



UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA AFRO-
BRASILEIRA
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA DE ENERGIAS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CLÁUDIO DA CUNHA MACHADO

**REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS UTILIZANDO PALHA
DE AÇO**

ACARAPE – CE

2021

CLÁUDIO DA CUNHA MACHADO

**REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS UTILIZANDO PALHA
DE AÇO**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Energias do Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energias.

Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos Alvarado Alcócer

Coorientadora: Prof.^a. Dra. Olienaide Ribeiro de Oliveira Pinto

CLÁUDIO DA CUNHA MACHADO

**REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS UTILIZANDO PALHA
DE AÇO**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Energias do Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energias.

Aprovado em: -----/-----/-----

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Juan Carlos Alvarado Alcócer.
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileiro (IEDS)
Orientador

Prof.^a. Dra. Olienaide Ribeiro de Oliveira Pinto
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileiro (MASTS)
Co-orientadora

Prof.^a. Dra. Cristiane Martins de Souza
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileiro (IEDS)
Examinadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, Joana Simão Agostinho da Cunha, por todo amor que me ensina a mar o próximo todos os dias. Pela educação maravilhosa e por sempre priorizar a minha formação.

À minha irmã, Násia da Cunha Bartolomeu, pelo apoio incondicional durante a minha jornada acadêmica no Brasil.

Aos meus irmãos Arlindo da Silva Machado, Tiago da Cunha Machado e Carlos da Silva Machado, pelo papel de pai que têm feito com maestria depois que nosso pai se foi, e especialmente por sempre acreditarem em mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Juan Carlos Alvarado Alcócer, e minha coorientadora, Dra. Olienai de Oliveira Pinto, pela disponibilidade em me orientar, pela paciência e confiança durante a elaboração deste trabalho.

Ao Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC), no nome da pessoa do Prof. Dr. Ari Clecius Alves de Lima, por todo apoio e pela oportunidade que me foi dada de poder realizar o trabalho em vossa instituição.

Aos meus colegas e amigos do NUTEC enquanto estagiário, especialmente à Débora Nery de Souza, por ter viabilizado este trabalho, e ao João Pedro da Silva Oliveira, por ter estado sempre disponível a ajudar.

Ao Nildo Cassul Miranda, pela nossa longa amizade e por ter me inscrito no processo seletivo da UNILAB, sem o teu feito, eu não estaria escrevendo isso agora.

Aos meus colegas de longa jornada acadêmica, especialmente ao Lourenço Gomes Lopes e ao Benvindo Dikizeco Lukoki, pelas longas noites de estudo. Foi um prazer caminhar com todos vocês.

Ao Governo Federal do Brasil, pela cooperação em nome da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB), pela oportunidade e acolhimento.

A todos os professores e servidores da UNILAB, especialmente aos professores do Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (IEDS), pela paciência e dedicação ao transmitir seus conhecimentos.

O meu profundo agradecimento a todos os amigos da UNILAB, especialmente aos angolanos, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho e por minha formação.

Àqueles que, embora não citados, estiveram presentes, ou de forma casual, ou esporadicamente, muito obrigado.

EPÍGRAFE

“What you get by achieving your goals is not as important as what you become by achieving your goals.”

Johann Goethe

RESUMO

O biogás, produto resultante da digestão anaeróbia (DA) de resíduos orgânicos, constitui uma fonte secundária de energia que pode substituir os combustíveis fósseis, devido ao seu componente principal, o metano (CH_4). Entretanto, devido à presença de coprodutos indesejados como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), sua utilização pode estar condicionada à tratamento e purificação. O uso de palha de aço ou esponja de ferro para remoção H_2S do biogás é uma das técnicas mais antigas entre as tecnologias de dessulfuração, devido à presença de ferro neste material e por ser uma tecnologia bastante acessível e tecnicamente fácil de operar. Este método de dessulfuração consiste em fazer passar o biogás em uma torre cilíndrica preenchida com palha de aço, onde, durante o processo, o ferro reage com o H_2S , promovendo o tratamento do biogás. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo construir um sistema de filtros de palha de aço oxidada com vinagre alcóolico de cozinha para remoção de H_2S do biogás e comparar sua eficiência em relação ao seu uso como filtro em seu estado comercial, sem oxidação prévia. O experimento foi realizado no Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEQ), no campus do Pici, Fortaleza, Ceará. Foram construídas duas torres cilíndricas de PVC, de cada 1,28 m, sendo uma preenchida com a palha de aço em seu estado comercial e a outra com a palha de aço oxidada. Utilizou-se, no total, 4,3 kg de palha de aço. O sistema de filtros operou durante 16 horas, com um total de seis ciclos de medição. O biogás submetido ao tratamento apresentou uma concentração média de H_2S de 211 ppm. Ao final do processo, o Filtro 1 (PAC) (palha de aço comercial) apresentou uma eficiência de remoção de 18,30 %, reduzindo a concentração de H_2S para 172,38 ppm, ao passo que o Filtro 2 (PAO) (palha de aço oxidada) alcançou valores de 28,66 % e 150,53 ppm, respectivamente. Devido ao curto tempo de tratamento do gás, os resultados estão muito acima da concentração máxima estabelecida pela ANP (7,17 ppm) para proteção dos dutos contra corrosão e para evitar danos aos catalisadores dos veículos. Entretanto, a diferença nos resultados representa uma concentração de H_2S de 21,85 ppm, justificando, assim, a necessidade de uma pré-oxidação da palha de aço antes de ser submetida ao tratamento do biogás.

Palavras-chave: Biogás. Dessulfuração. Palha de aço. Sulfeto de hidrogênio.

ABSTRACT

Biogas, a product resulting from the anaerobic digestion (AD) of organic waste, is a secondary source of energy that can replace fossil fuels, due to its main component, methane (CH_4). However, due to the presence of unwanted co-products such as hydrogen sulfide (H_2S), its use may be subject to treatment and purification. The use of steel wool or iron sponge to remove H_2S from biogas is one of the oldest techniques among desulfurization technologies, due to the presence of iron in this material and because it is a very accessible and technically easy technology to operate. This desulphurization method consists of passing the biogas through a cylindrical tower filled with steel wool, where, during the process, the iron reacts with the H_2S , promoting the treatment of the biogas. In this sense, this work aimed to build a system of steel wool filters oxidized with kitchen alcohol vinegar to remove H_2S from biogas and compare its efficiency in relation to its use as a filter in its commercial state, without previous oxidation. The experiment was carried out at the Center for Technology and Industrial Quality of Ceará (NUTEC), on the campus of Pici, Fortaleza, Ceará. Two cylindrical PVC towers, each 1.28 m each, were built, one filled with steel wool in its commercial state and the other with oxidized steel wool. A total of 4.3 kg of steel wool was used. The filter system operated for 16 hours, with a total of 6 measurement cycles. The biogas submitted to the treatment presented an average concentration of H_2S of 211 ppm. At the end of the process, Filter 1 (PAC) (commercial steel wool) showed a removal efficiency of 18.30%, reducing the concentration of H_2S to 172.38 ppm, while Filter 2 (PAO) (straw of oxidized steel) reached values of 28.66 % and 150.53 ppm, respectively. Due to the short gas treatment time, the results are far above the maximum concentration established by the ANP (7.17 ppm) to protect the pipelines against corrosion and to prevent damage to the vehicle's catalysts. However, the difference in the results represents an H_2S concentration of 21.85 ppm, thus justifying the need for pre-oxidation of the steel wool before being submitted to biogas treatment.

Keywords: Biogas. Desulfurization. Steel wool. Hydrogen Sulfide

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

NUTEC – Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará

PAC – Palha de Aço Comercial

PAO – Palha de Aço Oxidada

PVC: Policloreto de Vinila

S – Enxofre

H₂S – Sulfeto de Hidrogênio

CH₄ - Metano

CH₂O – Metanal

SO₄²⁻ – Ânion Sulfato

HCO₃³⁻ – Ânion Bicarbonato

FeS₂ – Sulfeto de Ferro

CuSO₄ – Sulfato de Cobre

CuS – Sulfeto de Cobre

CaS – Sulfeto de Cálcio

CaCl₂ – Cloreto de Cálcio

CS₂ – Dissulfeto de Carbono

FeO – Óxido de Ferro

CaSO₄ – Sulfato de Cálcio

NaOH – Hidróxido de Sódio

Na₂SO₄ – Sulfato de Sódio

BaSO₄ – Sulfato de Bário

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo global de enxofre.....	13
Figura 2 - Corrosão por H ₂ S de um queimador de biogás de dejetos suínos	16
Figura 3 - Necessidade de tratamento do biogás conforme seu uso final.....	18
Figura 4 - Processos tecnológicos mais comumente observados para a dessulfurização do biogás.....	20
Figura 5 - Esquema de um sistema de filtragem do biogás utilizando membranas.....	25
Figura 6 - Esquema de um filtro de biogás contendo limalha de ferro como material adsorvente.....	28
Figura 7 - Sistema de filtros instalado	30
Figura 8 - Conector de gás de duas saídas.....	31
Figura 9 - Bomba utilizada no experimento	32
Figura 10 – Analisador de gases portátil Optima 7	33
Figura 11 – Oxidação da palha de aço A) vinagre alcóolico e B) solução de ácido acético	34
Figura 12 - Sistema de filtros em operação ao final do primeiro ciclo	36

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Resumo de acidentes com H ₂ S	16
Quadro 2: Problemas gerados pelo H ₂ S e requisitos de qualidade do biogás para fins energéticos	19
Quadro 3: Escolha da tecnologia de dessulfuração em função da carga de enxofre	20
Quadro 4: Especificações técnicas da bomba.....	32
Tabela 1: Características físico-químicas do sulfeto de hidrogênio	14
Tabela 2: Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos	15
Tabela 3: Composição química do biogás	17
Tabela 4: Concentrações médias dos elementos do biogás a ser tratado	35
Tabela 5: Relação dos níveis de H ₂ S e as respectivas matérias orgânicas que	35
Tabela 6: Composição do biogás “tratado” no ciclo de teste do sistema	36
Tabela 7: Composição do biogás tratado durante os seis ciclos (16 h)	37
Tabela 8: Percentual de remoção de H ₂ S durante os seis ciclos (16 h).....	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	12
2.2	Fontes naturais do sulfeto de hidrogênio.....	13
2.3	Fontes industriais do sulfeto de hidrogênio.....	13
2.4	Problemas associados ao sulfeto de hidrogênio	14
2.4.1	Toxicidade.....	14
2.4.2	Acidentes por vazamento	15
2.4.3	Corrosão	16
2.5	Sulfeto de hidrogênio no biogás	17
2.6	Processos de dessulfuração do biogás	19
2.6.1	Remoção de H ₂ S dentro do biodigestor (<i>in situ</i>).....	20
2.6.2	Remoção de H ₂ S após o biodigestor	22
2.6.3	Filtro de palha de aço	27
2.6.4	Oxidação da palha de aço.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia (DA) de resíduos orgânicos vem tomando cada vez mais lugar de destaque entre as fontes alternativas de energia. Ela pode ser considerada uma das fontes de energia mais aliada ao meio ambiente, pois até então é a única capaz de transformar passivos ambientais em ativos energéticos.

