

Capítulo IV

TRATAMENTO E PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

*Marcio Luis Busi da Silva
Melissa Paola Mezzari*

Introdução

No Brasil, o uso energético do biogás vem sendo realizado há pelo menos 40 anos, quando foi iniciado e integrado no modelo da “revolução verde” nos anos 70. Na última década, o biogás tem sido utilizado como fonte de energia nacional, principalmente devido ao incentivo do mercado de créditos de carbono, que busca a redução das emissões do metano – componente do biogás contribuinte do efeito estufa. Atualmente, o Brasil tem 123 usinas de biogás operantes que destinam seu uso para a produção de energia térmica, elétrica, mecânica e produção de biometano/GNV (Figura 1) (CIBiogás, 2016). Os substratos utilizados na biodigestão provêm de diversas fontes industriais e agropecuárias.

O grau de pureza e a concentração de metano são os principais fatores a serem considerados em termos de potencial calorífico do biogás, que varia entre 15 e 30 MJ Nm⁻³ (Abatzoglou; Boivin, 2009). Dentre os principais contaminantes que afetam o potencial energético do biogás, destacam-se o sulfeto de hidrogênio (H₂S), o dióxido de carbono (CO₂),

e amônia (NH_3). Dependendo da composição do substrato utilizado na biodigestão anaeróbia, o biogás bruto produzido poderá apresentar concentrações de H_2S que variam entre 100 e 10.000 ppm (mg m^{-3}) e, em casos extremos, até 30.000 ppm (Beil; Beyrich, 2013). O H_2S é um gás que confere mau odor, além de ser corrosivo e tóxico (Hendrickson et al., 2004; Ni et al., 2000). Com relação à saúde humana e toxicidade, sabe-se que a exposição contínua à baixa concentração gasosa de H_2S (15-50 ppm) resulta em irritação da mucosa no trato respiratório, podendo ocasionar dores de cabeça, tonturas e náusea (MSDS, 1996). Concentrações elevadas entre 200 e 300 ppm resultam em parada respiratória; e exposições a concentrações acima de 700 ppm por mais de 30 minutos são fatais (MSDS, 1996). Apesar de ser um gás inflamável que contribui no potencial energético do biogás, a presença do H_2S causa corrosão nos tanques de armazenamento, tubulações metálicas e motores de combustão, e resulta na deterioração da infraestrutura de produção do biogás (Garcia-Arriaga et al., 2010).

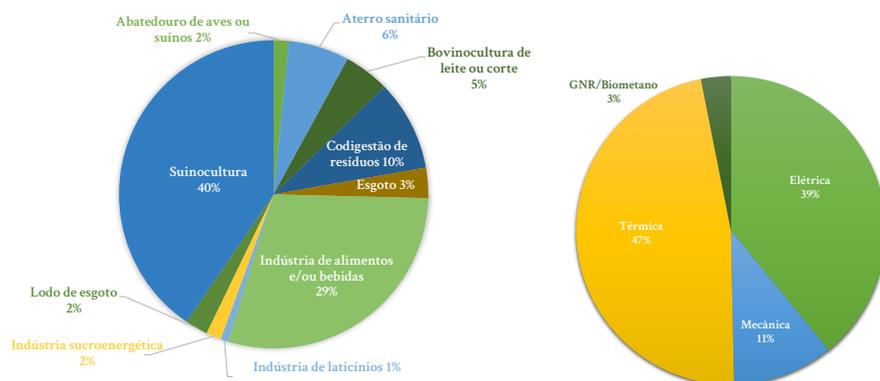


Figura 1. Distribuição e variedade de substratos utilizados na biodigestão anaeróbia (esquerda) e aplicação energética do uso do biogás (direita) das usinas brasileiras operantes.

O dióxido de carbono (CO_2) é um dos principais constituintes do biogás, correspondendo a um volume de 20 a 30% em substratos provenientes de resíduos da agricultura (Wellinger et al., 2013). A presença do CO_2 interfere diretamente no potencial energético do biogás por ser inerte em termos de combustão e ocupar volume.

