



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**

**CAMPUS ERECHIM**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

**AMBIENTAL**

**THAÍS CASSIELE PIOVEZAN**

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE H<sub>2</sub>S EM BIOGÁS PELO PROCESSO DE**

**BIOFILTRAGEM**

**ERECHIM**

**2024**

**THAÍS CASSIELE PIOVEZAN**

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE H<sub>2</sub>S EM BIOGÁS PELO PROCESSO DE  
BIOFILTRAGEM**

Projeto apresentado ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Erechim, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Airton Kunz

ERECHIM

2024

## **Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Piovezan, Thaís Cassiele  
REMOÇÃO BIOLÓGICA DE H<sub>2</sub>S EM BIOGÁS PELO PROCESSO DE  
BIOFILTRAGEM / Thaís Cassiele Piovezan. -- 2024.  
60 f.:il.

Orientador: Doutor Airton Kunz

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da  
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia Ambiental, Erechim,RS, 2024.

1. Biofiltro. 2. Purificação. 3. Dessulfurização. I.  
Kunz, Airton, orient. II. Universidade Federal da  
Fronteira Sul. III. Título.

**THAÍS CASSIELE PIOVEZAN**

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE H<sub>2</sub>S EM BIOGÁS PELO PROCESSO DE BIOFILTRAGEM**

Dissertação apresentado ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Erechim, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Airton Kunz

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 22/04/2024

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Airton Kunz (Orientador/ presidente- UFFS)

---

Prof. Dr. Marcelo Bortoli (Membro Titular- UFPR)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Gean Delise Leal Pasquali (Membro Titular-UFFS)

## RESUMO

O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) presente no biogás precisa ser removido devido as preocupações com a corrosão durante o transporte, armazenamento, saúde e segurança. Um dos processos existentes de remoção é o biológico, através da utilização de um biofiltro percolado (BFP). Neste estudo, avaliou-se o desempenho do BFP em escala real para a remoção de  $H_2S$  em diferentes condições operacionais. Um reator de volume útil de  $2,6\text{ m}^3$  preenchido com material suporte de polipropileno (PP) foi instalado verticalmente para a remoção de  $H_2S$  do biogás gerado na estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia/SC. O sistema do BFP foi operado por 300 dias e durante este período avaliou-se dois regimes de aspersão (constante e intermitente) e duas fontes de de nitrato ( $NO_3^-$ ) como solução nutritiva (efluente residual da suinocultura e solução sintética preparada com  $NaNO_3$  comercial). O desempenho foi acompanhado pelos seguintes parâmetros: eficiência de remoção (ER), carga de eliminação (CE), pH, oxigênio dissolvido (OD), tempo de permanência no leito vazio (TPLV) e concentração de nitrato ( $NO_3^-$ ). Os resultados apresentaram uma  $ER_{H_2S} = 36,3\%$  com uma  $CE = 1,95\text{ g}_{H_2S}\text{ m}^{-3}\text{ d}^{-1}$  para aspersão constante,  $ER = 99,59\%$  e  $CE = 4,2\text{ g}_{H_2S}\text{ m}^{-3}\text{ d}^{-1}$  para aspersão intermitente com efluente residual da suinocultura e  $ER = 99,26\%$  e  $CE = 4,13\text{ g m}^{-3}\text{ d}^{-1}$  com solução sintética preparada com solução  $NaNO_3$  comercial. Os resultados indicam que a aspersão intermitente proporciona uma melhor eficiência à remoção de  $H_2S$  do biogás independente da fonte de nitrato (efluente ou meio sintético).

Palavras chaves: dessulfurização, purificação e biofiltro.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	OBJETIVOS	8
2.1	Objetivo Geral .....	8
2.2	Objetivo Específico .....	8
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1	Digestão anaeróbia (DA).....	9
3.1.1	Digestão anaeróbia no Brasil .....	10
3.1.2	Suinocultura utilizando a digestão anaeróbia para o tratamento do efluente.....	11
3.2	Biogás.....	13
3.2.1	Sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S).....	15
3.2.2	Processos de dessulfurização .....	17
3.3	Tecnologias de dessulfurização biológica.....	22
3.3.1	Biofiltro percolador (BFP).....	25
3.3.1.1	Material suporte .....	27
3.4	Regulamentação do biogás e biometano no Brasil.....	30
4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
5	Artigo 1. Remoção de sulfeto de hidrogênio em biogás utilizando um biofiltro percolador em escala real avaliando-se tempo de aspersão e fonte de nitrato	42
5.1	Introdução.....	42
5.2	Material e Métodos.....	44
5.3	Inoculação do reator e operação do sistema .....	46
5.4	Delineamento Experimental .....	46
5.5	Método analítico.....	47
5.6	Cálculos de quantificação do biogás .....	48
5.7	Resultado e Discussão .....	49
5.7.1	Modulação de aspersão do Biofiltro Percolador (BFP) .....	49

5.7.2	Substituição da solução nutritiva do efluente da suinocultura por solução sintética	52
5.7.3	Crescimento do biofilme agregado no material suporte	54
5.7.4	Dimensionamento do sistema	56
5.8	Conclusão	57
5.9	Referência	57
5.10	Sugestão de trabalhos futuros	61

## 1 INTRODUÇÃO

O biogás é uma importante ferramenta na transição para uma matriz energética mais limpa e sustentável, por aproveitar resíduos orgânicos que seriam descartados e os transformar em uma fonte de energia renovável. Uma das formas de geração de energia renovável é a produção de biogás a partir de diferentes fontes de biomassa, por exemplo resíduos agrícolas, agroindustriais, domésticos, urbanos entre outros (SHABIR *et al.*, 2023).

A composição do biogás varia de 40-75% de metano (CH<sub>4</sub>), 25-60% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e aproximadamente 1% de outros componentes (RYBARCZYK *et al.*, 2019). Um destes componentes, encontra-se o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), silício, halogênios e enxofre (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020).

Independente de utilização do H<sub>2</sub>S, para evitar-se a corrosão em compressores, motores e tanques de armazenamento de gás (ARIMAN; KOYUNCU, 2022). A resolução da ANP nº 906/2022, define que o limite da concentração de H<sub>2</sub>S para utilização como fonte combustível deve ser inferior a 10 mg H<sub>2</sub>S Nm<sup>-3</sup>, e a concentração máxima de enxofre total de 70 mg Nm<sup>-3</sup>.

Existem processos de tratamentos para a remoção do H<sub>2</sub>S, sendo classificados em físico (adsorção, absorção), químicos (adição de compostos de ferro ou óxido de ferro no substrato) ou biológicos (biodessulfurização) (BECKER *et al.*, 2022).

Os processos biológicos se sobressaem quando comparados aos processos físico e químicos, graças a redução do custo de implementação e manutenção (ALMENGLO *et al.*, 2023). No processo biológico um dos modelos mais conhecidos são os biofiltros percoladores (BFP). O BFP destaca-se por ser eficiente, de fácil operação e de baixo custo (BECKER *et al.*, 2022).

Este trabalho irá contribuir com ampliação de nível de maturidade tecnológica do biofiltro percolador (BFP) através de avaliações de processos operacionais, soluções nutritivas e modulação de aspersão.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Investigar o desempenho de um biofiltro percolador (BFP) em escala real para remoção H<sub>2</sub>S do biogás, avaliando os parâmetros operacionais como eficiência de remoção (ER) e carga de eliminação (CE).

### **2.2 Objetivo Específico**

- ✓ Verificar a influência da aspersão da solução nutritiva intermitente e contínua na eficiência de remoção (ER);
- ✓ Avaliar a utilização de dois meios nutritivos (efluente e meio sintético) acompanhando o efeito dos parâmetros concentração de nitrato, pH, OD, eficiência de remoção (ER), carga de eliminação (CE).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Digestão anaeróbia (DA)

A digestão anaeróbia (DA) é um processo biológico no qual a decomposição da matéria orgânica ocorre na ausência de oxigênio, resultando na produção de biogás (JIA *et al.*, 2022). Esse processo é geralmente utilizado em instalações de biodigestores, onde microrganismos degradam a matéria orgânica para produzir biogás, que é composto principalmente de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (WU *et al.*, 2024).

Existem várias matérias-primas que podem ser usadas na DA (ARCHANA *et al.*, 2024). Os principais substratos utilizados são resíduos orgânicos e dejetos animais, como esterco de gado, suínos e aves, restos de alimentos, lodo de esgoto, resíduos agrícolas e até culturas energéticas, como o milho e a cana-de-açúcar (BECKER *et al.*, 2022).

Entretanto há diferentes tipos de resíduos industriais e agroindustriais, como resíduos da indústria de alimentos, papel e celulose, açúcar e etanol, o qual podem ser utilizados como matérias-primas para a DA (LUO *et al.*, 2024). No entanto, nem todos os resíduos são adequados para esse processo, pois é necessário que eles contenham uma quantidade suficiente de matéria orgânica e sejam biodegradáveis (NAGENDRANATHA REDDY; BAE; MIN, 2019).

A escolha da matéria-prima depende de vários fatores, como disponibilidade local, custo, características da matéria-prima e do sistema de biodigestão utilizado (ALMENGLO *et al.*, 2023). Isso afetará diretamente a qualidade e a composição do biogás produzido afetando a eficiência e o desempenho do sistema de DA (FERRARESI DE ARAUJO; BORGES DE OLIVEIRA, 2022).

Portanto, é essencial realizar estudos e análises prévias para determinar a viabilidade e a compatibilidade das matérias-primas com o processo de DA, levando em consideração os aspectos técnicos, econômicos e ambientais (ARCHANA *et al.*, 2024).

### 3.1.1 Digestão anaeróbia no Brasil

A DA tem se tornado cada vez mais relevante no Brasil como uma alternativa sustentável para o tratamento de resíduos orgânicos e a geração de energia renovável. O país possui um grande potencial para a implementação de projetos de biodigestão, devido à abundância de resíduos orgânicos produzidos nas áreas agrícola, agroindustrial, urbana e rural (FERRARESI DE ARAUJO; BORGES DE OLIVEIRA, 2022).

Na área urbana, a digestão anaeróbia tem despertado interesse como uma solução sustentável para o tratamento de resíduos sólidos orgânicos, como restos de alimentos (ÖZEN DAŞ; ÖZMIHÇI; BÜYÜKKAMACI, 2024). Várias cidades no Brasil estão desenvolvendo projetos de biodigestão para transformar esses resíduos em biogás, reduzindo a quantidade de resíduos destinados a aterros sanitários e gerando energia renovável (FERRARESI DE ARAUJO; BORGES DE OLIVEIRA, 2022).

No setor agropecuário, o uso da DA tem sido explorado em larga escala, principalmente na produção de biogás a partir de dejetos de animais, como esterco bovino, suínos e de aves (HOLLAS *et al.*, 2022). Além disso, também é possível utilizar resíduos agrícolas, como restos de colheita e subprodutos da indústria de alimentos, como vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar (ALMENGLO *et al.*, 2023).

O governo brasileiro tem incentivado a utilização da DA, oferecendo incentivos fiscais e linhas de financiamento para projetos de geração de energia a partir de fontes renováveis (FERRARESI DE ARAUJO; BORGES DE OLIVEIRA, 2022). Além disso, existem programas de pesquisa e desenvolvimento que visam melhorar a eficiência e a viabilidade técnica e econômica da biodigestão no país, como por exemplo: no ano de 2022 foi implantado o Programa de Energia para o Brasil (BEP) do governo britânico e organizações parceiras para a análise de viabilidade econômica e de potencial de investimentos no Brasil para desenvolvimento do setor. (Biogás no Brasil,2022).

Apesar do crescente interesse e dos esforços para promover a DA no Brasil, ainda há desafios a serem superados, como a falta de infraestrutura e tecnologia adequadas (FERRARESI DE ARAUJO; BORGES DE OLIVEIRA, 2022). Apesar disso, já se iniciou-se este caminho com as regulamentações específicas para a utilização do biogás e biometano no país (PEREIRA,2022).

### 3.1.2 Suinocultura utilizando a digestão anaeróbia para o tratamento do efluente

Com o aumento populacional nos últimos anos, intensificou o consumo de proteína animal (FERRARESI DE ARAUJO; BORGES DE OLIVEIRA, 2022). O aumento da demanda consequentemente levou ao incremento dos sistemas produtivos com um aumento dos plantéis de animais (ZHANG *et al.*, 2023).

A suinocultura é um setor da agricultura que envolve a criação de suínos para a produção de carne, o Brasil destaca-se como o quarto produtor mundial, o qual representa uma produção de 4,98 milhões de toneladas/ano (EMBRAPA, 2023). Entretanto, gera uma quantidade significativa de resíduos o qual ocasiona graves problemas ambientais, devido à distribuição geográfica e manejo inadequado dos dejetos da produção de suínos (DE RINK *et al.*, 2019).

Os dejetos de suínos são compostos principalmente por esterco, urina e restos de ração não consumidos. O dejetos suíno sem tratamento adequado pode causar poluição no solo, ar e água devido à sua composição rica em matéria orgânica e nutrientes (ZHANG *et al.*, 2023).

Por este motivo é necessário o tratamento deste efluente, felizmente a sua composição potencializa a geração de energia renovável (LUO *et al.*, 2024). O dejetos suíno possui maior equivalência energética quando comparado aos dejetos produzidos por outros animais de criação (FERRARESI DE ARAUJO; BORGES DE OLIVEIRA, 2022).

A elevada carga de matéria orgânica nos dejetos suínos necessita tratamento e propicia diferentes alternativas para este resíduo (RYBARCZYK *et al.*, 2019). Exemplos de alternativas são a compostagem, cama sobreposta e outros tratamentos biológicos como a DA (VALLE *et al.*, 2018; PARZENTNA-GABOR *et al.*, 2023).

A DA é uma tecnologia que pode ser utilizada na suinocultura para minimizar e tratar os resíduos gerados (CÂNDIDO *et al.*, 2022). Consiste em colocar os dejetos em um sistema fechado, sem a presença de oxigênio, para que ocorra a decomposição biológica da matéria orgânica (SING *et al.*, 2023). Os microorganismos presentes no sistema digerem a matéria orgânica e produzem biogás, composto principalmente por metano e dióxido de carbono (KUNZ, STEINMETZ, AMARAL, 2022).