O biogás, produto resultante da DA, constitui uma fonte secundária de energia que pode substituir os combustíveis fósseis, devido ao seu componente principal, o metano (CH_4). Quando submetido à processos de tratamento e purificação, o biogás pode ser usado: em sistemas de cogeração de energia; em veículos; para substituição do gás natural etc.

Entretanto, durante o processo da biodigestão anaeróbia, produtos indesejáveis e nocivos ao meio ambiente são produzidos. Segundo Al Seadi et al. (2008), durante a digestão anaeróbia é formado, dentre outros gases, o sulfeto de hidrogênio (H_2S), gás altamente tóxico (MORGADO, 2018). O H_2S é responsável pelo odor característico a ovo podre do biogás, assim como o de problemas sérios de intoxicação por vazamento em plantas de biogás e corrosão de equipamentos mecânicos que usam biogás.

Segundo Glória (2009), a emissão de odores nas proximidades de reatores anaeróbios é um problema de grande importância e, se não resolvido, poderá prejudicar significativamente a aplicação mais ampliada da tecnologia anaeróbia no Brasil. Por reclamações da população, várias estações de tratamento de esgotos estão gastando significativas quantidades de recursos com a aplicação de produtos químicos, objetivando minimizar a dispersão das emissões de H_2S no entorno das estações (GLÓRIA, 2009).

De acordo com Machado et al. (2015), no Brasil ainda são poucas as alternativas de baixo custo para purificação de biogás disponível no mercado. É comum a utilização de “palha de aço” e a limalha de ferro submetidas ao processo de oxidação para remoção de H_2S (COLTURATO, 2018), mas não raramente estes materiais são utilizados na sua forma comercial. Além de seu baixo custo de aquisição, a escolha da palha de aço como filtro é devido ao óxido de ferro (Fe_2O_3) presente nela, que durante o processo de purificação reage com o H_2S , promovendo a limpeza do biogás pela redução na concentração de H_2S .

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a construção de um sistema de filtros de palha de aço oxidada em vinagre alcóolico (4%) para remoção de sulfeto de H_2S do biogás e comparar sua eficiência em relação ao seu uso como filtro em seu estado comercial, sem

oxidação prévia. Os objetivos específicos são: oxidar a palha de aço em vinagre alcóolico; elaborar dois filtros de palha de aço: Filtro 1 (PAC) (palha de aço comercial) e Filtro 2 (PAO) (palha de aço oxidada); realizar a leitura das propriedades do gás, atentando-se às concentrações de H_2S , na entrada e na saída dos filtros; e comparar as eficiências dos filtros na remoção de H_2S . Espera-se, portanto, que a diferença de eficiência na remoção de H_2S seja suficiente para justificar uma pré-oxidação deste material antes de ser usado como filtro de biogás.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

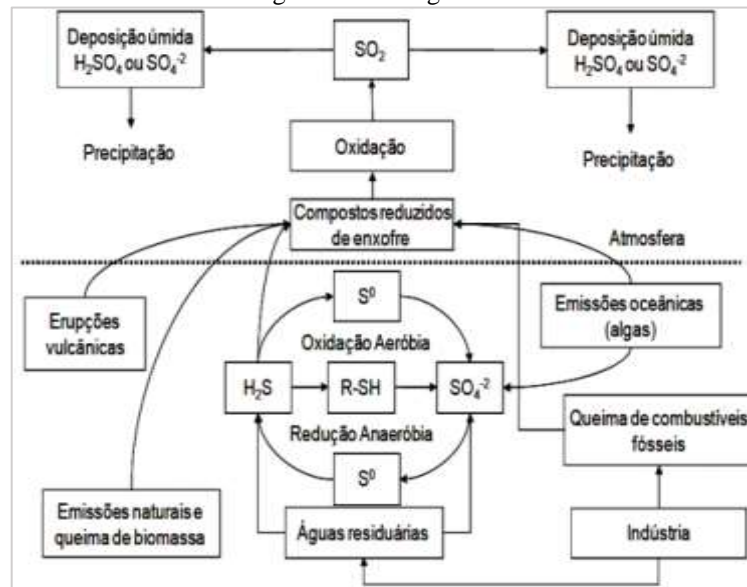
2.1 Sulfeto de hidrogênio (H_2S)

O sulfeto de hidrogênio, também denominado ácido sulfídrico, gás sulfídrico, hidrogênio sulfurado, é um gás da família química dos ácidos inorgânicos, incolor, ligeiramente mais denso do que o ar e com odor característico a ovo podre, tendo origem na natureza e nos segmentos industriais (COLTURATO, 2015; MAINIER et al., 2005). Na natureza é localizado entre os gases vulcânicos, nas águas subterrâneas, no petróleo e gás natural, em fontes sulfuradas (ricas em enxofre), respiradouros submarinos, nas zonas pantanosas e como um produto de processos bacterianos que são formados pela degradação de plantas ou de proteína animal (MATIELLO, 2017; PIROLI, 2016; MERCADO et al., 2012;).

O sulfeto de hidrogênio pode também ser formado na decomposição anaeróbia de compostos orgânicos sulfurosos ou pela redução de sulfitos minerais ou sulfatos, porém não é formado na presença abundante de oxigênio (DE SOUZA, 2010). Em sistemas anaeróbios, segundo Colturato (2015), é gerado pelos microrganismos sulfato-redutores, a partir de compostos de enxofre, sendo que geralmente provém do sulfato, ânion correspondente à forma mais estável do enxofre. Sua combinação com a água (presente no biogás) produz ácido sulfúrico, altamente corrosivo, responsável pela corrosão de peças metálicas como tanques e tubulações (FREDDO et al., 2017). As transformações de enxofre são mostradas de forma simplificada na Figura 1.

Segundo Mainier et al. (2005), o H_2S é amplamente conhecido no âmbito industrial, sendo sua procedência, neste segmento, oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc.

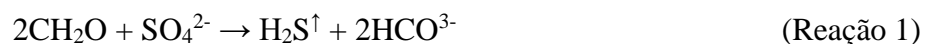
Figura 1 - Ciclo global de enxofre



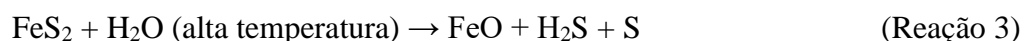
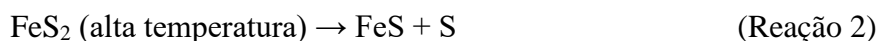
Fonte: Pirolli (2016)

2.2 Fontes naturais do sulfeto de hidrogênio

Segundo Mainier et al. (2005), a produção de H_2S necessita de uma fonte de enxofre, tais como: sulfato solúvel (SO_4^{2-}) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio ($CaSO_4$) ou sulfato de bário ($BaSO_4$), um mediador como as bactérias ou as elevadas temperaturas de subsuperfície e um catalisador que afetará a velocidade da reação de oxirredução. No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H_2S , conforme a Reação 1 (MAINIER et al, 2005).

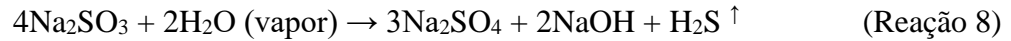
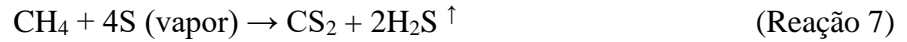


A formação de enxofre e do sulfeto de hidrogênio expelida por um vulcão, pode ser explicada pela decomposição térmica e/ou pela vaporização em altas temperaturas de minerais sulfetados (FeS_2 , CuS , NiS , $CuFeS_2$, etc.) conforme mostram as Reações 2 e 3 (MAINIER et al, 2005).



2.3 Fontes industriais do sulfeto de hidrogênio

Conforme dito anteriormente, neste segmento o H_2S se origina de processos de manipulação de elementos ácidos. As reações a seguir representam alguns processos de geração de H_2S em diversos segmentos industriais (MAINIER et al, 2005).



As características físico-químicas do H₂S podem ser vistas na tabela abaixo.

Tabela 1: Características físico-químicas do sulfeto de hidrogênio

Propriedades	Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)
Massa molecular (g.mol ⁻¹)	34,081
Cor	Incolor
Sabor	Adocicado
Estado físico	Gás
Ponto de Fusão (°C)	-85,49
Ponto de Ebulição (°C)	-60,33
Densidade no ar	1,189 (ar = 1,00)
Densidade a 0 °C, 1 atm (g.L ⁻¹)	1,5392
Odor	Ofensivo
Pressão de Vapor a 20 °C (mmHg)	13.600
Temperatura de autoignição (°C)	260
Limite de explosividade	Acima de 46%; abaixo de 4,3% (por volume de ar)

Fonte: Freddo et al. (2017, Adaptado)

2.4 Problemas associados ao sulfeto de hidrogênio

Os principais problemas associados ao H₂S são o odor, a toxicidade e a corrosão. Por se tratar de um gás extremamente tóxico, existem exigências específicas com relação à saúde e segurança (GLÓRIA, 2018; FREDDO, 2017).

2.4.1 Toxicidade

Tratando-se de um gás, quando inalado o H₂S entra pelos pulmões e vai naturalmente para a corrente sanguínea. Sua toxicidade se deve em função da sua ligação com o ferro do citocromo e outros compostos essenciais que contêm ferro na célula (COLTURATO, 2015).

Segundo Haas (2013), exposições ao H₂S em concentrações superiores a 50 ppm já oferecem risco considerável, e exposições na faixa de 700 – 1500 ppm levam a morte em alguns minutos devido ao seu alto potencial tóxico. Ainda segundo a autora, a exposição em concentrações mais altas é mais perigoso, pois não tem cheiro. A perda de olfato pode levar a uma falsa

sensação de segurança que é muito perigosa (COLTURATO, 2015). Isso faz com que o sulfeto de hidrogênio também seja conhecido como o gás da morte.