A amônia (NH_3) também é outro contaminante bastante comum no biogás originado a partir de resíduos agrícolas e presente em concentrações que variam entre 50 a 100 mg.m^{-3} (Wellinger et al., 2013). A amônia apresenta propriedades corrosivas e tóxicas. Durante os processos de combustão incompleta em motores, por exemplo, ocorre a liberação de óxidos de nitrogênio (NO_x) para a atmosfera, os quais podem contribuir na formação de chuva ácida e resultar em problemas respiratórios (Latha; Badarinath, 2004).

Além da mistura de gases, o biogás também apresenta água (umidade) em sua composição, em concentrações médias de 6% quando a 40°C . Quando não removida do biogás, a água pode acumular nos dutos via processos de condensação, resultando em problemas de corrosão, e/ou entupimento em caso de congelamento. A Tabela 1 destaca os principais problemas causados por contaminantes presentes no biogás e a concentração máxima permitida conforme a aplicação.

Neste contexto, é necessária a implantação de tecnologias de tratamento do biogás para a geração de um combustível de qualidade que possa ser eficientemente convertido em energia térmica, elétrica, e/ou mecânica. Atualmente, os processos de tratamento e purificação do biogás têm como premissas: (1) ajuste do valor calorífico e a remoção de contaminantes que afetam a qualidade do biogás e a vida útil dos componentes do sistema; e (2) a purificação do biogás e a concentração do biometano para sua inserção em linhas de distribuição e transporte de biogás (Figura 2).

O presente capítulo fornece informações sobre as técnicas de tratamento do biogás mais comumente utilizadas, incluindo as vantagens e desvantagens de cada processo, assim como noções básicas de dimensionamento. É importante salientar que a escolha da tecnologia de tratamento depende diretamente da vazão do biogás produzido, da composição do biogás e, principalmente, do nível de purificação do biogás que se pretende alcançar (Figura 2). Sistemas de tratamento mais complexos e de alto custo de implantação e operação permitirão alcançar níveis superiores de purificação do biogás, visto que estes permitem remover de forma mais efetiva e eficiente os contaminantes. No entanto, o condicionamento do biometano com alto grau de purificação nem sempre é

necessário. Neste caso, sistemas de tratamento mais simples e de baixo custo poderão ser utilizados, desde que atendam aos requisitos mínimos exigidos para cada tipo de aplicação (Tabela 1).

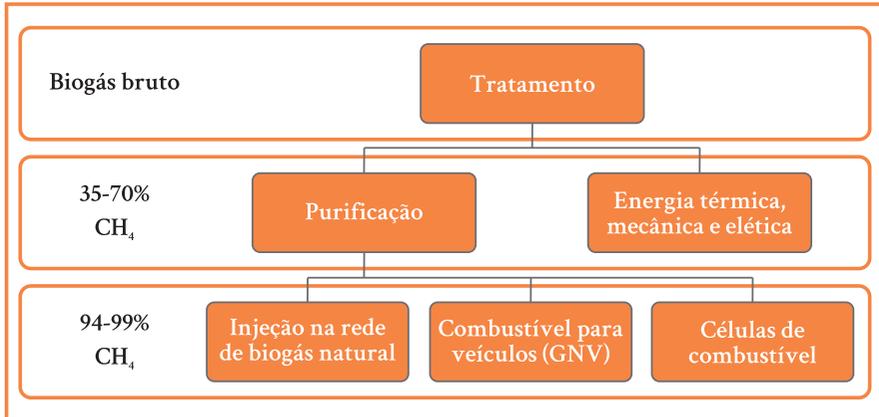


Figura 2. Etapas de tratamento e purificação do biogás para concentração do biometano de acordo com o seu uso final.