A DA na suinocultura oferece múltiplos benefícios. Em primeiro lugar, a produção de biogás resultante do processo pode ser utilizada para geração de energia elétrica e térmica, reduzindo assim a dependência de combustíveis fósseis e contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas (ARCHANA *et al.*, 2024). Além disso, o sistema de DA reduz significativamente a emissão de gases de efeito estufa, uma vez que o metano produzido na decomposição anaeróbia é capturado e convertido em energia (LUO *et al.*, 2024).

A implementação da DA na suinocultura requer infraestrutura adequada, como os reatores anaeróbicos, que são os reatores onde a decomposição anaeróbia ocorre (ARCHANA *et al.*, 2024). Já os resíduos tratados, como o digestato, são utilizados como fertilizante na agricultura devido a DA não remover nutrientes (BECKER *et al.*, 2022).

A energia circular desempenha um papel fundamental na busca por soluções sustentáveis, e o biogás emerge como uma alternativa promissora nesse contexto. Produzido a partir da decomposição anaeróbica de resíduos orgânicos, como os provenientes da suinocultura, o biogás oferece uma fonte de energia renovável e limpa (BECKER *et al.*, 2022). Além de mitigar a poluição ambiental ao tratar

os resíduos, sua utilização contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa. Ademais, a geração de biogás na suinocultura se alinha com os princípios da economia circular, onde os resíduos são transformados em recursos valiosos (ARCHANA *et al.*, 2024).

Por este motivo, a utilização da DA na suinocultura é uma estratégia sustentável que permite o tratamento e aproveitamento dos resíduos gerados, contribuindo para a redução da poluição ambiental, a geração de energia limpa (biogás e biometano) e a promoção da economia circular (HOLLAS *et al.*, 2022).

### **3.2 Biogás**

O biogás é produzido pela decomposição da matéria orgânica em condições anaeróbias, ou seja, na ausência de oxigênio (ZHANG *et al.*, 2023). Durante o processo de decomposição, microorganismos quebram a matéria orgânica em gases, principalmente metano (CH<sub>4</sub>) (40-75%) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (25-60%), juntamente com pequenas quantidades de outros gases (0,1-2%), como nitrogênio (N<sub>2</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). (ARIMAN; KOYUNCU, 2022)

O biogás e o biometano possuem como vantagem o alto potencial energético (ZAREI *et al.*, 2023). Por este motivo, o biometano é um bom substituto do gás natural em setores industriais e residenciais (KAN *et al.*, 2024). Além disso, o uso do biogás contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa, uma vez que captura e aproveita o metano (CH<sub>4</sub>), um gás com alto potencial de aquecimento global, que seria liberado para a atmosfera caso não fosse tratado (POSER *et al.*, 2022).

Outro fator importante é a redução do volume de resíduos orgânicos depositados em aterros sanitários, o aproveitamento de resíduos agrícolas e industriais e a geração de empregos no setor de energias renováveis e da produção resíduo sólido no processo da DA chamado de digestato, o qual possui propriedades fertilizantes (CÂNDIDO *et al.*, 2022).

O biometano é um produto mais refinado e purificado do biogás. Ele é produzido por meio de um processo de tratamento adicional, no qual o CO<sub>2</sub>, o H<sub>2</sub>S e outros contaminantes são removidos, resultando em um gás de elevada pureza, composto principalmente por metano (CH<sub>4</sub>) (DAS; NOLAN; LENS, 2022). O biometano possui uma qualidade semelhante ao gás natural e pode ser injetado diretamente na rede de gás natural ou utilizado como combustível para transporte, contribuindo para a redução da dependência de combustíveis fósseis e para a diminuição das emissões de poluentes do transporte (BALAKRISHNAN, 2024).

A escolha da matéria-prima para a produção do biogás e do biometano pode influenciar na eficiência do processo e na composição do biogás (CHENG *et al.*, 2024). Existem diferentes tipos de matéria-prima que podem ser utilizados na produção de biogás e biometano, incluindo:

1. Resíduos agrícolas: Resíduos de culturas agrícolas, como restos de colheita, palha, bagaço de cana-de-açúcar, esterco animal e silagem, podem ser usados como matéria-prima. Esses resíduos são abundantes e podem fornecer uma fonte de energia renovável, contribuindo para a diminuição da dependência de combustíveis fósseis (GONZÁLEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2015).
2. Resíduos agroindustriais: Resíduos gerados em indústrias agrícolas, como restos de alimentos, laticínios, vinícolas, cervejarias e processamento de frutas e vegetais, também podem ser utilizados. Esses resíduos possuem uma alta carga orgânica e podem ser convertidos em biogás e biometano, reduzindo os impactos ambientais associados ao seu descarte inadequado (GUTIÉRREZ *et al.*, 2020).
3. Resíduos domésticos e urbanos: Os resíduos sólidos urbanos e domésticos, incluindo resíduos de alimentos, podem ser uma fonte valiosa de matéria-prima para a produção de biogás e biometano. A reciclagem desses resíduos para a produção de energia renovável pode contribuir para a redução do desperdício e mitigação das emissões de gases de efeito estufa (SARAVANAKUMAR *et al.*, 2023).

4. Biomassa florestal: A madeira e outros resíduos de biomassa florestal também podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biogás e biometano. Esses resíduos podem incluir podas de árvores, resíduos de serraria e florestais (ALMENGLO *et al.*, 2023).

### 3.2.1 Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S)

A presença de H<sub>2</sub>S no biogás é responsável pelo aumento da emissão do dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) na atmosfera. Sendo que este fenômeno um dos responsáveis pela chuva ácida (NAGENDRANATHA REDDY; BAE; MIN, 2019). O qual auxilia a redução dos nutrientes, aumento de morte de peixes, anfíbios e invertebrados.(WATSUNTORN *et al.*, 2020).

O H<sub>2</sub>S é um gás com um odor característico de ovos podres e possui impacto negativo na saúde humana em concentrações elevadas (Tabela 1). O H<sub>2</sub>S pode causar corrosão em equipamentos e gerar problemas de segurança nas instalações de tratamento e aproveitamento do biogás. Portanto, é necessário o controle adequado durante o processo de DA para minimizar a formação de H<sub>2</sub>S (KUNZ, STEINMETZ, AMARAL, 2022).

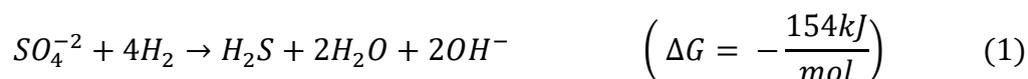
Tabela 1. Efeito da concentração do H<sub>2</sub>S na saúde humana

Concentração (ppmv)	Sintomas/ Efeito
0,01-1,5	Odor perceptivo (cheiro de ovo podre).
2-5	Efeito em exposição prolongada acarretará náuseas, olhos lagrimejantes e/ ou perda de sono. Para pacientes com asma poderá sentir broncoconstrição.
50-100	Ligeira conjuntivite e irritação via aérea após 1 hora de inação além de causar distúrbio digestivo e perda de apetite.
100-150	Perda do olfato (fadiga olfativa ou paralisia).
200-300	Conjuntivite acentuada, irritação nas vias respiratória após 1 hora de inalação podendo acarretar edema pulmonar.
500-700	Danos oculares graves em 30 minutos, inconsciência, colapso da respiração em 1- 2 minutos, paradas respiratórias, e óbito em minuto
700-1000	Inconsciência rápida, parada respiratória, morte em minutos.

---

Fonte: Adaptação de (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020)

O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é gerado como um subproduto durante a produção de biogás. Este fator ocorre quando os resíduos orgânicos são colocados em um reator anaeróbio, onde ocorre a decomposição, as bactérias anaeróbias atuam na quebra desses compostos, resultando na liberação de gases, o H<sub>2</sub>S será gerado pela redução do sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) como descrito nas equações a seguir (Eq. 1 a 2) (HANG *et al.*, 2022).



A composição de H<sub>2</sub>S no biogás resultante da DA pode variar dependendo dos substratos utilizados (Tabela 2) e das condições de fermentação. No entanto, é comum encontrar uma concentração moderada de H<sub>2</sub>S no biogás, geralmente variando de 100-30.000 ppm<sub>v</sub> (RYBARCZYK *et al.*, 2019).

Tabela 2. Variação da concentração de H<sub>2</sub>S conforme o substrato

Substrato	Concentração de H <sub>2</sub> S ppm <sub>v</sub>
Resíduos de óleo de palma	3.000
Resíduos de animais	2.000- 5.000
Fecularia	3.000
Destilaria de etanol – melação	20.000- 30.000
Águas residuais da indústria alimentar	3.000- 10.000
Polpa de papel	10.000- 20.000

Fonte: Adaptado de RYBARCZYK, 2019

A utilização de sistemas de purificação do biogás, como a remoção do H<sub>2</sub>S, pode ser necessária para tornar o biogás adequado para uso em diversas aplicações. Diversos processos podem ser utilizados para a remoção do H<sub>2</sub>S do biogás, como físico, químico e biológico, sendo cada um

com suas características de processos. Esses métodos visam capturar o H<sub>2</sub>S presente no biogás, transformando-o em compostos menos tóxicos ou convertendo-o em produtos de valor agregado, como Cogeração (CHP), injeção na rede de gás natural, produção de vapor industrial, aquecimento residencial e comercial (CHENG *et al.*, 2024)

### 3.2.2 Processos de dessulfurização

Há diversas abordagens para descontaminação do biogás através de tratamentos físicos, químicos e biológicos, sendo que cada um possui sua peculiaridade (RYBARCZYK *et al.*, 2019). Além de possuir vantagens e desvantagens em termos de eficiência e custo.

Os processos químicos podem ser divididos em dois processos: oxidação química, o qual o H<sub>2</sub>S pode ser convertido a enxofre elementar ou ácido sulfúrico por meio de reações químicas com agentes oxidantes, como soluções de peróxido de hidrogênio; e absorção química, neste processo o H<sub>2</sub>S pode ser absorvido por meio de reações químicas com substâncias absorventes, como soluções alcalinas, ácidos ou solventes específicos (ALMENGLO *et al.*, 2023).

Os processos físicos, também podem ser divididos em dois processos principais de adsorção e separação física. No processo de adsorção o H<sub>2</sub>S pode ser removido através de materiais porosos, como zeólitas, carvão ativado ou materiais específicos de adsorção de sulfeto; e separação física, o H<sub>2</sub>S pode ser separado do biogás por meio de processos de filtração (DE BELLO SOLCIA GUERRERO *et al.*, 2020).

Nos processos biológicos, poderá ser realizada por biorremediação, no qual os microrganismos podem ser utilizados para remover o H<sub>2</sub>S por meio de suas atividades metabólicas, convertendo-o em formas menos tóxicas; e oxidação biológica, sendo que o H<sub>2</sub>S pode ser oxidado por bactérias específicas, como bactérias oxidadoras de enxofre, que convertem o H<sub>2</sub>S em enxofre elementar ou ácido sulfúrico (PIROLI *et al.*, 2016).

A seleção do método mais adequado depende das características do biogás, dos requisitos de pureza e das restrições operacionais (MARTÍN-HERNÁNDEZ; GUERRAS; MARTÍN, 2020). Outro fator importante, é considerar a necessidade de tratamento e descarte adequados dos produtos residuais gerados durante a dessulfurização (FORTUNY *et al.*, 2008).

A utilização de resíduos provenientes da suinocultura para a produção de biogás, seguida pela purificação por meio de processos biológicos, destaca-se como uma escolha superior em comparação com outros efluentes (PIROLI *et al.*, 2016). A singularidade dos resíduos da suinocultura reside na sua composição rica em matéria orgânica, proporcionando uma fonte eficiente para a produção de biogás (LUO *et al.*, 2024). Além disso, o processo biológico de purificação apresenta vantagens significativas, pois é ambientalmente sustentável e econômico (CANO *et al.*, 2021). A capacidade das bactérias redutoras de sulfato de converter o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) em compostos menos tóxicos contribui para a mitigação dos impactos ambientais adversos (BU *et al.*, 2022). Portanto, a escolha de utilizar resíduos da suinocultura para gerar biogás e purificar por meio de processos biológicos não apenas otimiza a produção de energia, mas também se alinha a práticas mais sustentáveis e precede a economia circular.

#### 3.2.2.1 Remoção biológica de $H_2S$

A remoção biológica de  $H_2S$ , utilizando bactérias oxidadoras de enxofre (BOE) é um processo que envolve o uso de microrganismos que são capazes de utilizar o  $H_2S$  como fonte de energia, convertendo-o em enxofre elementar ( $S^0$ ) ou ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Esse processo é conhecido como oxidação autotrófica de enxofre (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020).

As bactérias oxidadoras de enxofre podem ser encontradas naturalmente em ambientes ricos em  $H_2S$ , como pântanos, fontes termais e outras áreas com atividades vulcânicas. Estes microrganismos são capazes de oxidar o  $H_2S$  com a presença de oxigênio ou outros agentes oxidantes, como nitrato ( $NO_3^-$ ) ou nitrito ( $NO_2^-$ ) (ZHANG *et al.*, 2020).

O processo de remoção biológica de H<sub>2</sub>S com BOE pode ser aplicado em sistemas de tratamento de efluentes industriais ou em estações de tratamento de águas residuais (BECKER *et al.*, 2022). Existem diferentes tipos de BOE que podem ser utilizadas nesse processo, como aquelas pertencentes aos gêneros *Thiobacillus*, *Beggiatoa* e *Thiothrix* (JIANG *et al.*, 2020).

Essas bactérias são capazes de converter o H<sub>2</sub>S em enxofre elementar através de uma série de processos bioquímicos. *Thiobacillus denitrificans* é uma bactéria que pertence ao gênero *Thiobacillus* é responsável por realizar a desnitrificação, que é o processo de conversão de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) em gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) em condições anaeróbias (JABER *et al.*, 2017).

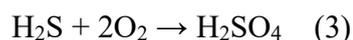
*Thiobacillus denitrificans* é frequentemente encontrado em ambientes onde sulfeto e nitrato estão presentes, como sedimentos, estações de tratamento de águas residuais e habitats ricos em enxofre, como fontes de enxofre ou áreas vulcânicas. Esta bactéria desempenha um papel importante nos ciclos do enxofre e do nitrogênio, contribuindo para a conversão e ciclagem desses elementos nos ecossistemas naturais (CANO *et al.*, 2019).