De acordo com Mainier et al. (2005), a literatura não é clara sobre os efeitos da exposição controlada de baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio, se é cumulativa ou não, e se os efeitos são completamente reversíveis. Porém, os autores admitem que a exposição aguda é usualmente rápida e completa e as sequelas resultantes podem ser irreversíveis.

Para Mercado et al. (2012), a intoxicação por H₂S pode ser aguda, subaguda e crônica, dependendo da concentração do gás no ar, da duração, da frequência, da exposição e da susceptibilidade individual. A tabela a seguir resume os níveis de complicações no organismo humano em função da concentração e tempo de exposição ao H₂S (GLÓRIA, 2018; PIROLI et al., 2016; MAINIER et al., 2005).

Tabela 2: Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos

Concentração H₂S (ppm)	Tempo de exposição	Efeito nos seres humanos
0,05 – 5	1 min	Detecção do odor característico
10 – 30	6 – 8 h	Irritação dos olhos
50 – 100	30 min – 1 h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 - 200	2 – 15 min	Perda de olfato
250 – 350	2 – 15 min	Irritação dos olhos
350 – 450	2 – 15 min	Inconsciência, convulsão
500 – 600	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1500	0 – 2 min	Colapso, morte

Fonte: Mainier et al. (2005)

2.4.2 Acidentes por vazamento

Considerando a alta periculosidade do H₂S, o Órgão de Segurança e Saúde Pública dos Estados Unidos – OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) registra, no período de 1984 – 1994, 1480 menções sobre contaminações diretas e indiretas com H₂S, ocorrendo 80 mortes, sendo 56 mortes diretas de envenenamento e 24 mortes de pessoas tentando salvar os colegas de trabalho (DA SILVA JÚNIOR et al., 2015), evidenciando a importância de adoção de cuidados especiais para qualquer atividade envolvendo o H₂S.

A seguir, são apresentados alguns vazamentos de H₂S ocorridos em unidades industriais em várias partes do mundo, cujos acidentes resultaram num elevado número de vítimas intoxicadas e fatais servindo para alertar a necessidade de normas e procedimentos para inibir e/ou impedir tais vazamentos (Quadro 1) (MAINIER et al., 2005).

Quadro 1: Resumo de acidentes com H₂S

Local/data	Vazamentos de H ₂ S	Vítimas	
		Intoxicação	Mortes
Poza Rica, México, 1950	Remoção de H ₂ S em gás natural	320	22
Texas, USA, 1979	Refinaria de petróleo	6	3
Maine, USA, 02/04/1971	Descarga de produtos químicos	---	6
Chicago, USA, 14/02/1978	Descarga de produtos químicos	6	3
Genova, Itália, 19/08/1978	Descarga de produtos químicos	29	8
Texas, USA, 1979	Refinaria de petróleo	10	2
Rajasthan, Índia, 28/10/1984	Usina de água pesada	3	1
Texas, USA, 20/02/1989	Parque de tanque de petróleo	30	---
Whitehall, USA, 29/06/1999	Descarga de produtos químicos	1	1
Memphis, USA, 26/10/1999	Refinaria de petróleo	11	---
Dalian, China, 29/12/1999	Fábrica de produtos químicos	11	4
Alberta, Canadá, 30/10/2000	Manutenção de válvula de gasoduto	13	---
Ufa, Rússia, 24/11/2000	Fábrica de ácido sulfúrico	9	3

Fonte: Mainier et al. (2005)

2.4.3 Corrosão

O sulfeto de hidrogênio é o principal inconveniente na produção de biogás, devido ao potencial corrosivo em equipamentos, motores, dutos e estruturas de armazenamento. Segundo Haas (2013), a corrosão constitui-se no principal problema na viabilização de seu armazenamento e na produção de energia.

O sulfeto de hidrogênio afeta diretamente na vida útil dos equipamentos metálicos, usados no processamento e armazenamento do gás, tais como motores à combustão, geradores, cilindros, bombas e compressores. É importante também a escolha adequada do material utilizado na constituição do biodigestor, pois a degradação pelos gases corrosivos implica, a longo prazo, um mais elevado custo de manutenção (HAAS, 2013). A corrosão a longo prazo é bem visível, conforme ilustrado na figura abaixo

Figura 2 - Corrosão por H₂S de um queimador de biogás de dejetos suínos



Fonte: Haas (2013)

No aproveitamento do biogás para produção de energia elétrica são utilizados motores de combustão interna acoplados à geradores. Visto que a composição do biogás *in natura* é constituída de vapor de água, gás carbônico e gases corrosivos, sua utilização compromete a durabilidade dos motores de combustão interna, devido à degradação prematura a que o motor é submetido (SANTOS, 2016).

Vale ressaltar ainda o alto potencial poluente do H₂S relativamente ao efeito estufa pela sua fácil capacidade de formação de chuvas ácidas ao reagir com determinados elementos. Em aplicações de conversão de energia o H₂S é convertido a dióxido de enxofre (SO₂) e consequentemente é convertido em ácido sulfúrico (H₂SO₄) na atmosfera, ambas as formas contribuem para a formação de chuvas ácidas e para o aquecimento global (MORGADO, 2018).

2.5 Sulfeto de hidrogênio no biogás

As concentrações dos elementos que compõem o biogás variam de acordo com o tipo de substrato utilizado, além das condições de operação do biodigestor. De forma geral, o biogás consiste em 50 – 75% de metano (CH₄) e 25 – 50% de dióxido de carbono (CO₂) (EDWIGES et al., 2017; AL SEADI et al., BUI et al., 2008), além de pequenas quantidades de outros elementos como vapor de água (H₂O), sulfeto de hidrogênio (H₂S) e amônia (NH₃), conforme a Tabela 3 (SURENDRA et al., 2014).

Tabela 3: Composição química do biogás

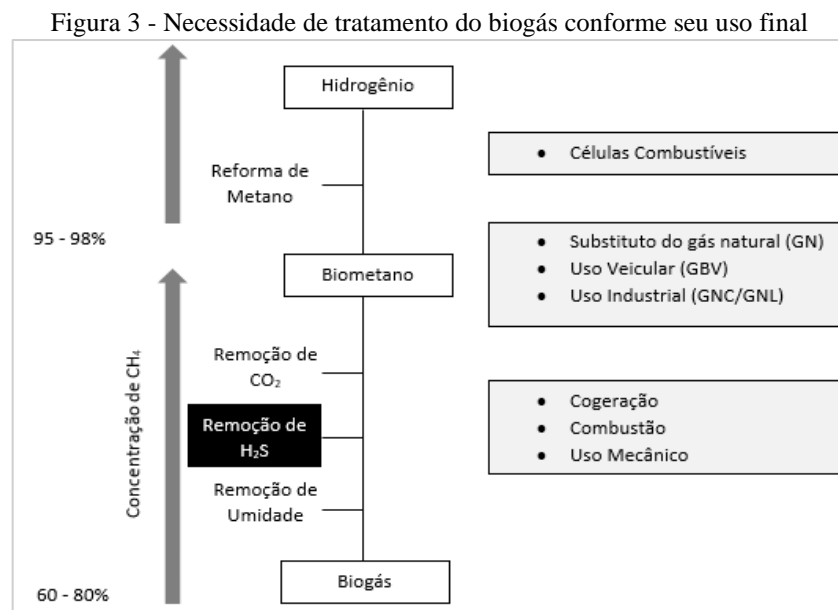
Componentes	Concentração
CH ₄	50% – 75% (v/v)
CO ₂	25% – 50% (v/v)
H ₂ S	0 – 5000 ppm (v/v)
NH ₃	0 – 500 ppm (v/v)
N ₂	0% – 5% (v/v)
Vapor de água	1% – 5% (v/v)

Fonte: Surendra et al. (2014)

Devido à presença do metano, o biogás é um gás combustível, sendo o seu poder calorífico inferior cerca de 5500 kcal/m³, quando a proporção em metano é de aproximadamente 60% (IANNICELLI, 2008). Para que seja utilizado como combustível, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece uma quantidade máxima de 10 mg/m³ de H₂S no biogás.

Quando submetido à processos de purificação, o biogás pode satisfazer às exigências impostas para substituir o gás natural. A purificação do biogás permite uma maior variedade de usos, seja para calor e eletricidade, ou para combustível para veículos (MATIELLO, 2017). A utilização do biogás determina o grau em que o gás deve ser processado antes de ser usado (COELHO et

al., 2018; MERCADO et al., 2012), conforme a Figura 3. A definição por uma tecnologia de purificação de biogás depende fortemente da composição do biogás, da eficiência de purificação desejada, do porte da instalação e dos custos envolvidos (COELHO et al., 2018), o que pressupõe atender aos requisitos impostos pela ANP. Este trabalho aborda apenas sobre as tecnologias de remoção de H_2S .



Fonte: Coelho et al. (2018, Adaptado)

Embora a presença de CO_2 seja indesejável, o vapor de água e o sulfeto de hidrogênio são os que mais afetam a qualidade do biogás, sendo a remoção destes parte do objetivo principal dos processos de purificação do biogás. O H_2S é corrosivo em combinação com CO_2 e vapor de água, provocando alterações prejudiciais e indesejáveis, influenciando também na durabilidade e desempenho dos equipamentos dos reatores usados na produção de biogás, geralmente metálicos (MATIELLO 2017).

Segundo Coelho et al. (2018), os efeitos prejudiciais do sulfeto de hidrogênio fazem com que seus limites de concentração sejam bastante restritivos e impostos a todos os tipos de aplicações de biogás e biometano (Quadro 2), sendo, portanto, sua remoção necessária nas fases iniciais do processo de limpeza e de purificação do biogás para proteger a integridade das instalações e garantir a segurança do processo.

Quadro 2: Problemas gerados pelo H₂S e requisitos de qualidade do biogás para fins energéticos

Contaminante	Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)
Problemas	Corrosão de compressores, tanques de combustíveis e motores Concentrações tóxicas no biogás (> 5 cm ³ m ⁻³) Formação de SO _x pela combustão
Requisitos de aproveitamento energético	< 250 ppm para aquecimento em caldeiras 545 – 1.742 ppm para motores de combustão interna 2.800 ppm para geradores 10.000 ppm para turbinas e microturbinas 2 – 15 ppb para injeção na rede de biogás 5 ppb para combustível veicular 1 – 5 ppb para células de combustível

Fonte: Da Silva et al. (2018, Adaptado)

2.6 Processos de dessulfuração do biogás

A dessulfuração (ou dessulfurização) consiste na eliminação parcial ou total da concentração de H₂S de um determinado líquido ou gás. Existem várias opções tecnológicas para dessulfuração do biogás. A seleção da melhor tecnologia depende do uso final do gás, da composição, da variabilidade do volume de gás a ser tratado e da concentração inicial e final de H₂S (COELHO et al., 2018).