A eficiência de remoção dos contaminantes em um sistema de tratamento é obtida através de análises físico-químicas realizadas para a caracterização do biogás na entrada e na saída do tratamento. Além de análises específicas para determinação da concentração do contaminante, podem ser calculados também o índice de Wobbe, a densidade relativa, e o poder calorífico do biogás (Wellinger et al., 2013). No caso do condicionamento ou purificação do biogás para injeção na rede de biogás, deve-se também determinar a concentração dos constituintes através de análises específicas (ABNT, ISO, ASTM) de acordo com a Resolução nº. 16 da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Tabela 1. Principais impurezas do biogás, problemas gerados e requisitos de qualidade para fins energéticos.

Contaminante	Problemas	Requisitos de aproveitamento energético
Água	<ul style="list-style-type: none"> Corrosão de compressores, tanques de combustíveis e motores pela formação de ácidos com H_2S, NH_3 e CO_2 Acumulação de água nos dutos Condensação ou congelamento por pressão 	Remoção para desempenho em motores de combustão interna, microturbinas, células de combustível de carbonato fundido; conversão à biometano
Material particulado	Entupimento pela acumulação em compressores, tanques de combustíveis e motores	
Oxigênio	Perigo de misturas explosivas pela elevada concentração de O_2 no biogás	
Amônia	Corrosão pela dissolução em água	
Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)	<ul style="list-style-type: none"> Corrosão de compressores, tanques de combustíveis e motores Concentrações tóxicas no biogás ($> 5 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$) Formação de SO_x pela combustão 	<ul style="list-style-type: none"> < 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
Dióxido de Carbono (CO_2)	Baixo valor energético	$< 2\%$ na conversão a biometano
Siloxanos	Formação de SiO_2 e quartzo microcristalino pela combustão; deposição em velas de ignição, válvulas e cilindros	<ul style="list-style-type: none"> 9-44 ppm para motores de combustão interna 0,42 ppm para geradores 0,05-0,08 ppm para turbinas e microturbinas < 100 ppb para células de combustível
(Não gerados por resíduos agrícolas) Halogénios	Corrosão em motores de combustão	< 1 ppm para células de combustível

Fonte: Adaptado de Ryckebosch et al. (2011) e Sun et al.(2015).

Remoção da água

O biogás bruto obtido na saída do biodigestor apresenta-se saturado de umidade que deve ser efetivamente removida. Os métodos de remoção de água do biogás bruto geralmente permitem também a remoção simultânea de impurezas como o material particulado e a espuma (quando houver). A remoção da água é geralmente realizada na primeira etapa de filtragem do biogás para prevenir a corrosão de compressores e tubulações.

Dentre os métodos mais utilizados estão a separação física da água por condensação ou a secagem química (Tabela 2). As principais técnicas de condensação utilizam separadores de ciclone; desembaçadores com tela de malha fina (porosidade de 0,5-2 μm); e tubulação contendo purgador para separar e eliminar o vapor condensado (Novak et al., 2016; Ryckebosch et al., 2011). O resfriamento da tubulação aprimora a condensação, sendo geralmente mais eficiente na remoção da umidade do biogás. Entretanto, existe o alto custo de implantação e manutenção desta prática, a qual se torna mais complexa com a instalação de resfriadores e tubulações associadas. A secagem química abrange o uso de reatores cilíndricos contendo no seu volume interno materiais absorventes como o trietileno glicol ou sais higroscópicos ou adsorventes como zeólitas, gel de sílica ou óxido de alumínio (Novak et al., 2016; Ryckebosch et al., 2011). A secagem química é uma técnica predominante, contudo, os materiais precisam ser trocados e regenerados frequentemente para a manutenção da eficiência de remoção da umidade do biogás (Tabela 2). Durante a primeira etapa de tratamento para a remoção da umidade, também pode ocorrer remoção simultânea de partículas e hidrocarbonetos (Ryckebosch et al., 2011). A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens dos sistemas convencionais para remoção da umidade presente no biogás. A Figura 3 representa um dessecador com material absorvente com a função principal de remoção de água do biogás.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens das técnicas de remoção de água do biogás.