A capacidade do *Thiobacillus denitrificans* de oxidar sulfeto e realizar a desnitrificação pode ser aproveitada em diversas aplicações como na biorremediação e tratamento de águas residuais (PROMNUAN; O-THONG, 2017). No tratamento de águas residuais, por exemplo, pode ser usado para remover tanto o sulfeto quanto o nitrato do efluente, utilizando-os como fontes de energia. Este processo não só reduz as concentrações destes compostos, mas também contribui para o tratamento global das águas residuais, além de ajudar a reduzir a toxicidade e o odor associados aos compostos de sulfeto (PIROLI *et al.*, 2016).

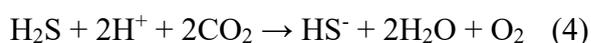
A *Thiobacillus denitrificans* é uma bactéria anaeróbia facultativa autotrófica (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020), sendo necessário o controle das condições operacionais para o crescimento e agregação no material suporte (BECKER *et al.*, 2022); Além disso, devido à sua eficiência e baixo custo operacional, a remoção biológica de H<sub>2</sub>S com BOE é uma opção

sustentável e ambientalmente favorável para diversas aplicações. Porém, para que seja favorecida a rota metabólica para a dessulfurização é necessário a seleção de um método adequado. A seleção deverá considerar as condições operacionais, como concentração de entrada de H<sub>2</sub>S, e escala de operação (WU *et al.*, 2020). A dessulfurização do biogás por processos biológicos pode ocorrer em ambientes aeróbios (com presença de oxigênio) e anóxicos (sem oxigênio) (BECKER *et al.*, 2022).

Nos processos aeróbios de dessulfurização do biogás, destacam-se duas importantes rotas bioquímicas. Na oxidação aeróbia do H<sub>2</sub>S, microrganismos especializados, como as bactérias do gênero *Thiobacillus*, desempenham um papel crucial. Nesse processo, o H<sub>2</sub>S reage com o oxigênio (O<sub>2</sub>), resultando na formação de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Essa reação, representada pela equação 3, ocorrendo na presença de oxigênio (Phys, 1984).

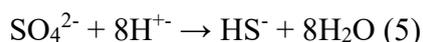


Além disso, a assimilação do enxofre é uma via metabólica em que determinadas bactérias têm a capacidade de incorporar o enxofre em compostos orgânicos durante o processo metabólico em ambientes aeróbios. A reação correspondente é representada na equação 4. Essas rotas aeróbias oferecem estratégias valiosas para a remoção eficiente do sulfeto de hidrogênio, contribuindo para a qualidade do biogás produzido (SZARBLEWSKI, 2012)



Na equação apresentada (equação 4), o oxigênio (O<sub>2</sub>) está envolvido na reação, indicando que a assimilação do enxofre ocorre em um ambiente aeróbio. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ele é usado como substrato na reação metabólica para a assimilação do enxofre. Na equação, o CO<sub>2</sub> está envolvido como um dos reagentes, indicando que é necessário para a reação ocorrer. Assim, os microorganismos envolvidos nesse processo utilizam o CO<sub>2</sub> para incorporar o enxofre em compostos orgânicos durante o metabolismo aeróbio (SZARBLEWSKI, 2012).

Nos processos anóxicos de dessulfurização do biogás, diferentes rotas bioquímicas desempenham um papel essencial. A redução do sulfato de maneira dissimilatória é um processo fundamental, onde bactérias redutoras de sulfato, como *Desulfovibrio spp.*, atuam na redução do íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) utilizando elétrons, resultando na produção de sulfeto ( $\text{HS}^-$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) em condições anóxicas. A equação 5 é correspondente a esse processo (SERBENT, 2012).



Em seguida, a oxidação do sulfeto em ambientes anóxicos é mediada por bactérias oxidadoras de sulfeto, catalisando a reação entre o sulfeto ( $\text{HS}^-$ ) e o oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Essa oxidação resulta na formação de enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ) e íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), conforme expresso pela equação 6 (SHRIVER, 2008).



Além disso, em condições anóxicas, algumas bactérias têm a capacidade de assimilar o enxofre, incorporando-o em compostos orgânicos durante seu processo metabólico. A reação associada a essa assimilação é representado na equação 7. Essas rotas anóxicas oferecem estratégias valiosas para a dessulfurização eficiente do biogás, destacando a diversidade de processos bioquímicos envolvidos na remoção do sulfeto de hidrogênio em ambientes carentes de oxigênio (SHRIVER, 2008).



Os processos anóxicos têm atraído atenção de pesquisadores, devido a vantagens de evitar a diluição do biogás, além de não inserir  $\text{N}_2$  no meio gasoso e diminuir risco de explosão pela ausência de  $\text{O}_2$  que acontecem em processos aeróbios (WATSUNTORN *et al.*, 2020). Na dessulfurização anóxica o  $\text{H}_2\text{S}$  contido no biogás utiliza o nitrato e o nitrito como aceptores de elétrons, além de ser

possível a utilização de efluentes que possuam nitrato em sua composição, o qual ocasiona uma redução de custo operacional (WATSUNTORN *et al.*, 2020).

### 3.3 Tecnologias de dessulfurização biológica

No processo biológico, existem diversos reatores a serem utilizado para remoção de H<sub>2</sub>S do biogás em condições anóxicas e com biomassa imobilizada. Estes incluem biofiltros convencionais (JABER *et al.*, 2017), biolavadores de película fixa (DE BELLO SOLCIA GUERRERO *et al.*, 2020), biorreator de membrana de fibra oca (HFMB) (DAS; NOLAN; LENS, 2022), biorreator horizontal reatores de leito fixo (DE BELLO SOLCIA GUERRERO *et al.*, 2020) , biofiltros (BF) e biofiltro percolador (BFP) (PIROLI *et al.*, 2016), sendo suas vantagens e desvantagens descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Principais vantagens e desvantagens das diferentes configurações utilizadas para redução de H<sub>2</sub>S em biogás utilizando biomassa fixa no biorreator

<b>Tecnologias</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
Biolavadores de filme fixo	Alta concentração de biomassa; Alta capacidade de eliminação de H <sub>2</sub> S; Baixa queda de pressão; Fácil controle de temperatura, pH e nutrientes; Estabilidade operacional.	Projeto relativamente complexo; Operação e manutenção relativamente complexas; Produção de um fluxo de resíduos; Sem recuperação de enxofre.

Biorreator de membrana fibra oca	<p>Alta área de superfície específico;</p> <p>Baixa probabilidade de entupimento no gás;</p> <p>Alta capacidade de eliminação de H<sub>2</sub>S;</p> <p>Fácil controle de temperatura, pH e nutrientes.</p>	<p>A operação prolongada pode levar ao entupimento na fase líquida;</p> <p>Projeto escalonado complexo;</p> <p>Produção de um fluxo de resíduos.</p>
Reatores horizontais leito fixo	<p>Alta concentração de biomassa;</p> <p>Fácil controle de temperatura, pH e nutrientes;</p> <p>Estabilidade operacional;</p> <p>Durabilidade dos materiais de embalagem.</p>	<p>Alta queda de pressão</p> <p>Sem produção de enxofre</p>
Biofiltro (BF)	<p>Design simples;</p> <p>Fácil operação e manutenção;</p> <p>Baixo custo de operação e capital;</p> <p>Alta capacidade de eliminação de H<sub>2</sub>S;</p> <p>Baixo consumo de água;</p> <p>Sem geração de fluxos de resíduos.</p>	<p>Útil apenas para baixas cargas de entrada;</p> <p>Compactação do material embalagem;</p> <p>Risco de entupimento (acumulação de biomassa e S<sup>0</sup>)</p> <p>Dificuldade de controle de temperatura, pH e nutrientes</p> <p>Sem recuperação de enxofre</p>
Biofiltro Percolador (BFP).	<p>Design simples e compacto;</p> <p>Alta concentração de biomassa;</p> <p>Alta capacidade de eliminação de H<sub>2</sub>S, geralmente acima de 99%;</p> <p>Baixa queda de pressão e consumo de energia, como a lavagem com soluções químicas;</p> <p>Fácil controle de temperatura, pH e nutrientes;</p> <p>Durabilidade do material empacotado.</p> <p>Menor geração de resíduos em relação a processos químicos.</p>	<p>Risco de entupimento (acúmulo de biomassa e S);</p> <p>Produção de um fluxo de resíduos.</p>

---

Baixo custo de operação e manutenção;  
Adequado para aplicações de baixo a médio fluxo de  
biogás.

---

Fonte: Adaptado de ALMENGO, 2023

Dentre estas tecnologias de dessulfurização biológica, os biofiltros tem demonstrado diversos benefícios quando comparado aos outros sistemas (CANO *et al.*, 2021; NAGENDRANATHA REDDY; BAE; MIN, 2019), por exemplo a alta capacidades de eliminação (CE), a relação custo-benefício, menor geração de resíduos em relação a processos químicos, fácil de operacionalizar (ALMENGLO *et al.*, 2023). O processo de biofiltro é dividido em três configurações: biofiltros (BF), biolavadores e biofiltros percoladores (BFP)

Os biolavadores são sistemas que combinam a lavagem úmida (contato do gás com um líquido) com a atividade microbiana para remover os poluentes gasosos. Água ou uma solução alcalina é utilizada para lavar os poluentes gasosos e, em seguida, microrganismos no líquido tratam os contaminantes (MARTINZ, 2018). O meio de suporte pode ser similar ao dos biofiltros, como cascas de madeira ou outros materiais inorgânicos. E são frequentemente utilizados para tratar poluentes gasosos solúveis em água, como ácidos e bases, além de alguns compostos orgânicos voláteis (ALMENGLO *et al.*, 2023).

Os BF são sistemas que utilizam microrganismos para degradar os poluentes gasosos. Os contaminantes passam por um leito filtrante onde os microrganismos aderidos degradam os poluentes. O leito filtrante é geralmente composto por material inerte, como cascas de madeira, composto orgânico, entre outros. São frequentemente utilizados para tratar uma ampla gama de poluentes gasosos, incluindo compostos orgânicos voláteis, e até mesmo alguns compostos inorgânicos (CANO *et al.*, 2021).

Os biofiltros são principalmente responsáveis pela atividade microbiana em um leito filtrante, enquanto os biolavadores priorizam a lavagem úmida para remover poluentes gasosos. Os BFP combinam elementos de ambos, buscando otimizar a eficiência do tratamento. Além disso, os biofiltros (BF) e os biofiltros com lavagem úmida (BFP) têm sido amplamente utilizados devido à sua capacidade de remover H<sub>2</sub>S em concentrações de até 20.000 ppmv em escalas industriais, apresentando alta eficiência de remoção (ER) (PIROLI *et al.*, 2016).

Os BFP utilizam um leito filtrante para promover a atividade microbiana, mas também incorporam um sistema de lavagem úmida para remover os produtos da degradação dos poluentes (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020). O meio de suporte utilizado geralmente é mais eficiente na retenção de umidade do que o utilizado em biofiltros convencionais. Esses sistemas são eficazes no tratamento de poluentes gasosos que são mais solúveis em água, e a combinação do leito filtrante com a lavagem úmida melhora a eficiência do processo (ALMENGLO *et al.*, 2023).

### 3.3.1 Biofiltro percolador (BFP)

A dessulfurização biológica, como o biofiltro percolador, é um método eficiente e sustentável para remover o H<sub>2</sub>S presente no biogás (MONTEBELLO *et al.*, 2013). O BFP é um sistema no qual um meio filtrante é usado como suporte para a formação de biofilmes densos de microrganismos, que são responsáveis pela oxidação biológica do H<sub>2</sub>S, principalmente pela BOE (ALMENGLO *et al.*, 2023).

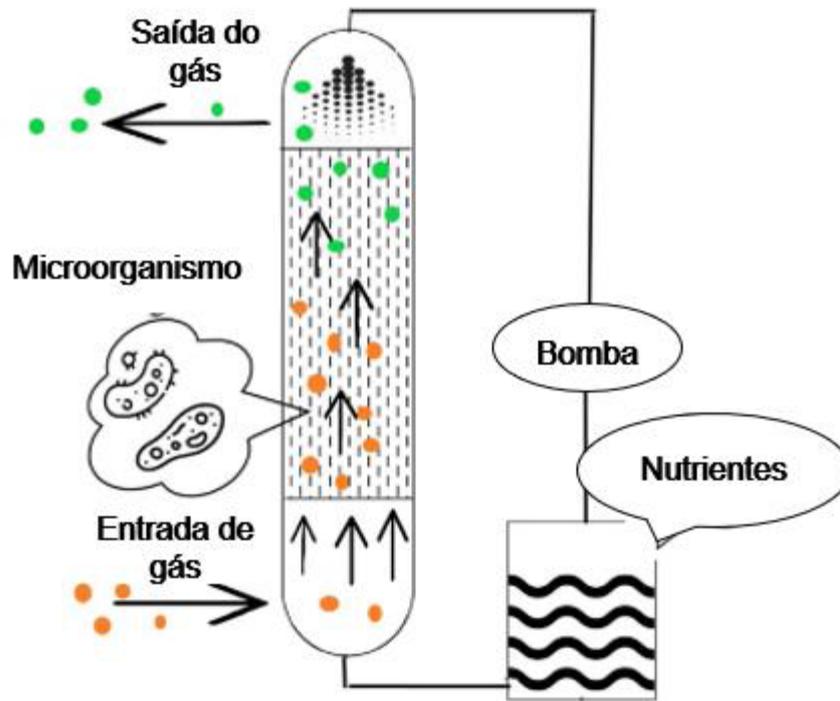
O BFP composto por um leito fixo como material suporte possuindo a intenção de ser o meio filtrante, como polipropileno (PP), cascas de coco, argila expandida ou esponja de poliuretano (BECKER *et al.*, 2022). O biogás contendo H<sub>2</sub>S é injetado no sistema, e microrganismos aderem à superfície do material filtrante. À medida que o biogás passa pelo leito, o H<sub>2</sub>S é oxidado pelos microrganismos, convertendo-o em enxofre elementar ou ácido sulfúrico (KHOSHNEVISAN *et al.*,

2017). O ar ou um meio oxidante (como nitrato) é introduzido para fornecer os nutrientes aos microrganismos, permitindo a oxidação completa do H<sub>2</sub>S (JIA *et al.*, 2022).