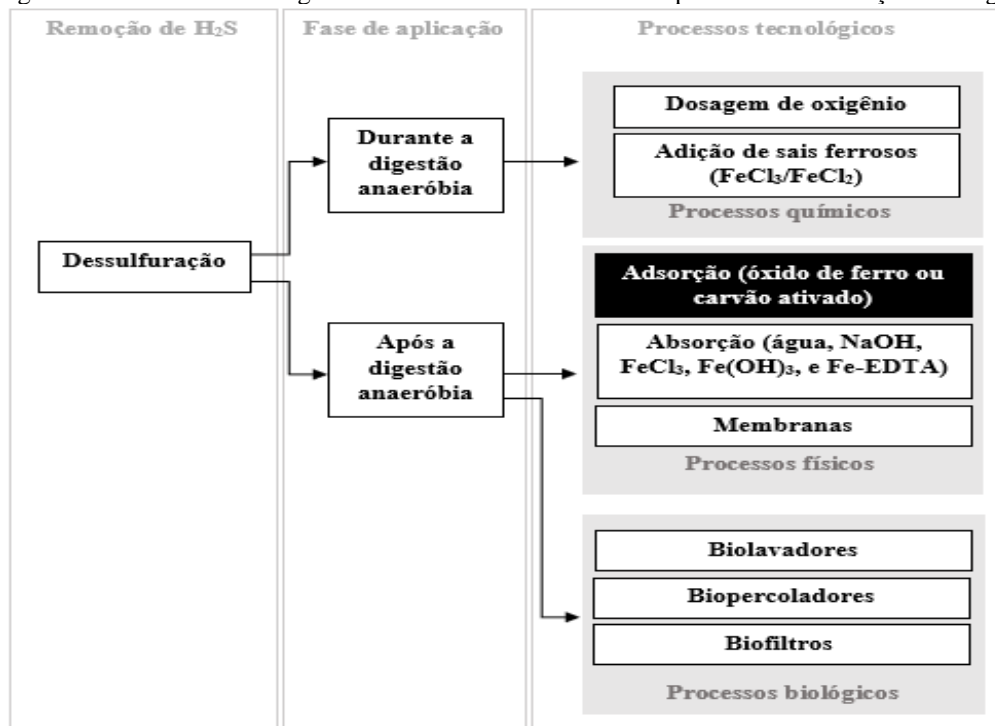
Além da composição do gás, tem papel fundamental a taxa de vazão do biogás pelo equipamento de dessulfuração, pelo que, em dependência da condução do processo, a vazão pode oscilar substancialmente (ROHSTOFFE, 2010).

Segundo Kunz et al. (2019), o processo de dessulfuração está dividido em duas fases, sendo: (1) fase primária, que reduz os níveis de H₂S a <500 ppm, podendo alcançar remoção de aproximadamente 100 ppm; e (2) fase de precisão, que ajusta as concentrações de H₂S nas especificações e requisitos para injeção na rede de gás natural, sendo, neste caso, as concentrações de H₂S reduzidas a menos de 0,005 ppm.

A dessulfuração do biogás pode ser feita por processos físicos, químicos e biológicos, podendo ser realizado dentro do biodigestor (*in situ*) ou a jusante (pós-digestão) (KUNZ et al., 2019; COELHO et al., 2018; ROHSTOFFE, 2010; AL SEADI et al., 2008), conforme a Figura 4, com destaque para a tecnologia de Adsorção com óxido de ferro, objeto de estudo deste trabalho.

As tecnologias físico-químicas são as que dominam o mercado atualmente, enquanto que as biotecnológicas vem ganhando espaço por apresentarem as mesmas eficiências que as tecnologias físico-químicas, mas com menor custo (COELHO et al., 2018). A depender da necessidade, dois ou mais processos combinados podem ser aplicados para se atingir a remoção das concentrações de H₂S desejadas, combinando as rotas de tratamento biológicas e físico-químicas, por exemplo (COELHO et al., 2018; COLTURATO, 2015).

Figura 4 - Processos tecnológicos mais comumente observados para a dessulfurização do biogás



Fonte: (KUNZ et al., 2019; COLTURATO, 2015, Adaptado)

Os custos de remoção do H₂S do biogás tendem a ter uma grande contribuição nos custos totais da produção de biogás e biometano, o que demonstra a importância de uma avaliação detalhada das alternativas tecnológicas de dessulfurização (COELHO et al., 2018). Para tanto, a fim de orientar o(a) leitor(a) sobre a escolha da tecnologia mais adequada, é possível dividir as tecnologias em três faixas de aplicação de acordo a carga diária de enxofre a ser removida, conforme resumido no Quadro 3 (COELHO et al., 2018).

Quadro 3: Escolha da tecnologia de dessulfuração em função da carga de enxofre

Carga de enxofre	Tecnologia	Considerações	Custos
>50 kg/dia	Absorção/adsorção em meios líquidos ou sólidos não regeneráveis.	Impossibilidade de regeneração do meio utilizado na adsorção ou absorção	Alto
50 kg/dia e 50 t/dia	Processos biológicos	Remoção do enxofre por meio do metabolismo aeróbico de bactérias, que convertem sulfeto em enxofre elementar ou sulfatos.	Relativamente baixo
>50 t/dia	Absorção/adsorção em meios líquidos ou sólidos regeneráveis.	Instalações complexas devido à unidade de regeneração do meio adsorvedor e/ou adsorvedor, que envolve calor e/ou pressão	Alto

Fonte: Elaboração do autor

2.6.1 Remoção de H₂S dentro do biodigestor (*in situ*)

Segundo Coelho et al. (2018), o tratamento interno ao biodigestor é amplamente usado para a redução grosseira do H_2S quando o uso final é, por exemplo, caldeiras ou motores, ao passo que os biofiltros são comumente usados para remoção de H_2S antes de unidades de sistemas combinados de calor e energia (CHP) (cogeração ou *Combined Heat and Power*).

A biodessulfurização *in situ* é uma tecnologia de remoção parcial de compostos de enxofre baseando-se na injeção de ar no digestor para a degradação do H_2S pelos microrganismos (COELHO et al., 2018).

2.6.1.1 Dosagem de oxigênio

A dessulfurização dentro do biodigestor ocorre através da microaeração ou injeção direta de ar (ou oxigênio puro através do uso de cilindros de gases especiais) no biodigestor, utilizando-se uma bomba de aquário ou outro tipo de microcompressor (KUNZ et al., 2019; ROHSTOFFE, 2010). Na presença do oxigênio, o crescimento de bactérias que oxidam o H_2S é estimulado, ocorrendo o processo de dessulfurização biológica do H_2S em enxofre elementar (KUNZ et al., 2019).

A concentração de H_2S pode ser reduzida em cerca de 95%, para menos de 50 ppm, dependendo da temperatura, tempo de reação e da quantidade de ar adicionada (MORGADO, 2018), entretanto, a depender da concentração de H_2S , esta técnica pode não atender às exigências para uso do biogás em unidades de CHP, cujas concentrações são da ordem de 100 a 500 ppm de H_2S no biogás (COELHO et al., 2018).

Vale ressaltar que este tipo de tratamento não é adequado quando se visa obter qualidade de gás natural, uma vez que as altas concentrações de nitrogênio e oxigênio dificilmente podem ser eliminadas, o que piora as propriedades comburentes do gás (ROHSTOFFE, 2010).

2.6.1.2 Adição de sais ferrosos ($FeCl_3/FeCl_2$)

Segundo Morgado (2018), este método tem como base a precipitação do sulfureto de ferro (FeS), devido à reação de redução do H_2S por parte de sais/óxidos de ferro, sendo o cloreto de ferro ($FeCl_2$) o químico mais usado para este fim. A adição de cloreto de ferro (cloreto férrico, $FeCl_3$, e cloreto ferroso, $FeCl_2$) no biodigestor é realizada por dosagem direta dentro do biodigestor ou externamente, com uso de reator instalado em série na linha do biogás (DA SILVA et al., 2019).

Estas reações químicas são muito eficientes na redução de H_2S (DA SILVA et al., 2019), no entanto não é possível atingir a remoção de concentrações de H_2S inferiores a 100 ppmv,

tornando improvável o uso do biogás para veículos ou para injeção na rede (MORGADO, 2018), sugerindo sua aplicação para purificação de biogás para uso em caldeiras, motores ou turbinas (KUNZ et al., 2019). Vale ressaltar também que, segundo Kunz et al. (2019), embora esta seja uma técnica simples e de baixo custo, a reação de precipitação do enxofre é dependente do pH, sendo menos eficiente em condições ácidas.

2.6.2 Remoção de H₂S após o biodigestor

2.6.2.1 Adsorção

Este método baseia-se na captura do H₂S por meio de um material sólido com elevada área superficial e porosidade, em que o H₂S reage com a superfície deste material por meio de forças intermoleculares (MORGADO, 2018). Por outro lado, de acordo com Nevers (1985), a natureza da superfície e das moléculas envolvidas, assim como a pressão e temperatura do fluxo gasoso, são aspectos que influenciam na eficiência do processo, pois podem alterar a intensidade das forças que retêm as impurezas na superfície do adsorvente.

Os processos de adsorção são extremamente eficientes na redução do H₂S (< 5 ppm) e amplamente aplicados quando há a necessidade de alcançar baixos níveis de H₂S no biogás, como é o caso de células a combustível e biometano (BEIL et al., 2013). Uma importante limitação do processo de dessulfuração por adsorção física é a saturação do adsorvente, exigindo sua troca ou regeneração (COLTURATO, 2015).

A presença de água no biogás também pode resultar em saturação rápida dos materiais adsorventes e, portanto, a remoção da água antes do processo de adsorção é recomendada (KUNZ et al., 2019). Já para Mercado et al. (2012), o processo de dessulfuração necessita de umidade, pelo que, não se deve remover todo vapor do biogás antes deste processo. O processo de regeneração ocorre pela dessorção do composto adsorvido (no caso, o H₂S) com o uso de calor ou redução de pressão, sendo a injeção direta de vapor o processo mais utilizado para fornecer calor para regeneração (COELHO et al., 2018).

A grande desvantagem deste processo é a produção de grandes quantidades de resíduos. O regime do processo é considerado semicontínuo, pois o adsorvente é gradualmente saturado, possuindo vida útil curta e sem sistema de regeneração, gerando altas quantidades de resíduos no sistema de purificação, não sendo aconselhável para tratamentos em larga escala (ABATZOGLOU et al., 2009).