Processo	Técnicas	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> • Sílica gel • Peneira molecular • Alumina 	<ul style="list-style-type: none"> • Os materiais adsorventes podem ser regenerados • Estes podem ser destinados a qualquer uso do biogás e com baixos custos operacionais 	<ul style="list-style-type: none"> • As colunas de adsorção devem ser operadas em pressão de 6-10 bar • Partículas e óleo devem ser removidas previamente
Absorção	<ul style="list-style-type: none"> • Etileno glicol • Selexol • Sais higroscópicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Os materiais podem ser regenerados • Remoção simultânea de partículas e hidrocarbonetos • Não são compostos tóxicos • Eficiência de remoção alta 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de temperaturas e pressões altas para regeneração da solução absorvedora • Precisa tratar volumes de gás elevados (>500 m³ h⁻¹) para ser econômico
Refrigeração	<ul style="list-style-type: none"> • Arrefecimento a 2°C 	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica mais eficiente na remoção da umidade do biogás 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado consumo de energia para manter a refrigeração do sistema
Condensação	<ul style="list-style-type: none"> • Desembaçadores separadores de ciclone • Sistemas de troca de calor na tubulação • Tubulação com sistema de purga do vapor de água 	<ul style="list-style-type: none"> • Podem ser aplicadas como pré-tratamento em todos os sistemas de geração de biogás • Redução de vapor de água em até 0,15% do volume inicial • Elimina partículas de hidrocarbonetos e óleo, tecnologia simples 	<ul style="list-style-type: none"> • As tubulações devem ser longas e instaladas com inclinação para permitir purga do vapor de água • Tubulações devem ser resistentes ao congelamento

Fonte: Adaptado de Ryckebosch et al. (2011).



Fonte: AVP, Air & Vaccum, Inc. (<http://airvacuumprocess.com>).

Figura 3. Exemplo de um dessecador para remoção da água do biogás: reator preenchido com material adsorbente (zeólitas).

Remoção de H_2S

A remoção do H_2S pode ser realizada por processos biológicos, físicos ou químicos. O processo de dessulfurização está dividido em duas fases: (1) fase primária, que reduz os níveis de H_2S a <500 ppm, podendo alcançar remoção eficiente de aproximadamente 100 ppm; e (2) fase de precisão, que ajusta as concentrações de H_2S nas especificações e requisitos para injeção na rede de biogás natural. Neste caso, as concentrações de H_2S são reduzidas a menos de 0,005 ppm. Além desta classificação, os métodos de dessulfurização podem ainda ser divididos em métodos internos ou externos, quando ocorrem dentro ou fora do biodigestor, respectivamente (Figura 4).

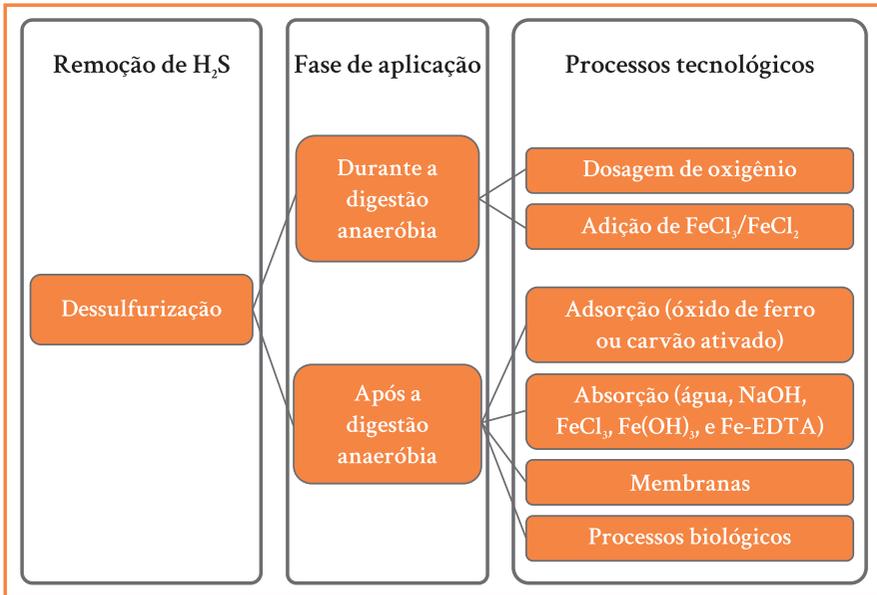


Figura 4. Processos tecnológicos mais comumente observados para a dessulfurização do biogás.