O processo de dessulfurização do H<sub>2</sub>S presente no biogás é absorvido no filme líquido presente no material suporte, onde os microrganismos aderidos realizam a oxidação biológica (MONTEBELLO *et al.*, 2010). Durante esse processo, os microrganismos utilizam o H<sub>2</sub>S como fonte de energia, liberando enxofre elementar ou ácido sulfúrico como subprodutos. O enxofre elementar pode se acumular no material filtrante e requer remoção periódica (ALMENGLO *et al.*, 2023).

O sistema BFP poderá ser utilizado no formato corrente ou contracorrente (DUPNOCK; DESHUSSES, 2020). A configuração mais utilizada é contracorrente devido a favorecer o aumento de eficiência de transferência de massa do H<sub>2</sub>S para a solução (ZHUO *et al.*, 2019). O mecanismo de funcionamento em contracorrente ocorre com o fluxo de gás passando no material empacotado, ocorrendo a transferência de massa promovendo o contato entre a fase líquida e gasosa (Figura 1). (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020).

Figura 1. Sistema BFP- Fluxo da solução nutritiva



Fonte: Adaptado de HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, (2020). Legenda: Laranja= Biogás bruto; Verde= Biogás dessulfurizado.

O desempenho do biofiltro percolador depende de fatores como o pH, a temperatura, a umidade e a concentração de  $H_2S$  no biogás. É essencial manter essas condições dentro de limites adequados para garantir a atividade e a viabilidade dos microrganismos (DUPNOCK; DESHUSSES, 2020). Além disso, o biofiltro requer monitoramento regular e manutenção, como a reposição do meio filtrante e a limpeza do sistema, ocorrendo uma eficiência de remoção (ER) do BFP de  $H_2S$  superior a 95% (JIA *et al.*, 2022). A ER poderá ser afetada diretamente quando modificado bruscamente o pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), velocidade da aspersão da solução nutritiva, tempo de retenção de leito vazio (TDLV), concentração de  $H_2S$  na entrada, material suporte (PIROLI *et al.*, 2016).

### 3.3.1.1 Material suporte utilizados para BFP

O material suporte é uma das principais variáveis para a construção do BFP, devido estar inteiramente ligado com o crescimento microbiano e influenciar mutuamente a dessulfurização do

H<sub>2</sub>S (ALMENGLO *et al.*, 2023a). Este fator ocorre devido aos microrganismos se aderirem e se desenvolverem no meio suporte, promovendo um ambiente propício para o crescimento das bactérias e a formação de um biofilme (JIA *et al.*, 2022). O meio suporte está dividido em três características de matérias, sendo: inorgânico, orgânico e sintético (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020).

Os materiais orgânicos (lasca de madeira e compostos) possuem diversas vantagens como: baixo custo, alta porosidade, as vezes não necessitam adição de bactérias oxidadoras de enxofre (BOE) e possui maior capacidade de retenção de água comparado ao inorgânico e sintético. As desvantagens deste material são sua baixa durabilidade e operação de curto prazo (JIA *et al.*, 2022).

Os materiais inorgânicos possuem como vantagem baixo custo e alta porosidade, por exemplo, rochas naturais porosas, como pedras calcárias ou rochas vulcânicas. Essas rochas possuem uma porosidade que permite o desenvolvimento de biofilmes e também podem fornecer locais com pH neutro ou alcalino, que são adequados para muitas bactérias oxidadoras de enxofre. Outro material muito usado é cerâmico normal ou a porosa, em diferentes formatos como, como anéis cerâmicos, esferas ou argilas expandidas. Esses materiais têm uma estrutura porosa que permite o crescimento bacteriano e também fornecem uma área de superfície maior para a adesão das bactérias. Entretanto, possui como desvantagens curto prazo em operação, baixa densidade e durabilidade (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020).

O material sintético possui como principal vantagem poder ser projetados com uma estrutura específica, fornecendo maior área de superfície e fluxo de ar adequado para o crescimento das bactérias (biofilme), por exemplo o Bioball® (BECKER *et al.*, 2022; PIROLI *et al.*, 2016). Este material suporta condições operacionais de longo tempo de utilização, altas concentrações de H<sub>2</sub>S iniciais, alta capacidade de transferência de massa na condição de queda de pressão, possui uma área superficial estável, alta durabilidade do material, fácil drenagem e regeneração de biofilme se necessário (NAGENDRANATHA REDDY; BAE; MIN, 2019a).

Por estes motivos demonstra a importância da escolha do material de suporte, pois afetará diretamente o tipo de bactéria oxidadora de enxofre, condições de cultivo, pH, temperatura, e tamanho do sistema de biofiltração do sistema (ALMENGLO *et al.*, 2023).

### 3.3.1.2 Solução nutritiva para recirculação no BFP

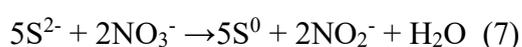
A solução nutritiva em um BFP desempenha um papel crucial no fornecimento de nutrientes necessários para o crescimento e atividade das bactérias responsáveis pela remoção de contaminantes indesejáveis do gás de entrada (FORTUNY *et al.*, 2011). O controle adequado da composição da solução nutritiva é necessário para garantir um ambiente propício para as bactérias e manter a eficiência do processo (CANO *et al.*, 2019).

A solução nutritiva é composta por uma combinação de água e nutrientes específicos, como sais minerais e fontes de carbono, que são necessários para o crescimento e atividade metabólica das bactérias presentes no BFP (KHOSHNEVISAN *et al.*, 2017).

A composição exata da solução nutritiva pode variar, dependendo das espécies bacterianas predominantes e das características do contaminante a ser removido. Por exemplo as BOE, que são classificadas como quimioautotróficas, o que significa que podem usar fontes inorgânicas de energia e carbono para seu metabolismo (JIA *et al.*, 2022). Para oxidar o enxofre, essas bactérias utilizam um aceptor de elétrons para transferir esse composto químico. O oxigênio ( $O_2$ ) é um dos aceptores de elétrons mais comuns nas bactérias oxidadoras de enxofre. Essas bactérias têm a capacidade de usar o oxigênio molecular como o aceptor final de elétrons, convertendo o  $H_2S$  em sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) ou o  $S^0$  em sulfato (BECKER *et al.*, 2022).

As BOE podem utilizar diferentes aceptores de elétrons que podem variar de acordo com a espécie e as condições ambientais como o óxido de ferro ( $Fe^{3+}$ ) e o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) em processos de quimiossíntese (ALMENGLO *et al.*, 2023).

Outra solução possível de ser utilizada é o efluente de tratamento de microcultura, o qual possui em sua composição o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o qual as BOE utilizaram como acceptor de elétrons em vez do oxigênio (CANDIDO, 2022). Esse processo é conhecido como desnitrificação do enxofre. A relação molar entre os íons sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) e os íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) fornece uma indicação da quantidade necessária de nitrato para a oxidação completa do sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) em um BPF. Na equação química balanceada para a reação de oxidação do  $\text{H}_2\text{S}$  usando nitrato, a relação molar entre sulfeto e nitrato é representada pelo coeficiente estequiométrico associado a cada íon, a reação é demonstrada na equação 7 (WANG *et al.*, 2023).



A relação molar, conforme indicado pelos coeficientes estequiométricos, é de 5:2 para o sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) em relação ao nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Portanto, para cada cinco mols de sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ), são necessários dois mols de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) para realizar a oxidação completa do  $\text{H}_2\text{S}$ . Essa relação molar de 5:2 é crucial ao projetar e operar um BPF, garantindo que haja uma quantidade adequada de nitrato disponível para promover a eficiente oxidação do sulfeto de hidrogênio e, conseqüentemente, a remoção eficaz de compostos de enxofre.

O controle adequado da concentração e dosagens dos nutrientes na solução nutritiva é crucial para garantir um ambiente propício ao crescimento das bactérias e, assim, manter a eficiência do BFP (WATSUNTORN *et al.*, 2020). É necessário monitorar regularmente a composição da solução nutritiva para manter as dosagens de acordo com as necessidades operacionais, garantindo assim um suprimento adequado de nutrientes às bactérias (ALMENGLO *et al.*, 2023).

Além disso, é importante evitar a acumulação excessiva de nutrientes no reator, pois isso pode levar ao crescimento descontrolado de microrganismos indesejáveis e problemas operacionais (KHOSHNEVISAN *et al.*, 2017). O monitoramento cuidadoso e o controle adequado da solução nutritiva são essenciais para garantir o bom desempenho e a longevidade do reator BFP.

### **3.4 Regulamentação do biogás e biometano no Brasil**

No Brasil a regulamentações específicas para a utilização do biogás e biometano, descritas pela Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis (ANP), 2022 o qual dispõe de resoluções para regulamentar qualidade, segurança, monitoramento de emissão do efeito estufa, injeção de biogás na rede de distribuição de gás natural.

1. Norma ABNT NBR ISO 14064: Esta norma especifica os princípios e requisitos para quantificação, monitoramento e relato de emissões de gases de efeito estufa, incluindo o biogás. Ela também fornece orientações para a validação e verificação para utilização do biogás.
2. Norma ABNT NBR 15358: Esta norma estabelece os requisitos para a qualidade do biogás que será injetado na rede de distribuição de gás natural ou utilizado como combustível. Ela aborda as especificações técnicas para parâmetros como teor de metano, teor de impurezas e teor de gases de efeito estufa.
3. Portaria ANP nº 170/2002: Esta portaria estabelece os requisitos para a injeção de biogás na rede de distribuição de gás natural. Ela aborda aspectos como qualidade do biogás, medição, manutenção e segurança operacional.
4. A resolução ANP 886/2022 descreve a especificação e as regras para aprovação do controle da qualidade do biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto. Além das características para uso veicular e às instalações residenciais e comerciais a ser comercializado em todo o território nacional.
5. A Resolução ANP Nº 906/2022 descreve para as especificações do biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais. Também das características para uso veicular e às instalações residenciais e comerciais a ser comercializado em todo o território nacional.

Essas são apenas algumas das normas que podem se aplicar à utilização do biogás no Brasil. Entretanto, é importante considerar as regulamentações locais e as exigências das autoridades competentes em cada município ou estado.

Neste estudo, serão utilizados para a DA resíduos da suinocultura com intuito da produção de biogás/ biometano. A Resolução ANP N° 906/2022 descrever que o biogás para ser considerado biometano é necessário uma concentração superior a 90%, além das concentrações de H<sub>2</sub>S inferiores a 10 mg/m<sup>3</sup> de modo garantir a segurança e a integridade dos equipamentos (ALMENGLO *et al.*, 2023).

#### 4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMENGLO, F.; GONZÁLEZ-CORTÉS, J. J.; RAMÍREZ, M.; CANTERO, D. Recent advances in biological technologies for anoxic biogas desulfurization. **Chemosphere**, [S. l.], v. 321, 2023. a. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138084.

ALMENGLO, F.; GONZÁLEZ-CORTÉS, J. J.; RAMÍREZ, M.; CANTERO, D. Recent advances in biological technologies for anoxic biogas desulfurization. **Chemosphere**, [S. l.], v. 321, 2023. b. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138084.

ALMENGLO, Fernando; BEZERRA, Tercia; LAFUENTE, Javier; GABRIEL, David; RAMÍREZ, Martín; CANTERO, Domingo. Effect of gas-liquid flow pattern and microbial diversity analysis of a pilot-scale biotrickling filter for anoxic biogas desulfurization. **Chemosphere**, [S. l.], v. 157, p. 215–223, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.05.016.

ARCHANA, K.; VISCKRAM, A. S.; SENTHIL KUMAR, P.; MANIKANDAN, S.; SARAVANAN, A.; NATRAYAN, L. A review on recent technological breakthroughs in anaerobic digestion of organic biowaste for biogas generation: Challenges towards sustainable development goals. **Fuel**, [S. l.], v. 358, n. PB, p. 130298, 2024. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130298. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130298>.

ARIMAN, Sema; KOYUNCU, Serdar. Removal of hydrogen sulfide in biogas from wastewater treatment sludge by real-scale biotrickling filtration desulfurization process. **Water Practice and Technology**, [S. l.], v. 17, n. 7, p. 1406–1420, 2022. DOI: 10.2166/wpt.2022.072.

BALAKRISHNAN, Deepanraj. Exploring the potential of sugarcane vinasse for biogas and biofertilizer Production: A catalyst for advancing the bioeconomy. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [S. l.], v. 61, n. December 2023, p. 103474, 2024. DOI: 10.1016/j.seta.2023.103474. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103474>.

BECKER, C. M.; MARDER, M.; JUNGES, E.; KONRAD, O. Technologies □ or biogas desul □

urization - An overview of recent studies. *[S. l.]*, v. 159, n. January, 2022.

BU, Hao *et al.* Evaluation of continuous and intermittent trickling strategies for the removal of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. **Chemosphere**, *[S. l.]*, v. 291, n. P1, p. 132723, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132723. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132723>.

CÂNDIDO, Daniela *et al.* Integration of swine manure anaerobic digestion and digestate nutrients removal/recovery under a circular economy concept. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 301, n. May 2021, 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113825.

CANO, Patricio I.; ALMENGLO, Fernando; RAMÍREZ, Martín; CANTERO, Domingo. **Integration of a nitrification bioreactor and an anoxic biotrickling filter for simultaneous ammonium-rich water treatment and biogas desulfurization**. **Chemosphere**, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131358.

CANO, Patricio I.; BRITO, Javier; ALMENGLO, Fernando; RAMÍREZ, Martín; GÓMEZ, Jose M.; CANTERO, Domingo. Influence of trickling liquid velocity, low molar ratio of nitrogen/sulfur and gas-liquid flow pattern in anoxic biotrickling filters for biogas desulfurization. **Biochemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 148, p. 205–213, 2019. DOI: 10.1016/j.bej.2019.05.008.

CHENG, Shikun; LOHANI, Sunil Prasad; RAJBHANDARI, Utsav Shree; SHRESTHA, Poushan; SHREES, Sophie; BHANDARI, Ramchandra; JEULAND, Marc. Sustainability of large-scale commercial biogas plants in Nepal. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 434, n. September 2023, p. 139777, 2024. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.139777. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139777>.

DAS, Jewel; NOLAN, Stephen; LENS, Piet N. L. Simultaneous removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> from raw biogas in hollow fibre membrane bioreactors. **Environmental Technology and Innovation**, *[S. l.]*, v. 28, p. 102777, 2022. DOI: 10.1016/j.eti.2022.102777. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102777>.

DAS, Jewel; RAVISHANKAR, Harish; LENS, Piet N. L. Biological biogas purification: Recent developments, challenges and future prospects. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 304, n. November 2021, p. 114198, 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114198. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114198>.