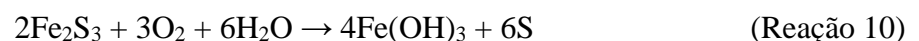
Os adsorventes mais comumente utilizados são o carvão ativado e o óxido de ferro (ABATZOGLOU et al., 2009), sendo este último o tipo de adsorvente no qual se enquadra a palha de aço, objeto de estudo deste trabalho, que será discutido no final desta seção.

2.6.2.2 Óxidos de ferro

A remoção de sulfeto de hidrogênio utilizando óxidos de ferro ocorre pela formação de sulfeto de ferro insolúvel (COLTURATO, 2015). O H_2S reage facilmente com Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou óxidos de zinco, convertendo-se nas formas insolúveis FeS ou ZnS (MORGADO, 2018). Segundo o autor, os materiais usados para suportar/imobilizar os reagentes químicos são lã de aço (ou palha de aço), aparas de madeira ou pellets de resíduos da produção de alumínio.

Esta técnica é derivada da limpeza do gás natural e utiliza preferencialmente o hidróxido de ferro III, impregnado em outros materiais como aparas de madeira (COELHO et al., 2018). Nesta técnica de dessulfuração, geralmente são impregnados pequenos pedaços de madeira com o óxido de ferro, Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 , e insere-se estes pedaços na coluna de dessulfuração, devido ao elevado rácio de superfície/volume em comparação com os outros materiais e é de baixo custo, este processo é designado de *iron sponge* (MORGADO 2018; COLTURATO, 2015).

A presença de água neste tipo de material é indesejada visto que provoca a agregação dos óxidos de ferro, reduzindo a superfície reativa (MORGADO, 2018). A formação de enxofre coloidal por meio da inserção de ar atmosférico na coluna de dessulfuração prolonga o tempo de vida do material e a regeneração deste, porém o leito pode ser obstruído pelo enxofre gerado, devendo ser substituído periodicamente (COLTURATO, 2015). Para evitar interrupções no processo é recomendável a utilização de mais de uma coluna de dessulfuração em paralelo. As reações a seguir mostram o processo de remoção de H_2S (Reação 9) e regeneração do material adsorvente (Reação 10 e 11) (COELHO et al., 2018; SANTOS, 2016; COLTUERATO, 2015; HAAS, 2013; BUI et al., 2008).



O Fe_2O_3 pode ser utilizado em diferentes formas, ou seja, na forma de palha de aço, cavacos de usinagem, limalha de ferro e lama ferruginosa, lembrando-se que, para que haja o tratamento, o filtro deve apresentar a cor alaranjada de ferro oxidado (SANTOS, 2016).

2.6.2.3 Carvão ativado

A adsorção em carvão ativado utilizada como método de dessulfurização fina se baseia na oxidação catalítica do sulfeto de hidrogênio na superfície do carvão ativado (ROHSTOFFE, 2010). O carvão ativado para a adsorção de H_2S , geralmente, deve ser impregnado com compostos à base de potássio (KI, K_2CO_3 , $KMnO_4$), os quais tem a função de catalisadores que aumentam significativamente a capacidade de remoção (COELHO et al, 2018). Ainda segundo Rohstoffe (2010), a dessulfuração com carvão ativado exige a presença de vapor e oxigênio, não sendo, portanto, recomendada para aplicação em tratamento de gases isentos de ar, com a exceção do carvão ativado dopado em permanganato de potássio ($KMnO_4$), lançado recentemente no mercado.

Cabe ressaltar que o carvão ativado é termicamente estável e inerte, podendo ser usado em diferentes gamas de pH (MORGADO, 2018), uma das principais características que justifica seu uso como adsorvente no tratamento do biogás. De acordo com Kunz et al. (2019), o carvão ativado impregnado em solução oxidante promove uma remoção de 150 mg de H_2S por 1 g de carvão ativado, reduzindo para 20 mg de H_2S por 1 g de carvão ativado na ausência de solução oxidante.

2.6.2.4 Absorção

A absorção de H_2S acontece em meio líquido e pode ser física ou química, sendo que a absorção física envolve a dissolução do H_2S em um solvente, enquanto a absorção química envolve a dissolução e a reação química do H_2S com o solvente (COELHO et al., 2018). Segundo Kunz et al. (2019), durante a lavagem do biogás nos métodos químicos que utilizam a água, reagentes e/ou solventes orgânicos, os contaminantes que apresentam maior solubilidade são dissolvidos e retirados juntamente com a água. Nos processos físicos, diferentemente dos processos químicos, não há reações químicas, ocorrendo, apenas, dissolução de compostos em um adsorvente não volátil, o qual encontra-se insaturado pelo contaminante no início do processo (COLTURATO, 2015).

As técnicas mais atuais utilizam soluções de quelatos de ferro, que reagindo com H_2S forma enxofre elementar. O enxofre produzido é acumulado e removido periodicamente, e a regeneração de íons de ferro III é feita utilizando-se oxigênio, utilizando-se, portanto, ar para a regeneração dos íons (COELHO et al., 2018). Segundo os autores, a absorção em solução de quelato férrico tem eficiência de remoção acima de 99%. As desvantagens envolvem: custos com agentes oxidantes químicos; demanda energética pelo bombeamento contínuo da solução

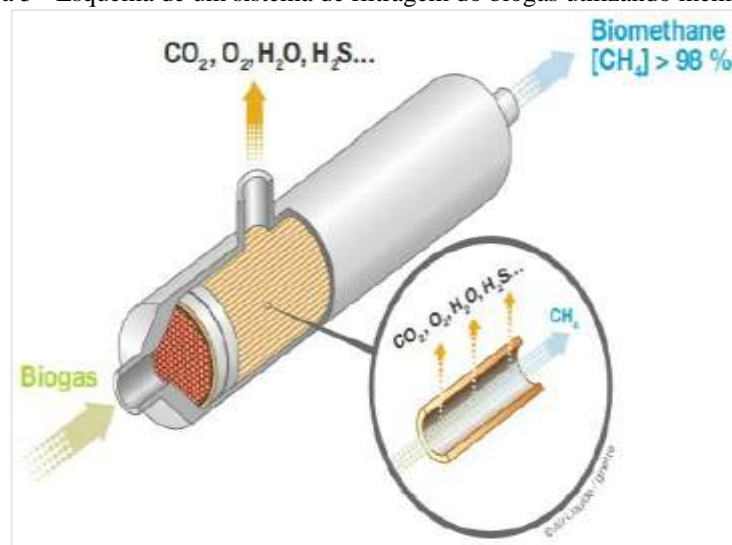
para a lavagem do biogás; e principalmente, a geração de um efluente líquido final que precisa ser regenerado ou tratado adequadamente antes de sua disposição final (KUNZ et al., 2019).

2.6.2.5 Separação por membranas

O processo de separação por membranas é relativamente novo na área de tratamento de biogás e ainda se encontra em desenvolvimento (ROHSTOFFE, 2010). Segundo Morgado (2018), este método baseia-se nas propriedades seletivas da permeabilidade das membranas para separar o H_2S ou outros contaminantes do biogás, pelo que, a membrana é escolhida de modo a bloquear a passagem de determinadas moléculas (CH_4) e permitir a passagem de outras (N_2 , H_2S , CO_2 , H_2O), resultando numa maior concentração de contaminantes num dos lados da membrana (Figura 5).

Existem dois tipos de sistema de membranas: separação gás-gás (alta pressão e seco); e separação gás-líquido (alta pressão e úmido), cujas eficiências de remoção são da ordem de 96 e 98%, respectivamente (MORGADO, 2018; RYCKEBOSCH et al., 2011). Entretanto, conforme Kunz et al. (2019), uma das maiores desvantagens deste processo está relacionada aos custos elevados do sistema, pelo que, esta técnica é mais recomendada somente quando se pretende atingir biometano com alto grau de pureza. Invariavelmente, antes da entrada do biogás nas membranas, providencia-se a passagem do biogás por um filtro, para retenção de água e gotas de óleo e, caso não sejam eliminados, comprometerão o funcionamento da membrana (SANTOS, 2016).

Figura 5 - Esquema de um sistema de filtragem do biogás utilizando membranas



Fonte: Kunz et al. (2019)

2.6.2.6 Processos biológico

De acordo com Coelho et al. (2018), a dessulfuração biológica é um método de remoção grosseira que pode ser feita interna ou externamente ao reator e é baseada na capacidade que alguns microrganismos têm de decompor o H₂S em enxofre metálico e sulfato. Para Colturato (2015), em todos os tipos de processos biológicos empregados para dessulfuração do biogás, primeiramente, o H₂S deve ser transferido da fase gasosa para um meio líquido ou biofilme, nos quais se encontram os microrganismos responsáveis pela sua degradação.

Este processo pode ser aplicado em casos de concentração inicial de H₂S de até 3.000 mg/Nm³ e os resultados são capazes de satisfazer os requisitos da qualidade de uso de biogás para queima direta, mas não a qualidade requerida para biometano (COELHO et al., 2018). A seguir são apresentadas as principais biotecnologias de remoção de H₂S.

2.6.2.7 *Biofiltros*

A operação dos biofiltros fundamenta-se na passagem de um fluxo gasoso, carregado com um contaminante, em um meio suporte úmido, onde os microrganismos fixam-se (COLTURATO, 2015). Segundo Kunz et al. (2010), os biofiltros apresentam ótimo custo-benefício na remoção de contaminantes, sendo capazes de remover até 100% do H₂S presente no biogás, embora a preparação da solução de nutrientes para o biofiltro, que precisa ser trocada regularmente, seja um inconveniente. Ainda segundo os autores, os biofiltros são geralmente limitados pela baixa cinética biológica de oxidação do H₂S, sendo, portanto, mais recomendados para sistemas com baixas vazões, pois, para dimensionamentos de biofiltros para atender maiores vazões os custos são altos.

2.6.2.8 *Biopercoladores*

O processo do filtro percolador, no qual o sulfeto de hidrogênio é absorvido com o auxílio de um meio de lavagem (regeneração da solução pela adição de oxigênio do ar), atinge taxas de decomposição de até 99%, o que pode levar à concentrações de gás residual inferiores a 50 ppm de enxofre (ROHSTOFFE, 2010). O teor de H₂S pode ser reduzido de 2.000 e 3.000 para 50 e 100 ppmv (COELHO et al., 2018).

A operação dos biopercoladores ocorre geralmente em contracorrente, sendo o líquido distribuído na porção superior do equipamento e o biogás junto à base (COLTURATO, 2015). De acordo com o autor, os biopercoladores são preenchidos por um leito fixo de recheio responsável por aumentar a área de contato entre o gás e o líquido, promovendo o contato contínuo entre o líquido e o fluxo gasoso.