Remoção de H₂S dentro do biodigestor

Dosagem de oxigênio

A dessulfurização dentro do biodigestor ocorre através da micro-aeração ou injeção direta de ar (ou oxigênio puro através do uso de cilindros de gases especiais). Na presença do oxigênio, o crescimento de bactérias que oxidam o H₂S é estimulado, ocorrendo o processo de dessulfurização biológica do H₂S em enxofre elementar. A oxidação é realizada pela ação de um grupo especializado de microrganismos oxidantes de sulfeto e que são amplamente encontrados no meio anaeróbio de biodigestores (e.g. *Thiobacillus* spp. e *Acidithiobacillus* spp.).

Para aplicação desta técnica, o suprimento de oxigênio precisa ser cuidadosamente calculado e monitorado. Se a razão molar de consumo de oxigênio com sulfeto (O_2/S_2^-) for maior ou igual a dois (≥ 2), o sulfato (SO_4^{2-}) será o principal produto a ser formado. No entanto, se a razão (O_2/S_2^-) apresentar valores entre 0,5 a 1,0, os produtos formados serão representados em sua maioria pelo enxofre elementar (S^0).

Para controlar a razão molar entre oxigênio e sulfeto (O_2/S_2^-) no biodigestor, utilizam-se medidores de potencial de oxidação-redução (ORP) (Khanal; Huang, 2003). Valores de ORP na ordem de -100 a -400 mV indicam formação de enxofre elementar como produto principal, respondendo por mais de 80% do H_2S removido (Janssen et al., 1998; Krishnakumar et al., 2005). Para o controle de injeção de ar provido por bombeamento (bombas injetoras convencionais para gases de aeração), um sensor de medição do potencial redox deve ser instalado na parte aérea superior do biodigestor. Dependendo do ponto de ajuste do ORP, um controlador automático aciona uma válvula solenoide para abrir ou fechar o sistema de injeção de ar.

Apesar de ser uma metodologia simples, eficiente e de baixo custo para a remoção de H_2S , existem desvantagens associadas ao processo. A dosagem errada de ar no sistema pode vir a causar misturas potencialmente explosivas (6-12% v.v⁻¹ de oxigênio). A presença de oxigênio no biodigestor pode gerar inibição na produção de metano, visto que microrganismos metanogênicos são sensíveis à presença do oxigênio. Além disso, a oxidação do H_2S pode gerar depósitos de enxofre elementar dentro do biodigestor, aumentando o volume de lodo, que deverá ser removido com frequência. Dependendo do uso final do biogás, a presença de gases traços de oxigênio e nitrogênio resultantes da adição de ar no sistema pode limitar a aplicabilidade do uso do biogás.

Adição de cloreto de ferro

O cloreto de ferro reage com o H_2S formando sulfeto de ferro insolúvel (FeS) através da reação de precipitação do sal de ferro. 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. Estas reações químicas são muito eficientes na redução de H_2S (Tabela 3), entretanto, os níveis de remoção não são suficientes para concentrações limites estabelecidas em células a combustíveis ou na injeção de gasodutos de biogás natural. As concentrações alcançadas com esta metodologia são ≤ 100 ppm de H_2S (Ryckebosch et al., 2011), sugerindo sua aplicação para purificação de biogás para uso em caldeiras, motores ou turbinas.

Apesar de ser uma técnica de baixo custo e simples, a reação de precipitação do enxofre é dependente do pH, sendo menos eficiente em condições ácidas. Contudo, os processos metanogênicos geralmente atuam na remoção da acidez do meio (remoção de H⁺, CO₂ e ácidos orgânicos utilizados como substrato biológicos) o que torna o meio naturalmente bem tamponado com pH variando entre 7 e 8. A falta de seletividade dos reagentes com o enxofre possibilita a ocorrência de reações paralelas, resultando na redução da eficiência de remoção do H₂S (Devai; Delaune, 2002; Speece, 2008). Neste caso, uma maior concentração de agente oxidante (Tabela 3) é necessária para garantir a eficiência estequiométrica da reação com o enxofre, o que implica em maiores quantidades de reagentes a serem utilizados e, portanto, aumentando os custos e complexidade da técnica. A formação de precipitados dentro do biodigestor é um problema potencial.