DE BELLO SOLCIA GUERRERO, Renata; DINIZ DOS SANTOS, Carla Eloísa; AMÉRICO SOARES, Laís; ZAIAT, Marcelo. Comparison between two different fixed-bed reactor configurations for nitrogen removal coupled to biogas biodesulfurization. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 162, n. June, 2020. DOI: 10.1016/j.bej.2020.107716.

DE RINK, Rieks *et al.* Increasing the Selectivity for Sulfur Formation in Biological Gas Desulfurization. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 53, n. 8, p. 4519–4527, 2019. DOI: 10.1021/acs.est.8b06749.

DUPNOCK, Trisha L.; DESHUSSES, Marc A. Chemosphere 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. [S. l.], v. 256, 2020. a.

DUPNOCK, Trisha L.; DESHUSSES, Marc A. 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**, [S. l.], v. 256, p. 127078, 2020. b. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127078. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127078>.

DUPNOCK, Trisha L.; DESHUSSES, Marc A. 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**, [S. l.], v. 256, 2020. c. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127078.

FERRARESI DE ARAUJO, Geraldo Jose; BORGES DE OLIVEIRA, Sonia Valle Walter. **Economic, Energetic and Environmental Analysis of the Utilization of Swine Manure in Brazil:**

**Opportunities and Challenges. SSRN Electronic Journal**, 2022. DOI: 10.2139/ssrn.4185655.

FORTUNY, Marc; BAEZA, Juan A.; GAMISANS, Xavier; CASAS, Carles; LAFUENTE, Javier; DESHUSSES, Marc A.; GABRIEL, David. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. **Chemosphere**, [S. l.], v. 71, n. 1, p. 10–17, 2008. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.10.072.

FORTUNY, Marc; GAMISANS, Xavier; DESHUSSES, Marc A.; LAFUENTE, Javier; CASAS, Carles; GABRIEL, David. Operational aspects of the desulfurization process of energy gases mimics in biotrickling filters. **Water Research**, [S. l.], v. 45, n. 17, p. 5665–5674, 2011. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.029.

GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, María E.; PÉREZ-FABIEL, Sergio; WONG-VILLARREAL, Arnoldo; BELLO-MENDOZA, Ricardo; YÃNEZ-OCAMPO, Gustavo. Residuos agroindustriales con potencial para la producción de metano mediante la digestión anaerobia. **Revista Argentina de Microbiología**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 229–235, 2015. DOI: 10.1016/j.ram.2015.05.003.

HOLLAS, Camila Ester *et al.* Life cycle assessment of waste management from the Brazilian pig chain residues in two perspectives: Electricity and biomethane production. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 354, n. August 2021, p. 131654, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131654. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131654>.

HUYNH NHUT, Hao; LE THI THANH, Van; TRAN LE, Luu. **Removal of H<sub>2</sub>S in biogas using biotrickling filter: Recent development. Process Safety and Environmental Protection**, 2020. DOI: 10.1016/j.psep.2020.07.011.

JABER, Mouna Ben; COUVERT, Annabelle; AMRANE, Abdeltif; LE CLOIREC, Pierre; DUMONT, Eric. Hydrogen sulfide removal from a biogas mimic by biofiltration under anoxic conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 5, n. 6, p. 5617–5623, 2017. DOI: 10.1016/j.jece.2017.10.029.

JIA, Tipei; ZHANG, Liang; ZHAO, Qi; PENG, Yongzhen. The effect of biofilm growth on the sulfur oxidation pathway and the synergy of microorganisms in desulfurization reactors under different pH conditions. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 432, n. 100, 2022. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128638.

JIANG, Xia; WU, Jianping; JIN, Ziheng; YANG, Senlin; SHEN, Liang. Enhancing the removal of H<sub>2</sub>S from biogas through refluxing of outlet gas in biological bubble-column. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 299, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122621.

KAN, Kar Weng; CHAN, Yi Jing; TIONG, Timm Joyce; LIM, Jun Wei. Maximizing biogas yield from palm oil mill effluent (POME) through advanced simulation and optimisation techniques on an industrial scale. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 285, n. December 2023, p. 119644, 2024. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119644. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119644>.

KHAN, Arshad Ahmad; KHAN, Sufyan Ullah; KIPPERBERG, Gorm; JAVED, Tehseen; ALI, Muhammad Abu Sufyan; ULLAH, Rahman; LUO, Jianchao. Unlocking biogas potential: Spatial analysis, economic viability, and climate resilience in southern regions of Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 911, n. September 2023, p. 168810, 2024. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168810. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168810>.

KHOSHNEVISAN, Benyamin; TSAPEKOS, Panagiotis; ALFARO, Natalia; DÍAZ, Israel; FDZ-POLANCO, María; RAFIEE, Shahin; ANGELIDAKI, Irini. A review on prospects and challenges of biological H<sub>2</sub>S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization. **Biofuel Research Journal**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 741–750, 2017. DOI: 10.18331/BRJ2017.4.4.6.

LUO, Erga; YAN, Ru; HE, Yaping; HAN, Zhen; FENG, Yiyu; QIAN, Wenrong; LI, Jinkai. Does biogas industrial policy promote the industrial transformation? **Resources Policy**, [S. l.], v. 88, n. December 2023, p. 104502, 2024. DOI: 10.1016/j.resourpol.2023.104502. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2023.104502>.

MANJUNATH, N. T.; MEHROTRA, Indu; MATHUR, R. P. Treatment of wastewater from slaughterhouse by DAF-UASB system. **Water Research**, [S. l.], v. 34, n. 6, p. 1930–1936, 2000. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00337-1.

MARTÍN-HERNÁNDEZ, Edgar; GUERRAS, Lidia S.; MARTÍN, Mariano. Optimal technology selection for the biogas upgrading to biomethane. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 267, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122032.

MONTEBELLO, Andrea M.; BAEZA, Mireia; LAFUENTE, Javier; GABRIEL, David. Monitoring and performance of a desulphurizing biotrickling filter with an integrated continuous gas/liquid flow analyser. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 165, n. 2, p. 500–507, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2010.09.053.

MONTEBELLO, Andrea M.; BEZERRA, Tercia; ROVIRA, Roger; RAGO, Laura; LAFUENTE, Javier; GAMISANS, Xavier; CAMPOY, Susana; BAEZA, Mireia; GABRIEL, David. Operational aspects, pH transition and microbial shifts of a H<sub>2</sub>S desulfurizing biotrickling filter with random packing material. **Chemosphere**, [S. l.], v. 93, n. 11, p. 2675–2682, 2013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.052.

NAGENDRANATHA REDDY, C.; BAE, Sungwoo; MIN, Booki. Biological removal of H<sub>2</sub>S gas in a semi-pilot scale biotrickling filter: Optimization of various parameters for efficient removal at high loading rates and low pH conditions. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 285, n. April, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121328.

ÖZEN DAŞ, İdil Tahmina; ÖZMIHÇI, Serpil; BÜYÜKKAMACI, Nurdan. Environmental impact analysis of different wastes to biohydrogen, biogas and biohythane processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 56, n. December 2023, p. 1446–1463, 2024. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.12.184.

PARZENTNA-GABOR, Anita; KASPERCZYK, Damian; BARBUSIŃSKI, Krzysztof; RENE, Eldon R.; URBANIEC, Krzysztof. Odor and volatile organic compounds biotreatment using compact trickle bed bioreactors (CTBB) in a wastewater treatment plant. **Bioresource Technology**, [S. l.], p. 128876, 2023. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.128876.

PIROLLI, Mateus; DA SILVA, Márcio Luís Busi; MEZZARI, Melissa Paola; MICHELON, William; PRANDINI, Jean Michel; MOREIRA SOARES, Hugo. Methane production from a field-scale biofilter designed for desulfurization of biogas stream. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 177, p. 161–168, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.04.013.

POSER, Morgane; SILVA, Luis Rodolfo Duarte E.; PEU, Pascal; DUMONT, Éric; COUVERT, Annabelle. A Two-Stage Biogas Desulfurization Process Using Cellular Concrete Filtration and an Anoxic Biotrickling Filter. **Energies**, 2022. DOI: 10.3390/en15103762.

PROMNUAN, Kanathip; O-THONG, Sompong. Efficiency Evaluation of Biofilter for Hydrogen Sulfide Removal from Palm Oil Mill Biogas. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 138, p. 564–568, 2017. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.10.160.

RYBARCZYK, Piotr; SZULCZYŃSKI, Bartosz; GĘBICKI, Jacek; HUPKA, Jan. Treatment of malodorous air in biotrickling filters: A review. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 141, p. 146–162, 2019. DOI: 10.1016/j.bej.2018.10.014.

SHABIR, Sumera; ILYAS, Noshin; SAEED, Maimona; BIBI, Fatima; SAYYED, R. Z.; ALMALKI, Waleed Hassan. Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants. **Environmental Research**, [S. l.], v. 216, 2023. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114399.

VALLE, Antonio; FERNÁNDEZ, Maikel; RAMÍREZ, Martín; ROVIRA, Roger; GABRIEL, David; CANTERO, Domingo. A comparative study of eubacterial communities by PCR-DGGE fingerprints in anoxic and aerobic biotrickling filters used for biogas desulfurization. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [S. l.], v. 41, n. 8, p. 1165–1175, 2018. DOI: 10.1007/S00449-018-1945-9.

WANG, Tong; LI, Xiang; WANG, Han; XUE, Gang; ZHOU, Mingda; RAN, Xiaochuan; WANG, Yayi. Sulfur autotrophic denitrification as an efficient nitrogen removals method for wastewater treatment towards lower organic requirement: A review. **Water Research**, [S. l.], v. 245, n. August, 2023. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120569.

WATSUNTORN, Wannapawn; KHANONGNUCH, Ramita; CHULALAKSANANUKUL, Warawut; RENE, Eldon R.; LENS, Piet N. L. Resilient performance of an anoxic biotrickling filter for hydrogen sulphide removal from a biogas mimic : Steady , transient state and neural network evaluation. [S. l.], v. 249, 2020.

WU, Jianping; JIANG, Xia; JIN, Ziheng; YANG, Senlin; ZHANG, Jin. The performance and microbial community in a slightly alkaline biotrickling filter for the removal of high concentration H<sub>2</sub>S from biogas. **Chemosphere**, [S. l.], v. 249, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126127.

WU, Pengjie *et al.* Feeding strategy determine flexible biogas via shaping microbial abundance and interaction in anaerobic digestion. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 180, n. December 2023, p. 107030, 2024. DOI: 10.1016/j.biombioe.2023.107030. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.107030>.

ZAREI, Mohsen; BAYATI, Mohammad Reza; EBRAHIMI-NIK, Mohammadali; ROHANI, Abbas; HEJAZI, Bijan. Modelling the removal efficiency of hydrogen sulfide from biogas in a biofilter using multiple linear regression and support vector machines. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 404, 2023. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2023.136965.

ZHANG, Jingmiao; WU, Shuai; XIA, Ao; FENG, Dong; HUANG, Yun; ZHU, Xianqing; ZHU, Xun; LIAO, Qiang. **Effects of oxytetracycline on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion for biogas production from swine manure.** **Fuel**, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128054.

ZHANG, Yuyao; OSHITA, Kazuyuki; KUSAKABE, Taketoshi; TAKAOKA, Masaki; KAWASAKI, Yu; MINAMI, Daisuke; TANAKA, Toshihiro. Simultaneous removal of siloxanes and

H<sub>2</sub>S from biogas using an aerobic biotrickling filter. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 391, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122187.

ZHUO, Yang; HAN, Yun; QU, Qiliang; LI, Jie; ZHONG, Chen; PENG, Dangcong. Characteristics of low H<sub>2</sub>S concentration biogas desulfurization using a biotrickling filter: Performance and modeling analysis. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 280, p. 143–150, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.02.007.

## **5 Artigo 1. Remoção de sulfeto de hidrogênio em biogás utilizando um biofiltro percolador em escala real avaliando-se tempo de aspersão e fonte de nitrato**

### **5.1 Introdução**

O biogás se tornou uma fonte alternativa de energia, por ser sustentável e rentável (NHUT, 2020). No Brasil, observa-se um aumento no número de instalações de sistemas de produção de biogás, em 2010 o país possuía 33 plantas de biogás e no ano de 2023, o número aumentou para 883 plantas e destas 347 estão localizadas na região Sul (CIBiogás, 2023).

A produção de biogás na região Sul do Brasil é estimulada pela indústria de proteína animal, principalmente da carne suína, com uma produção de 4,9 milhões de toneladas em 2023 no Brasil, tornando o país o quarto maior produtor mundial de carne suína (EMBRAPA,2023). Constituindo 28% da produção total de biogás na região Sul, essa parcela representa a segunda maior contribuição, ficando atrás apenas da bovinocultura, que lidera com uma participação de 53% (Cibiogás,2023). Em razão disso, há a geração de resíduos do processo, tornando imprescindível a implementação de tratamento adequado (BECKER *et al.*, 2022). O tratamento de águas residuais da suinocultura pode ser realizado através da digestão anaeróbia (DA), a qual possibilita gerar energia e, ao mesmo tempo, reduzir a poluição do ar e da água (HOLLAS *et al.*,2022).

Dependendo do substrato orgânico utilizado na DA ocorre a variação da concentração dos componentes do biogás (OMAR *et al.*, 2019). A composição principal do biogás é o metano (CH<sub>4</sub>) (40-75%), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (25-60%) e aproximadamente 0,1-2% de outros componentes. Dentre estes componentes, encontra-se a amônia e o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) (RYBARCZYK, 2019). A concentração de H<sub>2</sub>S proveniente de águas residuárias de suínos variam de 0,1 - 0,5% o qual corresponde a 1.000-5.000 ppm<sub>v</sub> (HOLLAS *et al.*,2022) e é produzido no

processo de digestão anaeróbia pela degradação de compostos orgânicos e redução das espécies inorgânicas ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) presentes nos substratos (GUIMIRE *et al.*, 2021).

De acordo com a resolução da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 906/2022, o limite da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  para utilização como fonte combustível deve ser inferior a  $10 \text{ mg m}^{-3}$  e a concentração máxima de enxofre total de  $70 \text{ mg m}^{-3}$  para biometano. A concentração superior a este limite será responsável pelo aumento dos custos operacionais, como corrosão em compressores, motores e tanques de armazenamento, além de ser maléfico para saúde humana (ARIMAN; KOYUNCU, 2022).