2.6.2.9 Biolavadores

Ao contrário da técnica com filtro percolador e da dessulfurização interna, o lavador biológico de gás constitui o único processo biológico para o tratamento visando a qualidade de gás natural (ROHSTOFFE, 2010). Embora essa tecnologia permita a eliminação de grandes cargas de enxofre (até 30.000 mg/m³), com resultados semelhantes aos do filtro percolador, ela só é indicada para usinas com grandes vazões de gás ou elevadas cargas de H₂S em função da alta complexidade do equipamento exigido (ROHSTOFFE, 2010). As principais características e análise comparativa dos principais métodos de controle do sulfeto de hidrogênio podem ser encontradas em (COLTURATO, 2015 pag. 78).

2.6.3 Filtro de palha de aço

Uma das mais antigas tecnologias para remoção de sulfeto de hidrogênio do gás é o uso de esponja de ferro (ou palha de aço) (SHELFORD et al., 2017), introduzida na Europa há mais de um século e ainda é largamente utilizada na purificação do biogás (SANTOS, 2016). Normalmente, esta aplicação é destinada a instalações de menor porte, com vazões de até 500 Nm³/h (SANTOS, 2016; KUNZ et al., 2006).

Neste tipo de tratamento, o leito de palha de aço oxidada (Fe₂O₃) é atravessado pelo gás a ser purificado, ocorrendo a redução do H₂S que fica retido ao reagir com o óxido de ferro. Vale ressaltar que, segundo Santos (2016), para que o tratamento ocorra o filtro precisa apresentar a cor alaranjada de ferro oxidado.

Uma regeneração é necessária após um determinado período de tratamento do gás, devido à formação de enxofre metálico. Para tanto, basta expor o filtro ao oxigênio. Este processo deve ser lento, devido à reação exotérmica, evitando-se, assim, a queima da limalha (SANTOS, 2016; KUNZ et al., 2006), conforme a Reação 11, de regeneração. A Figura 6 ilustra a utilização deste tipo de filtro.

Figura 6 - Esquema de um filtro de biogás contendo limalha de ferro como material adsorvente



Fonte: Kunz et al. (2019, Adaptado)

Excesso de umidade do gás pode comprometer a eficiência da palha de aço. Porém, de acordo com Mercado (2012), o vapor de água presente no biogás é necessário para a reação de remoção de H_2S , pelo que, não é recomendável a desidratação completa antes deste processo. Por outro lado, conforme Santos (2016), para fim de aumento de eficiência e controle de queda de pressão durante o processo, recomenda-se a impregnação de lascas de madeira no óxido de ferro. Como exemplo, 20 g de H_2S podem ser removidos utilizando 100 g de lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro (SANTOS, 2016).

Este processo tem como vantagem o baixo custo, simplicidade de instalação e possibilidade de completa remoção de H_2S , que reage com óxido de ferro, gerando sulfeto, dependendo da vazão, concentração e tempo de exposição ao óxido de ferro (SANTOS, 2016). Segundo Kunz et al. (2006), 1 kg de óxido de ferro remove 0,64 kg de H_2S .

2.6.4 Oxidação da palha de aço

A escolha da palha de aço é devido à presença do ferro, principal componente deste material. O tratamento do biogás no sistema de filtros acontece pela reação de H_2S com Fe_2O_3 . De acordo com Maia et al. (2015), oxidar levemente a palha de aço promove uma maior disposição de Fe_2O_3 na superfície do material e um pequeno aumento de massa.

Ligas de aço, cujo principal metal constituinte é o ferro, quando expostas ao oxigênio e à água (O_2 e H_2O), sofrem corrosão com o passar do tempo e formam a ferrugem, que é uma mistura de óxidos e hidróxidos de ferro hidratados (MAIA et al., 2015). De acordo com os autores, dependendo do valor de pH e das concentrações de gás oxigênio e água, essa mistura tem

proporções diferentes, principalmente, das seguintes espécies: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Localização da área do experimento

O experimento foi realizado nas instalações do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC), localizado no Campus do Pici, Fortaleza, Ceará. A execução do experimento foi viabilizada pela permissão de acesso, sob supervisão técnica, ao Laboratório de Análises de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE).

3.2 Métodos

3.2.1 Oxidação da palha de aço

Foi utilizada como base a metodologia de Maia et al (2015), na qual a palha de aço é oxidada utilizando-se ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO_3) em diferentes condições de pH. Neste trabalho foi utilizado vinagre de álcool 4% como agente oxidante e, diferente da metodologia supracitada, as unidades de palha de aço não foram divididas antes da aplicação do ácido. Para fins de comparação, foi preparada uma solução de ácido acético 4% em laboratório para oxidação de uma unidade (60 g) de palha de aço. Para tanto, foram diluídos 4 mL de Ácido Acético Glacial 99,8% P.A. em 100 mL de água destilada.

3.2.2 Procedimento experimental

Foram pesadas duas unidades da amostra de palha de aço para validar as informações da embalagem (60 g/unidade). Em seguida, colocou-se uma das amostras sobre um anteparo. Colocou-se o vinagre de álcool no pulverizador e borrifou-se 10 vezes sobre a amostra. Em seguida, retirou-se o excesso de vinagre e colocou-se a palha para repousar. Após 24 horas de repouso, observou-se a coloração e o ganho de massa atingidos. Repetiu-se o procedimento com as restantes unidades de palha de aço. O procedimento foi o mesmo para a solução de ácido acético preparada em laboratório.

Deve-se ressaltar que, para este experimento, a espécie Fe_3O_4 (coloração preta) é indesejada, pois, alto teor de Fe_3O_4 acusam saturação do material, impossibilitando a remoção de H_2S . Portanto, deve-se tomar cuidado para não expor a palha de aço à grandes quantidades de ácido. Ademais, caso o nível de oxidação não seja satisfatório, basta aumentar ou reduzir o número de pulverizações.

3.2.3 Dimensionamento dos filtros

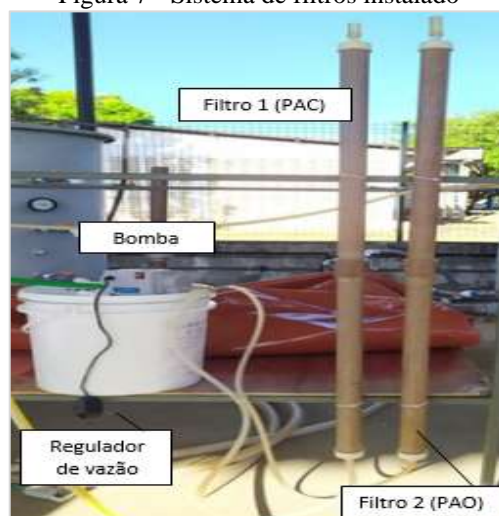
O dimensionamento dos filtros foi baseado na metodologia de Mercado (2012), onde foi construído um sistema piloto constituído por uma torre cilíndrica de 7,5 cm de diâmetro, em PVC, com cinco compartimentos, perfazendo uma altura total de 180 cm.

No presente trabalho, foram construídas duas torres em PVC de cada 128 cm de altura e 40 cm de diâmetro, compartimento único. Foi feito um corte ao meio de cada torre para facilitar o empacotamento com a palha de aço e, após isso, foram utilizadas luvas para a união. Todas as junções foram reforçadas com cola para material em PVC. A torre 1 (PAC) foi preenchida com palha de aço comercial e a torre 2 (PAO) com palha de aço oxidada.

Para o preenchimento das torres foram utilizadas seis embalagens de palha de aço de cada 12 unidades, com 60 g/unidade, de acordo com as informações do fabricante. Ou seja, foram utilizados um total de 4.300 g ($12 \times 60 \times 6 = 4300$), ou 4,3 kg de palha de aço.

Santos (2016) recomenda a projeção, no sistema de filtros, de canais que permitam a passagem de ar para proporcionar a regeneração da palha de aço, fechando-se o canal de entrada de biogás. Porém, de acordo com Anerousis et al. (1985), o tempo de saturação da palha de aço pode ser superior à 51 dias. O sistema de filtros deste trabalho foi construído para operar num tempo máximo de 7 dias, sem intenções de explorar o tempo de saturação do material. Portanto, os canais para entrada de ar foram considerados desnecessários. A Figura 7 mostra o sistema de filtros instalado.

Figura 7 - Sistema de filtros instalado



Fonte: Elaboração do autor

3.2.4 Descrição do sistema de filtros

O biogás submetido ao tratamento, resultante da digestão anaeróbia de restos de alimento em reator de regime contínuo, está sendo produzido no local do experimento. Um reator de regime contínuo é aquele em que a alimentação do sistema é contínua, cujo intervalo de alimentação é determinado com base no tempo de retenção hidráulica (TRH) (tempo necessário para que o substrato seja degradado no reator). As concentrações dos gases de interesse (CH_4 , CO_2 , O_2 e H_2S) foram realizadas com um aparelho cuja descrição está no item materiais e aparelhos utilizados.

As torres de filtração foram colocadas em paralelo, próximas uma da outra. Para alimentar as torres com o mesmo gás, foi usado um conector com uma entrada e duas saídas, cuja entrada é a saída da bomba (Figura 8). O gás que sai do sistema de filtros é armazenado em pequenos gasômetros, de cada 500 mL. Uma vez cheios, é feita a medição das concentrações dos componentes do biogás antes de um novo ciclo. As medições efetuadas no início de cada ciclo permitem o cálculo da média das concentrações dos gases.

Figura 8 - Conector de gás de duas saídas



Fonte: Elaboração do autor

3.2.5 Funcionamento da bomba

A bomba utilizada possui um regulador analógico de vazão, porém sem escala numérica. Para calcular a vazão de operação, colocou-se o medidor de vazão na posição que dá a partida da bomba (é possível sentir o aparelho vibrando), promovendo o enchimento dos gasômetros em 3 (três) horas. Assim, fez-se o seguinte cálculo:

$$V = \frac{v}{t} = \frac{0,5 L}{3 h} = \frac{0,5 \left(\frac{0.001 m^3}{60 s} \right)}{3} = 2,8 \times 10^{-6} \frac{m^3}{s} \text{ ou } 0,003 \frac{L}{s}$$

Onde V é a vazão volumétrica, v é o volume unitário dos gasômetros e t é o tempo necessário para que os gasômetros sejam preenchidos com gás. Assim, para um tempo de 1 h, obtém-se uma vazão de $8,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ou $0,008 \text{ L/s}$. As especificações da bomba estão na seção de materiais e aparelhos utilizados.