O sedimento formado deve ser frequentemente removido do biodigestor para evitar perdas do volume interno e alteração da capacidade de produção de biogás por mudanças no tempo de retenção hidráulica. Biodigestores que não possuem mistura completa podem sofrer com ineficiente remoção de H₂S por ausência de homogeneidade necessária para favorecer eficiente reação química.

A demanda estequiométrica nos processos de tratamento químico permite calcular as quantidades teóricas de reagentes e produtos a serem adicionados para a dessulfurização. A Tabela 3 mostra a quantidade de reagente a ser utilizada com base nestes cálculos.

Tabela 3. Cálculos estequiométricos e demanda estequiométrica nos processos de tratamento físico-químicos e biológicos para a remoção de H₂S do biogás.

Tratamento	Reações estequiométricas	Demanda química
FeCl ₃ /FeCl ₂	$2FeCl_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + S + 6HCl$	0,31 g FeCl ₃ /g H ₂ S
Fe(OH) _n	$2Fe(OH)_3 + H_2S \rightarrow 2Fe(OH)_2 + S + 2H_2O$ $2Fe(OH)_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2H_2O$	0,16 g Fe(OH) ₃ /g H ₂ S 0,19 g Fe(OH) ₂ /g H ₂ S
Óxidos de ferro	$FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O$ $Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$	0,47 g FeO/H ₂ S 0,64 g Fe ₂ O ₃ /g H ₂ S

Remoção de H_2S após o biodigestor

Processos de adsorção

Diversos materiais adsorventes como zeólitas sintéticas, carvão ativado, gel de sílica ou alumina são utilizados para remover H_2S , N_2 , NH_3 , H_2O dentre outros compostos do biogás (Beil; Beyrich, 2013; Ryckebosch et al., 2011). Os reatores contendo materiais adsorventes são instalados em série, na linha do biogás. Estes reatores na forma de colunas operam em etapas distintas, como: adsorção, despressurização, dessorção e pressurização. A adsorção dos contaminantes ocorre sob pressão (~ 800 kPa) e a dessorção ocorre pela despressurização do leito, permitindo a remoção dos contaminantes e a regeneração do adsorvente.

Embora a remoção de H_2S possa ser realizada por este processo, a recomendação é que este seja removido previamente através de outros processos de purificação já mencionados anteriormente, pois a presença do H_2S pode fazer com que a adsorção no material torne-se irreversível (Ryckebosch et al., 2011). 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. Durante a adsorção, gases como o O_2 e N_2 podem ser removidos, desde que o material adsorvente apresente seletividade a estes elementos e seja aplicado em condições específicas de pressão atmosférica (Ryckebosch et al., 2011).

Os adsorventes mais comumente utilizados são o carvão ativado e o óxido de ferro (Abatzoglou and Boivin, 2009). Com relação ao carvão ativado, este pode ser impregnado com permanganato de potássio ($KMnO_4$), iodeto de potássio (KI), carbonato de potássio (K_2CO_3) ou óxido de zinco (ZnO), os quais agem como catalisadores, resultando no aumento da velocidade de reação de oxidação do H_2S (Petersson, 2013). O carvão ativado impregnado com sais metálicos de efeito catalisador apresenta uma maior capacidade de adsorção do H_2S devido à combinação de microporosidade e propriedades oxidativas. Exemplos de óxidos metálicos também incluem Fe_2O_3 , Cu_2O e MnO (Wiheeb et al., 2013).