Atualmente, existem tecnologias para a dessulfurização do biogás, sendo estes classificados como físico (adsorção, absorção), químicos (adição de compostos de ferro ou óxido de ferro no substrato) e/ou biológicos (biodessulfurização) (ALMENGLO *et al.*, 2016; DAS; RAVISHANKAR; LENS, 2022; DUPNOCK *et al.*, 2000). A tecnologia de biodessulfurização tem vantagens quando comparadas aos outros métodos, como: baixo custo de implementação, manutenção (ALMENGLO *et al.*, 2023) e alta eficiência (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020).

O biofiltro percolador (BFP) é um dos exemplos do processo de biodessulfurização nesta tecnologia o biogás bruto entra no sistema em forma ascendente e em contracorrente a solução nutritiva é adicionada (JIA *et al.*, 2022), sucedendo a transferência de massa promovida do contato entre a fase líquida e gasosa, o qual as bactérias oxidadoras de enxofre (BOE) ficam aderidas no meio suporte, conseqüentemente as reações acontecem no biofilme aderido ao meio suporte, dentro do BFP (DUPNOCK; DESHUSSES, 2020). A solução nutritiva é composta por nitrato, que é utilizado como acceptor de elétrons proveniente do  $\text{H}_2\text{S}$  (BECKER, 2022) e para o desenvolvimento das BOE. A solução nutritiva poderá ser obtida pelo tratamento de águas residuais da suinocultura após o processo aeróbio de nitrificação (CÂNDIDO *et al.*, 2022), proporcionando uma redução de custo operacional (CANO *et al.*, 2021).

Outro fator para redução de custo de processo é o meio suporte dos microrganismos BOE o que influencia mutuamente a dessulfurização do H<sub>2</sub>S (ALMENGLO *et al.*, 2023). O material sintético (polipropileno), destaca-se quando comparado com o inorgânico (cerâmica porosa, borracha) e o orgânico (lasca de madeira) (HIRAI *et al.*, 2001; WU *et al.*, 2018), por possuir elevada área superficial e ser estável para fixação das BOE além de suportar condições operacionais de longo tempo de utilização, altas concentrações de H<sub>2</sub>S, alta capacidade de transferência de massa na condição de queda de pressão, fácil drenagem e regeneração de biofilme se necessário (NAGENDRANATHA REDDY; BAE; MIN, 2019).

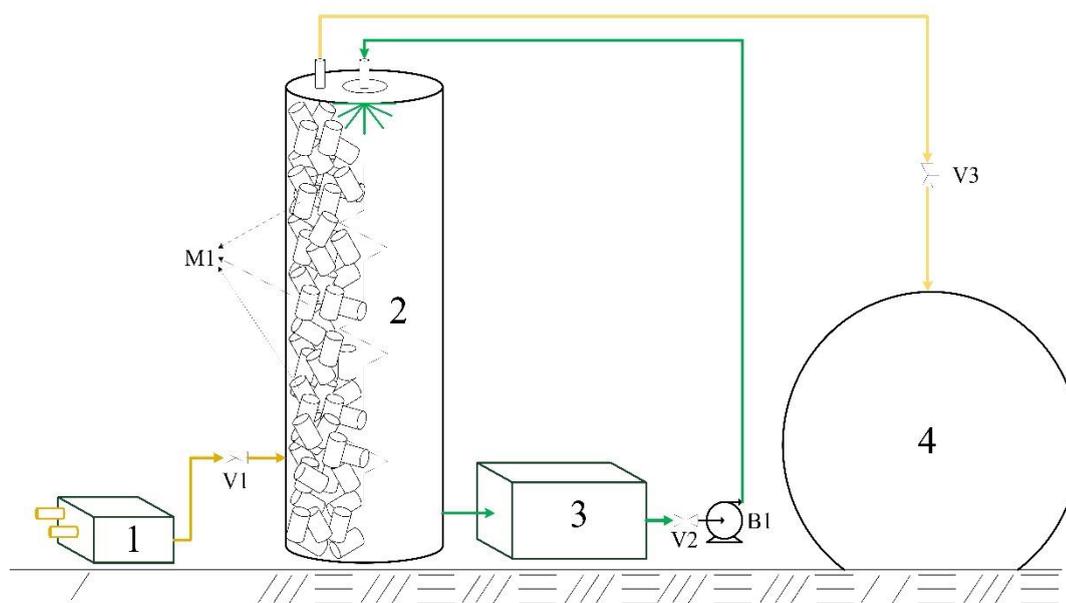
O acompanhamento dos parâmetros operacionais, como o pH, oxigênio dissolvido (OD), concentração de nitrato e alcalinidade na solução nutritiva são fatores importantes para garantir a eficiência da dessulfurização (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020). No biogás esses fatores são: concentração de H<sub>2</sub>S, eficiência de remoção (ER), tempo de permanência no leito vazio (TPLV) e capacidade de eliminação (CE) (DAS *et al.*, 2022).

Neste contexto, este estudo avaliou um sistema de biodessulfurização em escala piloto utilizando BFP aplicando diferentes soluções nutritivas (sintética e efluente residual da suinocultura) e sua modulação de aspersão (contínuo e intermitente).

## 5.2 Material e Métodos

Para o dimensionamento do sistema de dessulfurização de biogás utilizando um biofiltro percolador (BFP) em escala real foram utilizados os parâmetros estudados por Pirolli *et al.*, 2016. O reator cilíndrico vertical de polipropileno de alta densidade (5 m de altura e 0,82 m diâmetro, com volume útil 2,6 m<sup>3</sup>), fechado em ambas as extremidades e preenchido com tubos corrugados de polipropileno (PP) de diferentes tamanhos (Figura 1) foi instalado na estação de tratamento de dejetos suínos (ETDS) na Embrapa Suínos e Aves localizado em Concórdia, Estado de Santa Catarina, Brasil (27°18' S, 51°59' W) (KUNZ; MIELE; STEINMETZ, 2009).

Os tubos corrugados serviram como material de suporte para o crescimento das BOE, o qual foi testado em escala de bancada em um cilindro de 10 L. No qual foi adicionada uma massa de meio suporte equivalente ao BFP em escala real e preenchido com água, demonstrando que o volume total ocupado foi cerca de 15% do volume útil do reator. O sistema de BFP foi construído e instalado pela empresa Kemia – Tratamento de Efluentes. Figura 1. Diagrama simplificado das partes do sistema.



Legenda: 1= equalizador de pressão; V1 = válvula de entrada de biogás; 2 = biofiltro; M1 = meio suporte; 3 = reservatório de solução nutritiva; B1 = bomba 0,5 cv de circulação de solução nutritiva; V2 = válvula de solução nutritiva; 4 = reservatório de biogás dessulfurizado; V3 = válvula de saída de biogás. 2.1 Alimentação e Meio nutritivo; Linha amarela= Biogás; Linha verde= Solução nutritiva.

O BFP foi continuamente alimentado com biogás bruto em fluxo ascendente proveniente do reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) e um reator CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) localizado na ETDS. O biogás foi encaminhado para uma caixa de equalização (0,1 m<sup>3</sup>) e seguiu para o sistema de BFP através do controlador de fluxo de gás CONTECH- FT2, Contechind. O biogás dessulfurizado foi encaminhado para um reservatório de armazenamento (50 m<sup>3</sup>).

O meio nutritivo utilizado como aceptor de elétrons na etapa I e inoculação, foram coletadas na saída do reator nitrificante ( $[\text{NO}_3^-] = 378 \text{ mg}_\text{N} \text{ L}^{-1}$  e Alcalinidade=  $390 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \text{ L}^{-1}$ ) (KUNZ;

MIELE; STEINMETZ, 2009). Este efluente residual da suinocultura foi encaminhado por uma bomba (BCR-2010 2P RT-128, Brasil) para o reservatório de 480L do sistema experimental.

A solução sintética foi preparada utilizando nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) na concentração de 400  $\text{mg NaNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  (Synth) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) na concentração de 200  $\text{mg L}^{-1}$  para ajuste da alcalinidade (Química Moderna).

### **5.3 Inoculação do reator e operação do sistema**

A solução nutritiva foi armazenada em um reservatório (480L) e bombeada com auxílio de uma bomba centrífuga (BCR-2010 2P RT-128, Brasil) para extremidade superior, o qual foi aspergida no material suporte e entrando em contato em contrafluxo com o biogás, após este processo solução flui por gravidade novamente para o reservatório (Figura 1). Os microorganismos presentes no local da coleta da solução nutritiva foram analisados no estudo conduzido por Pirolli, 2016.

### **5.4 Delineamento Experimental**

O trabalho foi dividido em duas etapas, na etapa I, avaliou-se o efeito do tempo de aspersão (constante e intermitente) e a eficiência de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  (ER) utilizando como solução nutritiva o efluente residual da suinocultura a uma vazão de 2,8  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . No período experimental intermitente a recirculação foi avaliada no período de 5 minutos divididos igualmente em 8 ciclos ao dia. Na Etapa II, procedeu-se à avaliação da substituição da solução nutritiva de recirculação (efluente tratado da suinocultura para solução sintética) para remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  presente no biogás, mantendo o tempo de aspersão com melhor desempenho de acordo com os resultados da primeira etapa do trabalho. Na Tabela 1, apresenta-se a configuração experimental.

Tabela 1. Estudo do impacto da ER, sendo a solução nutritiva: efluente residual da suinocultura (I) e sintético (II); e avaliação da modulação de aspersão: constante (1) e intermitente (2).

<b>Etapas</b>	<b>Dias de operações</b>	<b>Solução nutritiva</b>	<b>Regime de aspersão</b>
I-1	0-16	I-Efluente residual da suinocultura	1-Contínuo
I-2	17-200	I- Efluente residual da suinocultura	2-Intermitente
II-2	201-300	II-Sintético	2-Intermitente

## 5.5 Método analítico

As análises realizadas no estudo, para solução nutritiva foram alcalinidade,  $\text{NO}_3^-$ , pH, OD e para o biogás. composição e vazão. As frequências das análises realizadas estão descritas no Quadro 1.

Quadro 1. Parâmetros analisados, frequência amostral e de análise com metodologia utilizada nos ensaios de leitura do biogás e solução nutritiva em escala piloto.

<b>Parâmetros analisados</b>	<b>Local</b>	<b>Frequência de coleta</b>	<b>Frequência de análise</b>	<b>Equipamentos</b>	<b>Metodologia utilizada</b>
Alcalinidade	Solução nutritiva	Segunda-feira Quinta-feira	Segunda-feira Quinta-feira	Titulador automático (848 Titrino plus, Metrohn, Herisa, Suiça	Método titulométrico (APHA, 2012)
Nitrato	Solução nutritiva	Segunda-feira Quinta-feira	Segunda-feira Quinta-feira	Analizador por injeção em fluxo (2500, Fialab Instruments, Seattle	Método adaptado de (RICE et al., 2012
Ph	Solução nutritiva		Diária	pH-mV, Hanna Instruments, Inc	
OD e Temperatura	Solução nutritiva		Diária	YSI modelo EcoSense DO 200A.	
Quantificação do Biogás	Biogás		Diária	Geotech Biogás-5000, Geotethnical Instruments Ltd, Reino Unido	

Medição da vazão	Biogás		Diária	CONTECH- FT2	
------------------	--------	--	--------	--------------	--

Fonte: Elaboração própria, 2023.

## 5.6 Cálculos de quantificação do biogás

A avaliação do BFP com intuito do acompanhamento para dessulfurização foram realizadas através da eficiência de remoção (ER), capacidade de eliminação (CE), e tempo de permanência no leito vazio (TPLV). Os parâmetros foram calculados de acordo com o Quadro 2.

Quadro 2. Parâmetros calculados utilizados nos ensaios de leitura do biogás e solução nutritiva em escala piloto.

Variável	Unidade	Equação	Parâmetros de Cálculo	Eq
Conversão de unidade de ppm <sub>v</sub> para g m <sup>-3</sup>	g m <sup>3</sup>	$C_{H_2S\ entrada} (g\ m^{-3}) = 0,049 * 0,001 * C_{H_2S\ entrada} (ppm_v)$	C <sub>H<sub>2</sub>S entrada</sub> : Concentração entrada (g m <sup>-3</sup> )	7
Eficiência de remoção (ER)	%	$ER = \frac{(C_{H_2S\ entrada} - C_{H_2S\ saída})}{C_{saída}} * 100$	C <sub>H<sub>2</sub>S entrada</sub> : Concentração entrada (g m <sup>-3</sup> ) C <sub>H<sub>2</sub>S saída</sub> : Concentração saída (g m <sup>-3</sup> )	8
Carga de Remoção (CR)	g m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>	$CR = \frac{C_{H_2S\ entrada} * Q}{V}$	C <sub>H<sub>2</sub>S entrada</sub> : Concentração entrada (g m <sup>-3</sup> ) V: Volume do BFP (2,04 m <sup>3</sup> ) Q: Vazão de biogás de entrada no BFP (m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	9
Capacidade de eliminação (CE)	g m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>	$CE = \frac{(C_{H_2S\ entrada} - C_{H_2S\ saída}) * Q}{V}$	C <sub>H<sub>2</sub>S entrada</sub> : Concentração entrada (g m <sup>-3</sup> ) C <sub>H<sub>2</sub>S saída</sub> : Concentração saída (g m <sup>-3</sup> ) V: Volume do BFP (2,04 m <sup>3</sup> ) Q: Vazão de biogás de entrada no BFP (m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	10
Tempo de permanência no leito vazio (TPLV)	d	$TPLV = \frac{V}{Q}$	Q: Vazão de biogás de entrada no BFP (m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> ) V: Volume do BFP (2,04 m <sup>3</sup> )	11
Concentração de H <sub>2</sub> S [H <sub>2</sub> S]	g <sub>H<sub>2</sub>S</sub> m <sup>-3</sup>	$[H_2S] = \frac{C_{H_2S\ entrada} * MM}{Vm}$	C <sub>H<sub>2</sub>S entrada</sub> : Concentração entrada (g m <sup>-3</sup> ) MM: Massa molecular H <sub>2</sub> S (34,08 g mol <sup>-1</sup> ) V <sub>m</sub> : Volume molar (0,0224 m <sup>3</sup> / mol)	12
Massa de H <sub>2</sub> S (m <sub>H<sub>2</sub>S</sub> )	g <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	$m = \frac{[N - NO_3^-] * V * 6,07}{1000}$	V: Volume do reservatório da solução nutritiva (480 L) [N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]: Concentração de nitrato (mg L <sup>-1</sup> ) 6,07: coeficiente (mg H <sub>2</sub> S / mg N-NO <sub>3</sub> )	13

Volume de biogás Total (VBT)	$m^3$	$VBT = \frac{m}{[H_2S]}$	[H <sub>2</sub> S]:Concentração de H <sub>2</sub> S (g <sub>H<sub>2</sub>S</sub> m <sup>-3</sup> ) m: Massa de H <sub>2</sub> S (g)	14
Tempo de substituição da solução nutritiva para recirculação no BPF (t <sub>sub</sub> )	d	$t_{sub} = \frac{V (m^3)}{\sum Q (m_3 d^{-1})}$	V <sub>biogás</sub> : Volume de biogás (m <sup>3</sup> ) Q <sub>biogás</sub> : Vazão de biogás de entrada no BFP (m <sub>3</sub> d <sup>-1</sup> )	15
Vazão de biogás teórico (Q <sub>biogás</sub> )	$m_3 d^{-1}$	$Q_{biogás} = \frac{V (m^3)}{T_{sub} (d)}$	V <sub>biogás</sub> : volume de biogás medido no gasômetro (m <sup>3</sup> ) T <sub>sub</sub> : tempo de substituição de solução nutritiva (d)	16

## 5.7 Resultado e Discussão

### 5.7.1 Modulação de aspersão do Biofiltro Percolador (BFP)

Durante o período experimental de estudo do regime de aspersão, os parâmetros iniciais nas etapas I-1 (contínuo) e I-2 (intermitente) na solução nutritiva foram similares, conforme demonstrado na Tabela 2.

