade produtora de biogás (contínuo, semi-contínuo ou batelada); pré requisitos de operação das diferentes tecnologias e viabilidade técnica e econômica.

Além disso, as vantagens e desvantagens da aplicação das diferentes tecnologias de dessulfurização de biogás (Tabela 1) também necessitam ser avaliadas para contribuir na tomada de decisões.

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das tecnologias de dessulfurização de biogás

	Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Durante o processo de biodigestão	Dessulfurização biológica <i>in situ</i> (microaeração)	⇒ Técnica simples com baixo custo de investimento e operação.	⇒ Variações no processo de produção de biogás podem influenciar na eficiência do sistema. ⇒ Devido a variação na eficiência de tratamento, o biogás pode apresentar altas concentrações de H ₂ S na saída do biodigestor necessitando de um tratamento complementar para garantir a manutenção da integridade dos equipamentos. ⇒ Remanescentes de ar/oxigênio no biogás.
	Adição de sais/óxidos férricos	⇒ Baixo custo de investimento: (Armazenamento do composto e dosador). ⇒ Baixo requisito de energia elétrica. ⇒ Simples operação e manutenção.	⇒ Não recomendado para unidades com menos de 150 ppm de H ₂ S no biogás. ⇒ Variações no pH do sistema podem prejudicar o processo de biodigestão. ⇒ Difícil de ajustar a dosagem correta para cada sistema.
Após o processo de biodigestão	Absorção em água	⇒ Remoção simultânea de H ₂ S e CO ₂ . ⇒ Alta eficiência na remoção de H ₂ S. ⇒ Tecnologia robusta e amplamente difundida.	⇒ Recomendável apenas para aplicação em concentrações inferiores a 500 ppm de H ₂ S. ⇒ Sua viabilidade fica condicionada à remoção simultânea de CO ₂ . ⇒ Possibilidade de formação de ácido sulfúrico e dióxido de enxofre.

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

Solução de ferro quelado	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Conversão de um poluente em um produto químico que pode ser comercializado. ⇒ Alta eficiência na remoção de H₂S operando em pressão e temperatura ambiente. ⇒ Baixo consumo de produtos químicos. ⇒ Regenerável. 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Dificuldade em separar as partículas em suspensão na coluna de absorção (em sistemas de grande porte).
Solução cáustica	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Alta eficiência na remoção de H₂S. ⇒ Menor requisito para volumes de coluna e menor demanda de bombeamento ⇒ Suporta grandes variações de concentração de H₂S. 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Alto custo de operação (custo do reagente). ⇒ Disposição de grandes volumes de água contaminada com sulfeto de sódio que precisam ser tratadas. ⇒ Dificuldades para lidar com a consistência e propriedades da solução (necessita operador qualificado) ⇒ Não regenerável.
Adsorção em carvão ativado	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Alta eficiência. ⇒ Baixo requisito de temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Alto custo de investimento e operação. ⇒ Podem ocorrer perdas de metano. ⇒ Adsorvente geralmente não é regenerado.
Adsorção em pellets de óxidos/hidróxidos de ferro	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Custo de implantação relativamente baixo. ⇒ Processo simples. 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Os custos de operação podem ser altos (dependendo do adsorvente utilizado). ⇒ A regeneração é exotérmica (risco de ignição). ⇒ A capacidade de adsorção é reduzida a cada ciclo de regeneração.
Filtro biológico	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Alta capacidade de remoção de H₂S: > 97%. ⇒ Baixos custos operacionais. 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Remanescente de ar no biogás.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação de tecnologias de dessulfurização se faz necessária em plantas de produção de biogás, para que sua aplicação seja realizada de forma segura e eficiente. A definição e implementação das tecnologias devem estar atreladas ao estudo de viabilidade

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

técnica e econômica, sendo possível a combinação de diferentes rotas tecnológicas para atendimento dos padrões necessários de utilização do biogás.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEGUE, L. B.; HINGE, J. **Biogas upgrading – Evaluation of methods for H₂S removal**. Danish Technological Institute, 31p., December, 2014.