3.3 Materiais e aparelhos utilizados

Foram utilizados os seguintes materiais e soluções: palha de aço; canos de PVC; pulverizador; vinagre de álcool 4%; e ácido acético 4%. Os aparelhos utilizados foram a Bomba e o Medidor de gases portátil. Todos os aparelhos utilizados foram disponibilizados pelo LARSE.

3.3.1 Bomba

As especificações da bomba foram fornecidas pelo fornecedor, BGS Equipamentos para Biogás, e estão descritas no Quadro 4. Na sequência, a figura mostrando o aparelho.

Quadro 4: Especificações técnicas da bomba

Bomba de biogás	
Alimentação CA	220 V
Frequência	50 Hz
Potência	15 W
Pressão máxima	12 kPa (1200 mmca)
Vácuo máximo	-0,085 kPa (-8,5 mmca)
Vazão	≥ 26 L/min
Vazão para altura manométrica (70 m)	≥ 12 L/min

Fonte: Elaboração do autor

Figura 9 - Bomba utilizada no experimento



Fonte: Elaboração do autor

3.3.2 Analisador de Gases

Para a medição das concentrações dos gases foi utilizado o Analisador de Gases Portátil *Optima 7* (Figura 9) pertencente ao LARSE. De acordo com o site do vendedor – Prime Combustão Industrial – o *Optima 7* é um monitor ambiental de emissões de poluentes e processos industriais, que possibilita medições de até sete gases e seleção de múltiplos combustíveis. Suas principais características são: Moderno invólucro provido de fixação magnética; Display superluminoso, *Colour 3,5" TFT* com luz de fundo; Cabo de transferência de dados Mini USB – Bluetooth; Interface IRDA de alta velocidade - impressora IR; SD Card com capacidade para mais de 5000 medições; Contenção de partículas e condensação por filtro em PTFE incorporado, com luz de fundo; Conectores robustos em aço inoxidável; Bateria recarregável de *Lithium-* Ion para mínimo de 15 h, ou NiMH para mínimo de 6 horas de operação; Gráficos

de resultados medidos; Confiabilidade de alta tecnologia para monitorar sistemas de queima, ideal para monitoramento ambiental; Analisador de gases de combustão para caldeira; Ampla gama de acessórios opcionais.

Figura 10 – Analisador de gases portátil Optima 7



Fonte: Elaboração do autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Oxidação da palha de aço

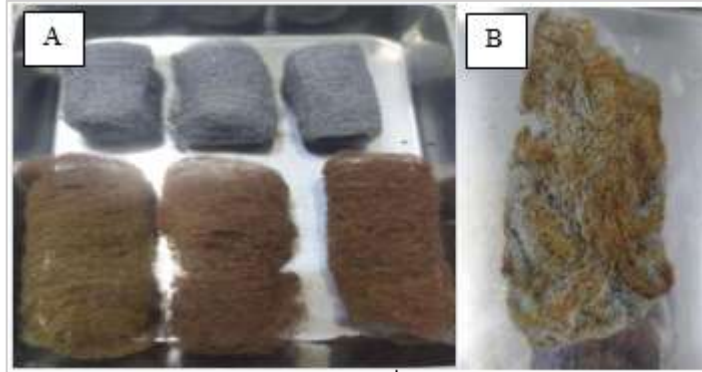
A pesagem realizada antes do processo de oxidação validou a informação da embalagem, de 60 g para cada unidade de palha de aço. Os sinais de oxidação surgiram em pouco tempo, durando cerca de 15 min para o vinagre de álcool (4%), e aproximadamente 20 min para a solução feita em laboratório.

Ao contrário do trabalho de Mercado (2012) e Haas (2013), no qual foram feitas análises especializadas das espécies de óxido de ferro e soluções de Ferro III, respectivamente, utilizadas nestes trabalhos, aqui não foram feitas análises após a oxidação da palha de aço. A justificativa é que o objetivo deste trabalho consiste na realização do tratamento do biogás usando-se de técnicas simples, porém funcionais, e materiais de baixo custo. As análises que foram descartadas requerem, além de conhecimento técnico específico, acesso à um laboratório e uso de materiais e soluções que resultam num processo que pode ser economicamente inviável.

Sendo assim, o único parâmetro medido após a oxidação foi a massa, que, medida na primeira amostra, observando-se um aumento de 0,10 g para o vinagre alcóolico e 0,05 g para a solução de ácido acético (4%). Portanto, deve-se ressaltar que, para o Filtro 2 (PAO), não foram usados metade da quantidade do total de palha de aço, pois a oxidação proporcionou um aumento de massa total de aproximadamente 180 g, representando uma economia de três unidades de palha

de aço do total necessário para o empacotamento da torre de filtragem. Este valor é aproximado porque durante o processo nem sempre foi possível usar a mesma quantidade de ácido. Isto não constitui problema, pois o objetivo é a oxidação, e não o ganho de massa. A figura abaixo mostra a palha de aço nos dois estados.

Figura 11 – Oxidação da palha de aço A) vinagre alcóolico e B) solução de ácido acético



Fonte: Elaboração do autor

É possível observar um tom mais claro na palha de aço mais à esquerda. Isso foi propositado e repetido em algumas unidades para que na parte superior da torre de filtragem prevalecessem as unidades menos oxidadas, visto ser a parte que está sujeita a saturar mais rápido devido ao fato de ser a que tem contato primeiro com o biogás, assim como é a que está exposta ao vapor de água que escorre para a base. Ou seja, as unidades que apresentam tons mais escuros receberam uma quantidade maior de ácido (15 pulverizações). Os resultados mostram que o vinagre de álcool foi mais eficaz do que o ácido acético, na promoção da corrosão.

4.2 Operação do sistema de filtros

O sistema de filtros funcionou durante 16 h, com um total de seis ciclos (6 medições). Os primeiros cinco ciclos tiveram duração unitária de 3 horas, onde a bomba operou com vazão de $2,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, descrita no item funcionamento da bomba. O último ciclo teve duração de 1 h, aumentando-se a vazão para $8,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. Ao final de cada ciclo mediam-se as concentrações na saída e, antes de iniciar um novo ciclo, as concentrações na entrada.

De acordo com as seis medições realizadas, o biogás a ser tratado apresentou as concentrações médias descritas na Tabela 4. Estes valores correspondem aos valores de pico medidos, pois, uma vez que a produção do biogás é contínua e as propriedades variam o tempo todo, a leitura vai variando, cabendo ao técnico em campo ter atenção ao registrar.

Tabela 4: Concentrações médias dos elementos do biogás a ser tratado

Componentes	Concentração
CH ₄	57,17 %
CO ₂	30,17 %
O ₂	1,30 %
H ₂ S	211 ppm

Fonte: Elaboração do autor

A concentração de H₂S da Tabela 4 representa um valor relativamente baixo em comparação com as faixas de produção das demais linhas de substratos relatados na literatura (Tabela 5). Isso deve-se possivelmente, dentre outros fatores, pela natureza química do(s) substrato(s) utilizados na biodigestão. Porém, a concentração torna propícia a instalação deste sistema de filtros, pois, em situação de vazamento despercebido esta quantidade de H₂S no biogás pode causar perda de olfato de acordo com Pirolli et al. (2016) e Mainier et al. (2005). Por outro lado, ANP (2017) estabeleceu a concentração máxima de 7,17 ppm de H₂S para proteção dos dutos contra corrosão e para evitar danos aos catalisadores dos veículos.

Tabela 5: Relação dos níveis de H₂S e as respectivas matérias orgânicas que

Tipo de resíduo	Concentração típica de H₂S no Biogás	
	(ppm)	(% v)
Pecuária	100 – 1000	0,01 – 0,1
Industrial	100 – 10000	0,01 – 1
Domésticos	1000 – 20000	0,1 – 2
Aterro sanitário	100 - 20000	0,01 – 2

Fonte: Carvalho (2017)

4.3 Remoção de H₂S

Neste trabalho, um sistema de sensores foi “substituído” por gasômetros, que, enquanto cheios (Figura 12), indicavam a necessidade de realização de leitura e partida para um novo ciclo. As leituras eram feitas retirando-se o gasômetro e conectando o pino do medidor de gases à saída da torre desejada. Vale ressaltar, porém, que as saídas poderiam estar conectadas no gasômetro grande, conectado ao sistema de produção do biogás, mas a adaptação que foi feita na saída não suportaria o peso das mangueiras pouco flexíveis usadas em tal sistema.

Figura 12 - Sistema de filtros em operação ao final do primeiro ciclo



Fonte: Elaboração do autor

Após dar início ao processo, foi feita a primeira medição para testar o estado de operação do sistema, quando foi observado algo incomum, pois as concentrações dos elementos desejados (Tabela 6) não eram tecnicamente plausíveis, especialmente pelas concentrações de CH₄ e O₂.

Tabela 6: Composição do biogás “tratado” no ciclo de teste do sistema

Tempo (h)	Filtro 1 (PAC)				Filtro 2 (PAO)			
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ S (ppm)
0	1,76	5,99	20,60	0,00	0,18	0,34	20,72	0,00

Fonte: Elaboração do autor

De acordo com Mercado (2012), as concentrações de CH₄ e O₂ são utilizadas para identificar possíveis vazamentos no piloto. As altas concentrações de O₂ da Tabela 6 denunciavam, portanto, um provável vazamento, que foi confirmado após uma verificação na conexão da mangueira da saída de gás do biodigestor.

A presença de oxigênio no biodigestor inibe a produção de CH₄, assim como a de outros gases como H₂S, já que os microrganismos que decompõem a matéria orgânica necessitam de um ambiente anaeróbio. No caso do sistema de filtros, não se tratando de produção e sim de tratamento do gás, acontece que o vazamento fez com que praticamente o sistema estivesse sendo alimentado com O₂ (ar), pois era o gás preferencial a ser puxado pela bomba.

Por outro lado, além de impossibilitar o tratamento do gás, a injeção acidental de grandes quantidades de O₂ no sistema pode provocar a autoignição da palha de aço em caso de saturação da palha de aço, pois, como visto ao longo do trabalho, a reação de regeneração é altamente exotérmica. Portanto, é necessário que as medições sejam contínuas para maior controle do

sistema. Mercado (2012) sugere o uso de sensores plugados em computador instalado no sistema para realização constante de leituras dos dados de interesse.

Neste trabalho, a utilização dos gasômetros possibilitou a medição controlada. Ou seja, para o caso dos primeiros cinco ciclos, por exemplo, se em 3 h os gasômetros não estivessem completamente cheios, isto era indicativo de algum vazamento no sistema, pois a vazão foi regulada de tal forma a promover o enchimento dos gasômetros num período de 3 (três) horas, conforme descrito na metodologia.