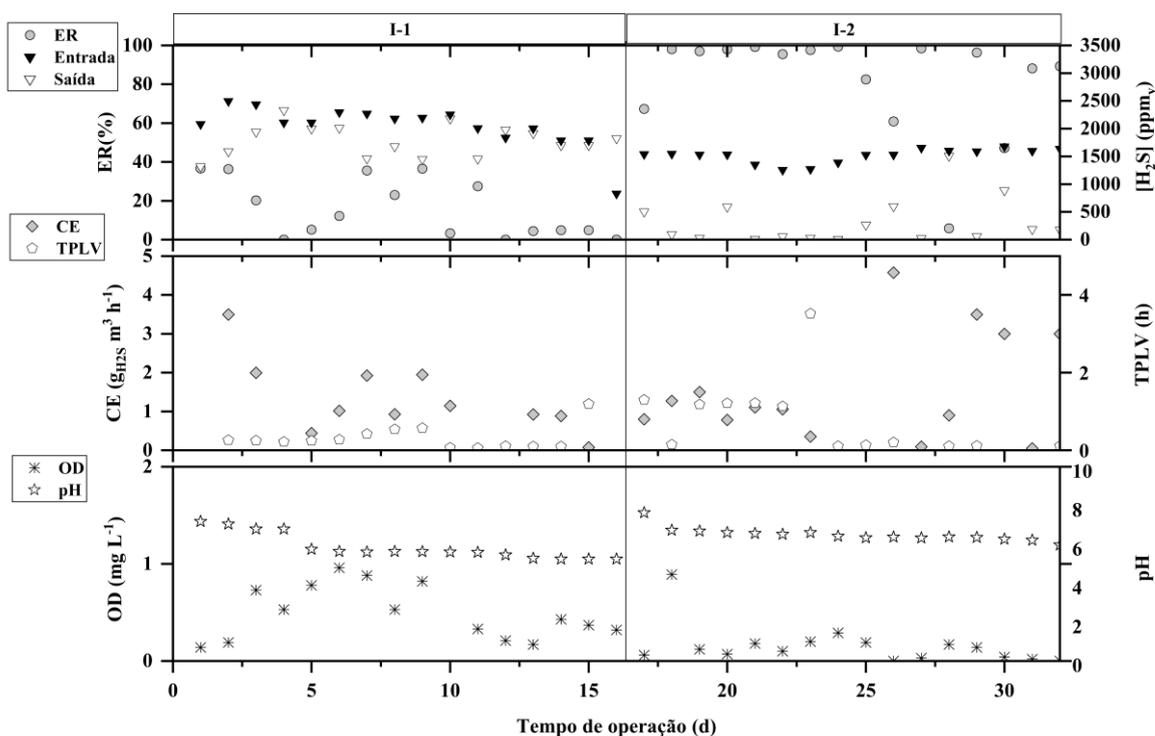
Tabela 2. Parâmetros iniciais de partida e acompanhamento das etapas I-1(efluente residual da suinocultura-aspersão constante) e I-2 (efluente residual da suinocultura- aspersão intermitente), sendo nitrato, alcalinidade e O medidos na solução nutritiva e Sulfeto de Hidrogênio, pH no biogás

Parâmetros Iniciais	Unidades	I-1	I-2
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	378	386
Alcalinidade	mg <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> L <sup>-1</sup>	390	448
Sulfeto de Hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	ppmv	2080	1540
pH		7,18	6,63

Na Figura 2, mostra-se a atividade de dessulfurização no BFP de acordo com o tempo operacional de purificação do biogás em escala piloto utilização um sistema de biofiltração. Na direita apresenta-se os resultados de H<sub>2</sub>S em ppm<sub>v</sub> TPLV em h, pH e na esquerda os resultados de eficiência

de remoção (ER) em %, CE em  $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$  e OD em  $\text{mg L}^{-1}$ . Na Etapa 1-1, o sistema foi operado com aspersão constante de nitrato (efluente real) por 15 dias, durante esse período, o sistema alcançou uma máxima de ER= 36,3% com uma CE=  $1,95 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ . No décimo sexto dia, iniciou-se a operação do sistema (I-1) com aspersão intermitente e duração de 5 minutos oito vezes ao dia a cada 4 horas, e, quando modificado o sistema para intermitente (I-2), a ER em 24 horas foi superior a 60% (ER= 67,33% e CE=  $0,8 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ ) e em 48 horas > 95% (ER= 98,04 e CE=  $1,27 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ ), demonstrando que o tempo de aspersão interfere diretamente na ER.

Figura 2. Perfil do início da atividade de dessulfurização no BFP modificando o tempo de recirculação da solução em contínua no período de 15 dias (I-1) e após intermitente (I-2)

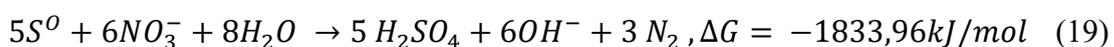
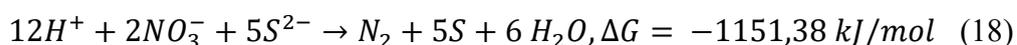


O tempo de aspersão da solução nutritiva desempenha um papel crucial na cinética do tempo de crescimento dos microrganismos em sistemas biofiltros percoladores. A relação entre esses dois elementos é complexa e influencia diretamente a eficiência global do processo

(BECKER *et al.*, 2022). O tempo de aspersão adequado é fundamental para proporcionar condições ideais aos microrganismos presentes no meio de suporte (CANO *et al.*, 2021). Um período de aspersão insuficiente pode comprometer a disponibilidade de nutrientes essenciais, afetando negativamente a cinética de crescimento microbiano (BECKER *et al.*, 2022). A falta de umidade e nutrientes pode resultar em um crescimento microbiano abaixo do esperado, diminuindo a capacidade do sistema de degradar eficientemente os poluentes gasosos (ALMENGLO *et al.*, 2023). Por outro lado, um tempo de aspersão excessivamente longo pode levar a um acúmulo de umidade, afetando adversamente a atividade microbiana (DUPNOCK; DESHUSSES, 2020). O excesso de umidade pode criar condições desfavoráveis, tornando o ambiente menos propício para o crescimento microbiano (ALMENGLO *et al.*, 2023).

O tempo de crescimento dos microrganismos, portanto, está intrinsecamente ligada à otimização do tempo de aspersão da solução nutritiva. A busca por um equilíbrio adequado entre esses fatores é essencial para garantir que os microrganismos tenham acesso suficiente a nutrientes, água e condições ambientais ideais para seu crescimento e atividade metabólica (BECKER *et al.*, 2022).

Na Figura 2, os resultados de pH, apresentados no eixo direito, revelam uma diminuição gradual do pH na solução nutritiva em ambas as fases do experimento. Na etapa I-1, durante os 15 primeiros dias de operação com aspersão constante, observou-se uma redução mais rápida do pH, passando de 7,18 para 5,25. Esse fenômeno está diretamente associado à oxidação do sulfeto, que ocorre no processo de desnitrificação (18), seguido pela subsequente oxidação do enxofre a sulfato (19). Essas reações químicas são representadas como:



Essas transformações conduzem à redução do pH da solução nutritiva, conforme indicado nos resultados obtidos (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020). Resultados semelhantes foram observados por JIA *et al.* (2022), onde o pH iniciou em 7,1 e reduziu para 5,2, atribuído às reações químicas e ao crescimento das bactérias oxidadoras de enxofre (BOE) durante a fase inicial do BFP.

Outros parâmetros operacionais, como a TPLV e concentração de oxigênio dissolvido (OD), podem ter impacto na eficiência do sistema. No entanto, as flutuações que ocorreram durante o experimento se mantiveram dentro de faixas adequadas OD ( $0-1\text{mg L}^{-1}$ ) (BECKER *et al.*, 2022) e  $\text{TPLV} > 120$  segundos (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020), mostrando resiliência pelas flutuações de pH, mas não sem afetar a  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$ .

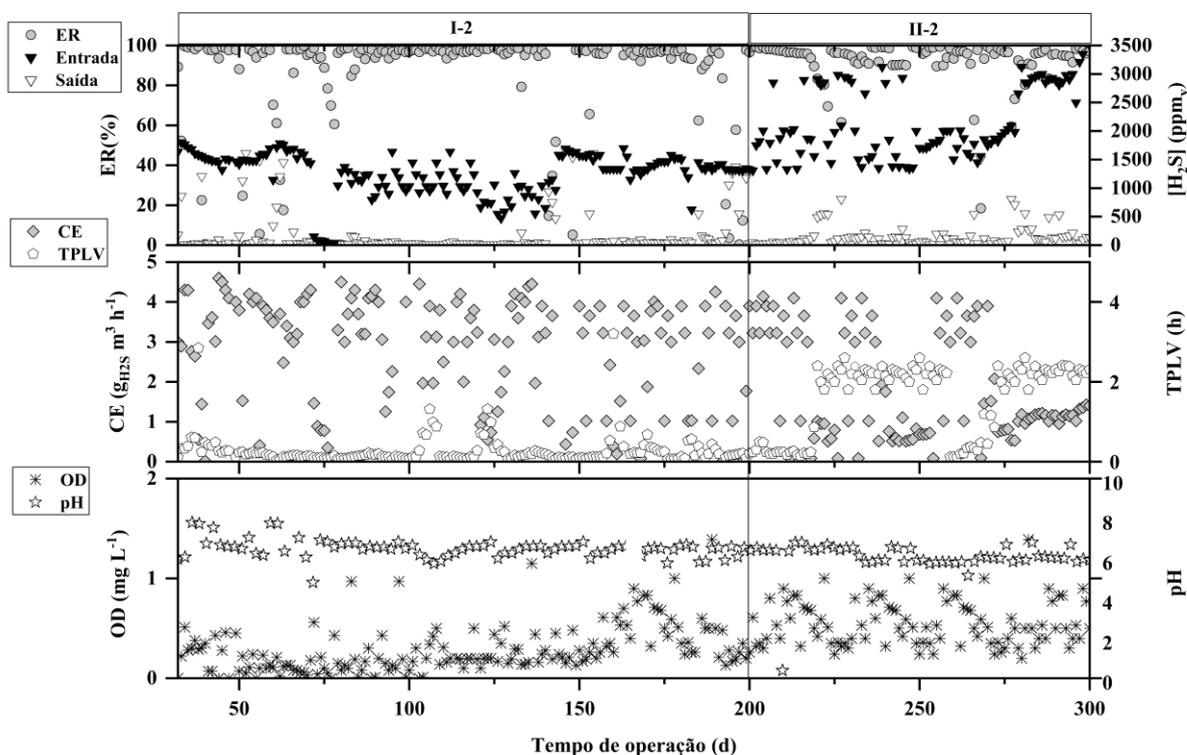
#### 5.7.2 Substituição da solução nutritiva do efluente da suinocultura por solução sintética

O tempo total de acompanhamento do sistema foi de 300 dias, durante os quais a CE variou de 0 a  $4,5\text{ g m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ , conforme mostrado na Figura 3. Essa variação foi diretamente vinculada aos seguintes parâmetros: concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  na entrada do BFP variando de 500 a  $3500\text{ ppm}_v$  e a vazão oscilando entre 0 e  $15\text{ m}^3\text{ d}^{-1}$ . Essas flutuações podem ser atribuídas às mudanças na composição da matéria-prima e à sazonalidade do processo real na estação de tratamento, conforme destacado por Hollas (2022).

A Figura 3 detalha a evolução da atividade de dessulfurização no BFP ao longo a operação do sistema de purificação do biogás em escala piloto, utilizando um sistema de biofiltração nas etapas I-1 e II-2. A Figura 3 apresenta as concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  em  $\text{ppm}_v$ , o TPLV em horas, o pH no eixo direito, enquanto no eixo esquerdo são exibidos os resultados de ER em percentual, CE em  $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}\text{ m}^{-3}\text{ d}^{-1}$  e OD em  $\text{mg L}^{-1}$ .

Figura 3. Concentração de H<sub>2</sub>S medidos na entrada e saída do BFP juntamente com a eficiência de remoção (ER),

OD e pH.



Durante a Etapa I-2, o sistema operou com a aspersão intermitente de nitrato (efluente residual da suinocultura) por 200 dias. Nesse período, registrou-se a máxima ER e CE significativos, sendo ER de H<sub>2</sub>S de 99,6%, acompanhada por uma CE de 4,2 g<sub>H<sub>2</sub>S</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, TPLV de 0,16h, pH de 6,67 e OD de 0,29. A concentração de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi de 296 mg L<sup>-1</sup>, e a alcalinidade alcançou 891 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Resultados semelhantes foram observados por Pirolli *et al.*, (2016) ao utilizar um BFP anóxico em escala piloto com uma solução nutritiva proveniente do mesmo sistema da ETDS, obtendo ER de 99,8% e uma CE superior de 4,8 g m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>. Esses resultados destacam que o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derivado do processo biológico aeróbio pode ser uma alternativa viável como solução nutritiva para a dessulfurização de biogás por meio do BFP.