O H_2S reage facilmente com óxido de ferro, hidróxido de ferro e óxido de zinco, formando sulfeto de ferro ou sulfeto de zinco, respectivamente. O método é normalmente conhecido como *iron sponge* (do inglês “esponja de ferro”) porque utiliza uma base sólida, no caso lã de aço, recoberta com limalha de ferro para formar o leito de reação (Figura 5). Uma alternativa ao uso da lã de aço são as lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro, que vêm sendo utilizadas preferencialmente como leito da reação.

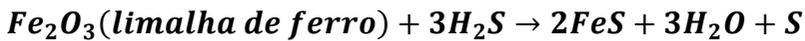


Ilustração: Marcio Busi

Figura 5. Esquema de um filtro instalado em série na linha de biogás contendo limalha de ferro como material adsorvente. Detalhe de oxidação da limalha de ferro.

Os processos de adsorção são extremamente eficientes na redução do H_2S (< 5 ppm) e amplamente aplicados quando há a necessidade de alcançar baixos níveis de H_2S no biogás, como é o caso de células a combustível e biometano (Beil; Beyrich, 2013). Uma das grandes desvantagens desta prática de filtragem está na acumulação de sulfeto férrico. Este é formado a partir da reação de oxidação do H_2S com o ferro, e na presença de ar reage exotermicamente causando ignição instantânea e risco

de explosão. Este é conhecido como um processo pirofórico. A equação química de formação do sulfeto férrico está demonstrada na Equação 1:



Equação 1

Outras desvantagens incluem o custo elevado do sistema e dificuldades de operação e manutenção, os quais exigem regeneração ou troca frequente dos materiais adsorventes. Também há envolvimento de custos energéticos durante o processo de regeneração, pois há necessidade do uso de elevadas temperaturas (450°C) para atingir este objetivo. A negligência de uma manutenção rigorosa resulta na perda da eficiência de remoção de contaminantes, o que compromete a qualidade e o uso final do biogás.

Para o dimensionamento do sistema, o material adsorvente é colocado em um reator instalado em série na linha do biogás. Geralmente, estes reatores são construídos em material inerte à corrosão, como containers de PVC ou até mesmo aço inox (o último apresentando elevados custos). A quantidade (ou volume) de material adsorvente a ser utilizado é calculada conforme a massa necessária para satisfazer a estequiometria da reação (Tabela 3). No caso do uso de carvão ativado impregnado com solução oxidante, espera-se uma capacidade de adsorção de 150 miligramas de H₂S por grama de carvão ativado. No caso do carvão ativado não impregnado, a capacidade de adsorção reduz-se a 20 miligramas de H₂S por grama de carvão ativado (Abatzoglou; Boivin, 2009). Após atingir saturação e perda de eficiência de adsorção e a consequente remoção de H₂S, é necessário trocar o carvão ativado. A massa de carvão ativado a ser utilizada por dia (ou meses, de acordo com a vazão de biogás produzido e dimensão do reator adsorvente) pode ser estimada através da vazão do biogás (Q; m³.d⁻¹) multiplicada pela concentração do H₂S encontrada no biogás (C; kg.m⁻³). Com base no resultado obtido, a massa de carvão a ser utilizada é normalizada pela capacidade máxima de adsorção mencionada acima.

Processos de absorção

Os processos de absorção abrangem métodos químicos utilizando a água, reagentes e/ou solventes orgânicos. Durante a lavagem do biogás, os contaminantes que apresentam maior solubilidade são dissolvidos e retirados juntamente com a água. A lavagem do biogás para remoção do CO_2 pode ser realizada de forma bastante efetiva sob alta pressão (1.000-2.000 kPa). Após a descompressão e a dessorção, o CO_2 é liberado para a atmosfera e a água é regenerada. Esta tecnologia simples de baixo custo resulta em uma remoção eficiente (95%) de CO_2 (Beil; Beyrich, 2013; Ryckebosch et al., 2011). As concentrações finais de CH_4 obtidas variam entre 93-98%.