Os dados da Tabela 6 foram incluídos no trabalho apenas para exemplificar um sistema de filtros operando incorretamente, pela ocorrência de vazamento. Dado o ocorrido, a primeira medição foi anulada e deu-se início a nova partida do sistema, com as mesmas condições de operação. Lembrando que a concentração média inicial de H₂S foi de 211 ppm. A tabela a seguir mostra os dados obtidos após 16 h de funcionamento do sistema de filtros.

Tabela 7: Composição do biogás tratado durante os seis ciclos (16 h)

Ciclo	Tempo (h)	Filtro 1 (PAC)				Filtro 2 (PAO)			
		CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ S (ppm)
1°	3	56,90	30,19	1,36	202,77	57,00	30,16	1,20	192,85
2°	6	56,87	31,10	2,00	204,90	57,12	32,00	2,00	192,22
3°	9	57,08	31,86	2,31	198,74	57,23	30,18	2,24	185,26
4°	12	57,18	30,30	1,80	189,69	58,30	32,50	1,60	169,12
5°	15	56,89	30,04	1,52	172,38	57,89	30,04	1,33	150,53
6°	16*	57,26	31,02	1,06	209,27	58,82	31,22	0,98	198,05

Fonte: Elaboração do autor.

* Medição obtida com a vazão maior.

Conforme a Tabela 6, os dados de CH₄ e CO₂ exibiram variações relativamente pequenas, com concentrações variando entre 56,87 e 57,26% para o metano e entre 30,04 e 32,86% para o dióxido de carbono, para Filtro 1 (PAC); para o Filtro 2 (PAO), estes valores variaram entre 57,00 e 58,82% e entre 30,04 e 32,50, respectivamente. De acordo com Mercado (2012), variações em baixas proporções implica que o metano não está sendo diluído durante o processo.

Os dados também mostram que a remoção de H₂S ocorreu melhor nos primeiros cinco ciclos, onde a bomba operou com uma vazão reduzida. Mercado (2012) realizou a remoção de H₂S do biogás com três tipos de materiais e vazões diferentes, obtendo remoções mínimas em vazões

maiores. No mesmo trabalho é possível também observar que, operando com uma vazão maior e durante sete dias de tratamento do gás, a concentração de metano foi melhorada, em semelhança do que ocorreu no ciclo seis deste trabalho, embora que em valores muito baixos. A seguir, são mostrados os valores percentuais de remoção de H₂S durante os seis ciclos.

Tabela 8: Percentual de remoção de H₂S durante os seis ciclos (16 h)

Ciclo	Tempo (h)	Filtro 1 (PAC)	Filtro 2 (PAO)
		H ₂ S (%)	H ₂ S (%)
1º	3	3,90	10,40
2º	6	2,89	8,90
3º	9	5,81	12,20
4º	12	10,10	19,85
5º	15	18,30	28,66
6º	16	0,82	6,14

Fonte: Elaboração do autor

Os dados da Tabela 7 mostram que o filtro de palha de aço oxidada (PAO) atingiu um percentual de remoção de H₂S de 28,66% e o de palha de aço comercial, 18,30%. Embora do ponto de vista percentual pareça pouco, em termos de ppm estes valores representam uma diferença de 21,85 ppm. A Tabela 6 mostra, a partir do ciclo dois, uma remoção crescente ao longo do tempo. Isso implica que é possível remover maiores concentrações de H₂S caso seja adotado um tempo maior de tratamento.

Com um sistema operando durante 300 horas, Machado et al. (2015) realizou um experimento usando óxido de ferro em pó como material adsorvente para remoção de enxofre do biogás da fermentação anaeróbia de dejetos suínos, cujas concentrações médias eram de CH₄ 83,4 %, CO₂ 14,1 % e H₂S 2,5 %, obtendo valores de saída de 84,5%, 13,5% e 1,9%, respectivamente. Anerousis et al. (1985) também utilizou óxido de ferro, com diferentes granulometrias, chegando a alcançar uma remoção de um 98%, tendo uma concentração inicial de 200 ppm.

A utilização da palha de aço mostra-se eficiente na remoção de H₂S para concentrações baixas, na faixa da concentração trabalhada neste experimento. Neste caso, a palha de aço oxidada mostrou-se ser mais eficiente.

5 CONCLUSÃO

A oxidação da palha de aço promoveu um ganho total de massa de aproximadamente 180 g, representando uma economia de três unidades de palha de aço (60 g/unidade) a favor do Filtro 2 (PAC), do ponto de vista de empacotamento das torres. Além de promover maior remoção de H₂S, a oxidação proporcionou a racionalização na quantidade de palha de aço utilizada, diminuindo os custos.

As eficiências de remoção de H₂S de 18,30% e 28,66% representam reduções significativas de concentrações de H₂S do biogás e mostram que é possível alcançar maiores performances considerando, dentre outros fatores, períodos de operação mais longos. Quanto à eficiência no tratamento, os números favorecem ao Filtro 2 (PAO), que apresentou uma eficiência de 10,36% superior ao Filtro 1 (PAC).

Devido ao curto tempo de tratamento do gás, os resultados estão muito acima da concentração máxima estabelecida pela ANP (7,17 ppm) para proteção dos dutos contra corrosão e para evitar danos aos catalisadores dos veículos. Entretanto, a diferença nos resultados representa uma concentração de H₂S de 21,85 ppm, justificando, assim, a necessidade de uma pré-oxidação da palha de aço antes de ser submetida ao tratamento do biogás. Assim, os resultados reforçam o fato de que o uso da palha de aço continua sendo a opção mais economicamente viável no tratamento do biogás, especialmente em escala doméstica.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, Nicolas; BOIVIN, Steve. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 3, n. 1, p. 42-71, 2009.
- AL SEADI, Teodorita et al. *Biogas handbook* esbjerg. Denmark, October, 2008.
- ANEROUSIS, J. P.; WHITMAN, S. K. Iron sponge: Still a top option for sour gas sweetening. *Oil Gas J.:(United States)*, v. 83, n. 7, 1985.
- BEIL, Michael; BEYRICH, Wiebke. Biogas upgrading to biomethane. In: *The biogas handbook*. woodhead publishing, 2013. p. 342-377.
- BUI, Van Ga; NHAN, Hong Quang; TRUONG, Le Bich Tram. SMALL POWER ENGINE FUELED WITH BIOGAS. Annual Report of FY 2007, The Core University Program between Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) and Vietnamese Academy of Science and Technology (VAST), p. 265-271, 2008.
- COLTURATO, Luis Felipe de Dornfeld Braga. Dessulfuração de biogás da metanização da vinhaça: uma nova abordagem para remoção de altas concentrações de H₂S. 2015.
- DA SILVA JÚNIOR, A. H. et al. ANÁLISE DAS CONSEQUÊNCIAS EM POSSÍVEIS CENÁRIOS DE VAZAMENTO ENVOLVENDO O SULFETO DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 3, p. 562-567, 2015.
- DE SOUZA, Cláudio Leite. Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB. 2010.
- DA PAIXÃO, Mateus Vinicius Faria et al. Biogás como fonte energética. *Revista Pesquisa e Ação*, v. 4, n. 1, p. 129-145, 2018.
- DA SILVA, Marcio Luis Busi; MEZZARI, Melissa Paola. Tratamento e purificação de biogás. *Embrapa Suínos e Aves-Capítulo em livro científico (ALICE)*, 2019.
- DE NEVERS, Noel. *Air pollution control engineering*. Waveland press, 2010.
- EDWIGES, Thiago et al. Biodigestão anaeróbia de resíduos vegetais provenientes de central de abastecimento. 2017.

FREDDO, Alessandra et al. Estudo da remoção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio de biogás utilizando soluções absorvedoras. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

GLÓRIA, Roberto Meireles. Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos. 2009.

GLÓRIA, Roberto Meireles. Estudo da remoção dos gases metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos em efluentes de reatores UASB tratando esgoto doméstico. 2018.

HAAS, LUIZA BEATRIZ. Desenvolvimento de um filtro para remoção de H₂S de Biogás. UNIOESTE, Cascavel, fev, 2013.

KUNZ, A.; OLIVEIRA, PAVO. Reunião técnica sobre biodigestores para tratamento de dejetos de suínos e uso de biogás. Documentos, Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, n. 106, p. 1-53, 2006.

KUNZ, Airton; STEINMETZ, Ricardo Luis Radis; DO AMARAL, André Cestonaro. Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato. Embrapa Suínos e Aves-Livro científico (ALICE), 2019.

MACHADO, Neiton Silva et al. Remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos utilizando óxido de ferro, hidróxido de cálcio e carvão vegetal. Energia na agricultura, v. 30, n. 4, p. 344-356, 2015.

MAIA, Daltamir Justino et al. Experimento sobre a influência do PH na corrosão do ferro. Quim. Nova esc, v. 37, n. 1, p. 71-75, 2015.

MAINIER, Fernando B.; VIOLA, Eliana Delaidi Monteiro. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. 2005.

MATIELLO, Sabrina. Avaliação da eficiência de um filtro de adsorção com carvão ativado na purificação de biogás proveniente da fração orgânica dos resíduos urbanos. 2017.

MERCADO, Alvaro Guzmán et al. Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro. 2012.

MORGADO, Nuno André. Adsorventes renováveis para a dessulfurização de biogás. 2018. Tese de Doutorado.

PIROLI, Mateus et al. Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás provindo da digestão de efluente suinícola utilizando biofiltro em escala piloto. 2016.

Prime Combustão Industrial - <http://www.primecombustao.com.br/detalhes/101/analizador-multi-gs-porttil-optima7>. Acessado em 13/08/2021.

ROHSTOFFE, FACHAGENTUR NACHWACHSENDE. Guia Prático do Biogás Geração e Utilização. Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha, 2010.

RYCKEBOSCH, Eline; DROUILLON, Margriet; VERVAEREN, Han. Techniques for transformation of biogas to biomethane. Biomass and bioenergy, v. 35, n. 5, p. 1633-1645, 2011.

SANTOS, Marcelo Valério dos. Principais problemas dos motores a biogás e tecnologias de biometanização: estudo de caso. 2016.

SHELFORD, Timothy; GOOCH, Curt. Hydrogen Sulfide Removal from Biogas: Iron Sponge Basics. 2017.

SURENDRA, K. C. et al. Biogas as a sustainable energy source for developing countries: Opportunities and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 31, p. 846-859, 2014.

CARVALHO, Caroline Gomes. Desenvolvimento de nanofiltro para remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás. 2017.