DÍAZ, I.; FDZ-POLANCO, M. **Robustness of the microaerobic removal of hydrogen sulfide from biogas**. Water Science & Technology, v.65, n.8, p.1368-1374, 2012.

DÍAZ, I.; PÉREZ, S. I.; FERRERO, E. M.; FDZ-POLANCO, M. **Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters**. Bioresource Technology, v.102 p. 3768–3775, 2011.

DÍAZ, I.; RAMOS, I.; FDZ-POLANCO, M. **Economic analysis of microaerobic removal of H₂S from biogas in full-scale sludge digesters**. Bioresource Technology, v.192, p.280-286, 2015.

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

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade de Coimbra. **Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos**. Departamento de Engenharia Química. Disponível em: <<https://labvirtual.eq.uc.pt>> Acesso em: outubro de 2019.

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

HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENES, M. L.; COSTA, C. M. M.; SILVA, M. G. C. da. **Chemical absorption of H₂S for biogas purification**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, No . 03, p.415 - 422, 2004.

JAMILE, C.; OLIVEIRA, S. **Avaliação da microaeração na eficiência, estabilidade operacional, qualidade do biogás e controle de odor em sistemas anaeróbios de tratamento**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2013.

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

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

MARTINEZ, D. G.; BÜHRING, G. M. B. **Panorama de tecnologias aplicadas no agronegócio de biogás e biometano**. Projeto “Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira” (GEF Biogás Brasil), 40p., Foz do Iguaçu, Dezembro, 2019.

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

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

MONTEBELLO, A. M.; **Aerobic biotrickling filtration for biogas desulfurization,** School of Engineering - Department of Chemical Engineering (PhD Thesis) Universitat Autònoma de Barcelona, 260p., Bellaterra, maio de 2013.

MUÑOZ, R.; MEIER, L.; DIAZ, I.; JEISON, D. **A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading.** Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, v.14, p.727-759, 2015.

NOCK, W. J.; WALKER, M.; KAPOOR, R.; HEAVEN, S. **Modeling the Water Scrubbing Process and Energy Requirements for CO₂ Capture to Upgrade Biogas to Biomethane.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.53 p.12783 – 12792, 2014.

PETERSSON, A. **Biogas cleaning.** In: WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. The biogas handbook: Science, production and applications. Holanda: Woodhead Publishing, p.329-341, 2013.

PETERSSON, A.; WELLINGER, A. **Biogas upgrading technologies – developments and innovations.** Task 37 – Energy from biogas and landfill gas. IEA Bioenergy. 20p., Outubro, 2009.

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. **Upgrading landfill gas using a high-pressure water absorption process.** Fuel, v.115, p.539–543, 2014.

RATTANAPAN, C.; OUNSANEHA, W.; **Removal of Hydrogen Sulfide Gas using Biofiltration – a Review.** Walailak J Sci & Tech, v.9, n.1, p.9-18, 2012.

RODRIGUEZ, E.; LOPES, A.; FDZ-POLANCO, M.; STAMS, A. J. M.; GARCÍA-ENCINA, P. A.. **Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at anaerobic and micro-aerobic conditions.** Appl Microbiol Biotechnol, v.93, p.2181–2191, 2012.

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

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

WEINLAENDER, C.; NEUBAUER, R.; HAUTH, M.; HOCHENAUER, C. **Removing H₂S from biogas using sorbents for solid oxide fuel cell applications.** Chem. Ing. Tech., p.1-9, 2017.

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

TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS

ZORN, S. **Upgrading of Biogas.** 67p., 2005. Disponível em: <http://www.folkcenter.net/mediafiles/folkcenter/pdf/biogas-upgrading-corrected.pdf>

ZÖLSMANN, H.; MIELKE, A.; FISCHER, S.; MARX, C. **Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Biogasanlagen.** Biogas Forum Bayern. 18p., 2017.

ZULKEFLI, N. N.; JAHIM, J.; MASDAR, M. S.; MAJLAN, E. H.; **Overview of H₂S removal technologies from biogas production.** International Journal of Applied Engineering Research, v. 11, n.20, p.10060-10066, 2016.



MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