Na etapa II-2, iniciou após os 200 dias iniciais de operação (Fase I-2) e se estendeu por 100 dias, optou-se pelo uso de uma solução nutritiva sintética. A obtenção de elevadas taxas de ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> desde os estágios iniciais reflete a rápida adaptação do sistema à nova solução. Esse fenômeno se

deve à aclimatação do BFP com Bactérias oxidadoras de Enxofre (BOE) presentes no biofilme aderido ao meio suporte (conforme ilustrado na Figura 4). Nessa configuração, o ápice do desempenho operacional foi alcançado no 270º dia de operação, registrando uma CE de  $4,13 \text{ g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ,  $ER_{H_2S}$  de 99,2%, TPLV de 0,30h, pH de 6,52 e OD de 0,69. Além disso, a concentração de  $NO_3^-$  estava a  $200 \text{ mg}_N \text{ L}^{-1}$  e a alcalinidade foi de  $357 \text{ mg}_{CaCO_3} \text{ L}^{-1}$  mostrando uma eficiência similar quando comparados a solução do efluente da suinocultura.

Porém, um dos fatores que impactou o sistema foi a variação no período de substituição da solução nutritiva, que se modificou conforme a concentração e o tipo da solução utilizada. Na Etapa I-2, o tempo de substituição foi de 5 dias para a solução sintética e de 8 dias para a solução proveniente do efluente residual da suinocultura. Essa diferença decorreu do maior tempo necessário à oxidação da solução, conforme relatado por Becker *et al.*, 2022.

### 5.7.3 Crescimento do biofilme agregado no material suporte

O crescimento do biofilme em um BFP desempenha um papel crucial na eficácia do sistema de tratamento de gases. Neste estudo, observamos o aumento do biofilme agregado ao longo de três períodos distintos de operação: 1, 109 e 300 dias (Figura 4).

Figura 4. Crescimento do biofilme agregado no material suporte no 1, 109 e 300 dias de operação



No primeiro dia a ausência de biofilme sugere uma superfície inicialmente limpa, este é um indicativo do estágio inicial do projeto. Após 109 dias de operação, observou-se um aumento na aderência de material ao suporte, indicando o desenvolvimento progressivo do biofilme. Aos 300 dias mesmo com a modificação de solução nutritiva para solução cinética pelo período de 100 dias, o biofilme continuou a crescer, sugerindo uma tendência ascendente persistente do biofilme. O aumento contínuo pode ser atribuído à estabilidade nas condições operacionais, proporcionando um ambiente favorável à colonização microbiana. A manutenção da solução nutritiva através do efluente da suinocultura ao longo do tempo foi um fator crucial para o desenvolvimento contínuo do biofilme, pois a estabilidade nas variáveis operacionais cria um ambiente propício ao crescimento microbiano sustentado (PIROLI *et al.*, 2016).

O meio suporte desempenhou um papel significativo no desenvolvimento do biofilme, devido aos materiais serem estruturados e diversos tamanhos proporcionaram uma superfície adequada a aderência microbiana (BECKER *et al.*, 2022). A ausência de análise microbiana dificulta a identificação das espécies específicas envolvidas, entretanto no estudo realizado por PIROLI *et al.*, 2016, no qual usou de solução nutritiva do mesmo local, obteve-se em seu material suporte grupo de bactérias predominantemente hidrogenotróficas do grupo *Methanobacteriales* (MBT).

#### 5.7.4 Dimensionamento do sistema

O dimensionamento adequado é vital para assegurar a eficiência na remoção de H<sub>2</sub>S, mas frequentemente nos deparamos com situações em que a carga máxima de remoção não é previamente conhecida. O estudo realizado por PIROLI *et al.*, 2016, que antecedeu a presente pesquisa realizada em escala piloto, identificou uma carga máxima ( $CE_{m\acute{a}x}$ )= 4,80 g<sub>H<sub>2</sub>S</sub> m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup> resultando em uma eficiência de remoção (ER) = 99,8% em um volume útil de 43 L.

Procedeu-se ao dimensionamento do sistema, utilizando esses valores teóricos como referência operacional iniciais. Os cálculos teóricos abrangeram as concentrações iniciais de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (384,9; 258,1; 389,6; 597,8 mg<sub>N</sub> L<sup>-1</sup>) e a concentração de H<sub>2</sub>S (1483; 1590; 1436; 1023 ppm<sub>v</sub>). As equações empregadas para os cálculos teóricos foram Eq. 06 a 12 para os resultados experimentais e Eq. 3 a 5.

Os resultados estão resumidos na Tabela 3, que compara a ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> do sistema BFP com valores teóricos e experimentais, onde demonstra volume de biogás (VBT), tempo de substituição da solução nutritiva (t<sub>sub</sub>), vazão de biogás tratado (Q).

Tabela 3. Comparativo da eficiência de remoção (ER) do sistema BFP com valores teóricos e experimentais

Teórico			Experimental				
VBT	t <sub>sub</sub>	Q	VBT	t <sub>sub</sub>	Q	ER <sub>máx</sub>	CE
(m <sup>3</sup> )	(d)	(m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	(m <sup>3</sup> )	(d)	(m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	(%)	(g <sub>H<sub>2</sub>S</sub> m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> )
1	489,2	5	96,6	9	40,2	99,5	0,50
2	309,5	2	167,4	7	47,9	99,6	1,35
3	520,8	3	183,4	8	22,9	99,2	1,00
4	715,5	5	156,1	7	26,0	99,7	1,90

Durante os períodos de monitoramento do consumo de nitrato, observou-se que o volume de biogás permaneceu inferior do volume teórico, em contraste com o comportamento oposto na troca da solução nutritiva. Essas discrepâncias podem ser atribuídas à flutuação da concentração de H<sub>2</sub>S, vazão e variações nas rotas microbianas ao longo do experimento (Huynh Nhut; Le Thi Thanh; Tran

Le, 2020). Um fator significativo é a vazão, conforme evidenciado nos resultados indicando que o sistema estava operando com carga inferior, mesmo utilizando toda a produção de biogás da Estação de Tratamento de Dejetos Suínos (ETDS) na Embrapa, dado que as vazões teóricas suportadas pelo sistema são superiores.

Nota-se que a capacidade de suportar carga é 10 vezes maior do que a carga à qual o sistema foi submetido, como evidenciado também pelo crescimento de biomassa discutido anteriormente. Se submetido a uma carga mais elevada, o sistema teria uma quantidade maior de biomassa, até que ocorresse a obstrução à passagem do biogás do BFP.

## 5.8 Conclusão

Os estudos de acompanhamento em escala real demonstraram elevada ER (>90%) quando aplicado para biogás de dejetos de suínos com concentrações de H<sub>2</sub>S de até 3500 ppm<sub>v</sub> na entrada do sistema, com modulação de aspersão intermitente e concentração superior a 150 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, obtendo na saída apenas 20 ppm<sub>v</sub> de H<sub>2</sub>S. Este estudo apresenta evidências experimentais que o BFP pode ser uma alternativa para remover H<sub>2</sub>S em biogás.

## 5.9 Referência

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – RESOLUÇÃO ANP Nº 906, DE 18 DE NOVEMBRO DE 2022 - DOU DE 24-11-2022. Disponível em <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-906-2022-dispoe-BOSre-as-especificacoes-do-biometano-oriundo-de-produtos-e-residuos-organicos-agrossilvopastoris-e-comerciais-destinado-ao-uso-veicular-e-as-instalacoes-residenciais-e-comerciais-a-ser-comercializado-em-todo-o-territorio-nacional?origin=instituicao>. Acessado em 16 de janeiro de 2024.

ZAREI, Mohsen; BAYATI, Mohammad Reza; EBRAHIMI-NIK, Mohammadali; ROHANI, Abbas; HEJAZI, Bijan. Modelling the removal efficiency of hydrogen sulfide from biogas in a biofilter using

multiple linear regression and support vector machines. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 404, 2023. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2023.136965.

ALMENGLO, F., GONZÁLEZ-CORTÉS, J. J., RAMÍREZ, M., CANTERO, D. Recent advances in biological technologies for anoxic biogas desulfurization. **Chemosphere**, p. 138084, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138084

ARIMAN, Sema; KOYUNCU, Serdar. Removal of hydrogen sulfide in biogas from wastewater treatment sludge by real-scale biotrickling filtration desulfurization process. **Water Practice & Technology**, v. 17, n. 7, p. 1406-1420, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2166/wpt.2022.072>

BECKER CM, MADER M, JUNGES E, KONRAD. Technologies for biogas desulfurization- An overview of recent studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 159, p. 112205, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112205>

CÂNDIDO, Daniela; BOLSAN, Alice Chiapetti; HOLLAS, Camila Ester; VENTURIN, Bruno; TÁPPARO, Deisi Cristina; BONASSA, Gabriela; ANTES, Fabiane Goldschmidt; STEINMETZ, Ricardo Luís Radis; BORTOLI, Marcelo; KUNZ, Airton. Integration of swine manure anaerobic digestion and digestate nutrients removal/recovery under a circular economy concept. **Journal of Environmental Management**, v. 301, p. 113825, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113825>

Cano, Patricio I; Almenglo, Fernando; Ramírez, Martín; Cantero, Domingo. Integration of a nitrification bioreactor and an anoxic biotrickling filter for simultaneous ammonium-rich water treatment and biogas desulfurization. **Chemosphere**, v. 284, p. 131358, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131358>

Cibiogas (2023). BiogasMap.In Cibiogas. Available: <https://encr.pw/fggh9> subordinate document. Accessed Jan 01, 2024.

DAS, Jewel; NOLAN, Stephen; LENS, Piet NL. Simultaneous removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> from raw biogas in hollow fibre membrane bioreactors. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102777, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102777>

DUPNOCK, Trisha L.; DESHUSSES, Marc A. 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, p. 127078, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127078>

Embrapa Portal (2023). In Poultry and Swine Intelligence Center-CIAS. Available: <https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas> subordinate document. Acessado em Jan 05, 2024

GHIMIRE Anish, GYAWALI Raju, LENS Piet, LOHANI Sunil Prasad. Technologies for removal of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) from biogas. **Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading**, p. 295-320, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102777>.

HIRAI Mitsuyo; KAMAMOTO, Manabu; YANI, Mohamad; SHODA, Makoto .Comparison of the biological H<sub>2</sub>S removal characteristics among four inorganic packing materials. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 91, n. 4, p. 396-402, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80158-4](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80158-4)

HOLLAS, Camila Ester; AMARAL, Karina Guedes Cubas do; LANGE, Marcela Valles; HIGARASHI, Mayumi; STEINMTZ, Ricardo Luís Radis; BARROS, Evandro Carlos; MARIANI, Leidiane Ferronato; NAKANO, Vanice; KUNZ, Airton. Life cycle assessment of waste management from the Brazilian pig chain residues in two perspectives: Electricity and biomethane production. **Journal of Cleaner Production**, v. 354, p. 131654, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131654>.

NHUT, Hao Huynh; THANH, Van Le Thi; LE, Luu Tran. Removal of H<sub>2</sub>S in biogas using biotrickling filter: Recent development. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 144, p. 297-309, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.011>

JIA, Tipei; ZHANG, Liang; ZHAO, Qi; PENG, Yongzhen. The effect of biofilm growth on the sulfur oxidation pathway and the synergy of microorganisms in desulfurization reactors under different pH conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 432, p. 128638, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128638>

MONTEBELLO, Andrea M; BEZERRA, Tercia; ROVIRA, Roger; RAGO, Laura; LAFUENTE, Javier; GAMISANS, Xavier; CAMPOY, Susana; GABRIEL, David. Operational aspects, pH transition and microbial shifts of a H<sub>2</sub>S desulfurizing biotrickling filter with random packing material. **Chemosphere**, v. 93, n. 11, p. 2675-2682, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.052>

REDDY, C. Nagendranatha; BAE, Sungwoo; MIN, Booki. Biological removal of H<sub>2</sub>S gas in a semi-pilot scale biotrickling filter: optimization of various parameters for efficient removal at high loading rates and low pH conditions. **Bioresource technology**, v. 285, p. 121328, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121328>

OMAR, Basma; GAMMAL, Maie El; ABOU-SHANAB, Reda; FOTIDIS, Ioannis A; ANGELIDAKI, Irini; ZHANG, Yifeng. Biogas upgrading and biochemical production from gas fermentation: Impact of microbial community and gas composition. **Bioresource Technology**, v. 286, p. 121413, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121413>

PIROLI, Mateus; SILVA, Marcio Luís Busi da; MEZZARI, Melissa Paola; MICHELON, William; PRANDINI, Jean Michel; SOARES, Moreira Soares. Methane production from a field-scale biofilter designed for desulfurization of biogas stream. **Journal of environmental management**, v. 177, p. 161-168, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.013>

RYBARCZYK, Piotr, SZULCZYŃSKI, Bartosz; GĘBICKI, Jacek; HUPKA, Jan. Treatment of malodorous air in biotrickling filters: A review. **Biochemical Engineering Journal**, v. 141, p. 146-162, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.10.014>

SHABIR, Sumera; ILYAS, Noshin; SAEED, Maimona; BIBI, Fatima SAYYED RZ, ALMALKI, Waleed Hassan. Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants. **Environmental Research**, v. 216, p. 114399, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114399>

Turpin A, Couvert A, Laplanche A, Paillier A . Experimental study of mass transfer and H<sub>2</sub>S removal efficiency in a spray tower. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 5, p. 886-892, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.02.002>

WU, Hao; YAN Huayu, QUAN Yue, ZHAO Huazhang, JIANG, Nanzhe; YIN, Chengri . Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment. **Journal of environmental management**, v. 222, p. 409-419, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.001>

KUNZ, A; MIELE, M; STEINMETZ, RLR.. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource technology**, v. 100, n. 22, p. 5485-5489, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.039>

## 5.10 Sugestão de trabalhos futuros

Implementar um sistema de monitoramento em tempo real para coletar dados sobre o desempenho do sistema BFP no projeto SISTRATES. Isso permitirá uma análise contínua e identificação de qualquer problema ou oportunidade de otimização em uma carga de eliminação relevante para o BFP