Comparado com a água, a presença de reagentes orgânicos ou químicos apresentam maiores taxas de absorção de CO_2 . Alguns exemplos de reagentes orgânicos incluem o polietileno glicol (Selexol®) e o tetra-etileno glicol dimetil éter (Genosorb®) (Beil; Beyrich, 2013; Ryckebosch et al., 2011). Os solventes químicos, geralmente utilizados no processo de absorção, incluem soluções aquosas de aminas, soluções de sais alcalinos ou soluções contendo ferro (Zhao et al., 2010). A absorção química utiliza baixa pressão atmosférica (50-150 mbar) e a solução química é regenerada na coluna de dessorção por processos de aquecimento (106 – 160°C) (Beil; Beyrich, 2013). O biogás tratado deve passar por processo de secagem para retirar o vapor de água formado devido ao aquecimento da coluna de dessorção (Beil; Beyrich, 2013).

As taxas de recuperação do CH_4 são elevadas, resultando em valores próximos a 99,9%. Apesar de ser uma técnica bastante eficiente na remoção de H_2S (>97%), 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.

Para a lavagem do biogás, geralmente, utilizam-se reatores com material resistente à corrosão (PVC ou aço inox). Os reatores são geralmente cilíndricos, onde o volume interno é preenchido com água contendo ou não soluções químicas. A circulação interna do meio líquido de lavagem ocorre através de bombeamento. Para poder otimizar o tempo

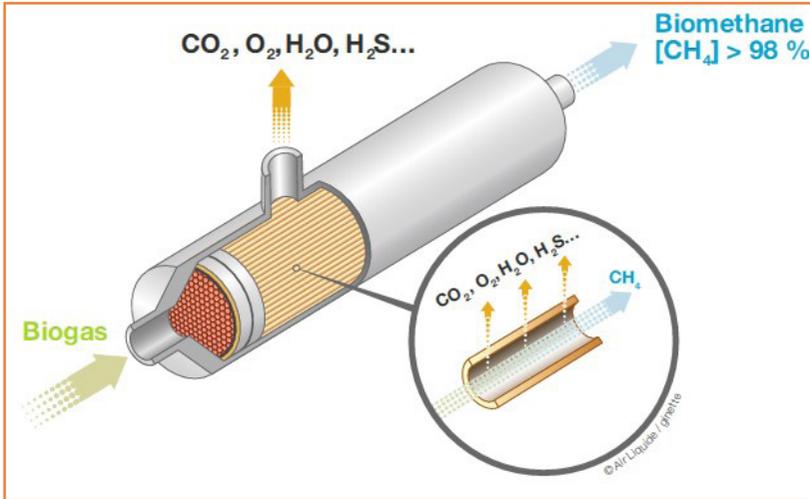
de reação e contato entre o CO_2 e H_2S , os reatores são geralmente construídos com maior comprimento e pequeno diâmetro e dispostos na posição vertical. O biogás entra na parte de baixo do reator e flui em modo contracorrente ao fluxo do líquido até a parte superior do reator onde é coletado.

Separação por membranas

A utilização de processos de separação com membranas ou permeação de gases compreende a separação do metano dos demais contaminantes do biogás por processos de difusão. Os tipos de contaminantes a serem separados estão associados ao tipo de membrana, estrutura, permeabilidade e tempo de vida. Os materiais mais utilizados no preparo de membranas para a separação CO_2/CH_4 são poliméricos ou inorgânicos (Basu et al., 2010), dentre os quais a poliimida e o acetato de celulose são os mais utilizados (Budzianowski, 2016). Membranas compostas por material inorgânico apresentam de 5 a 10 vezes mais seletividade do que as membranas poliméricas convencionais (Budzianowski, 2016).

O tratamento utilizando membranas (Figura 6) envolve a separação por alta pressão (eficiência de remoção aproximada de 96%) ou por absorção biogás-líquido (eficiência de 98%) (Ryckebosch et al., 2011). O processo de tratamento é feito em sistemas compactos e geralmente não exigem manutenção frequente (Zhao et al., 2010). Alguns exemplos de membranas disponíveis no mercado internacional são PRISM®, SEPURAN®, PermSelect®, e Valopur®.

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



Fonte: <http://www.apsleyfarms.co.uk/gas-to-grid>

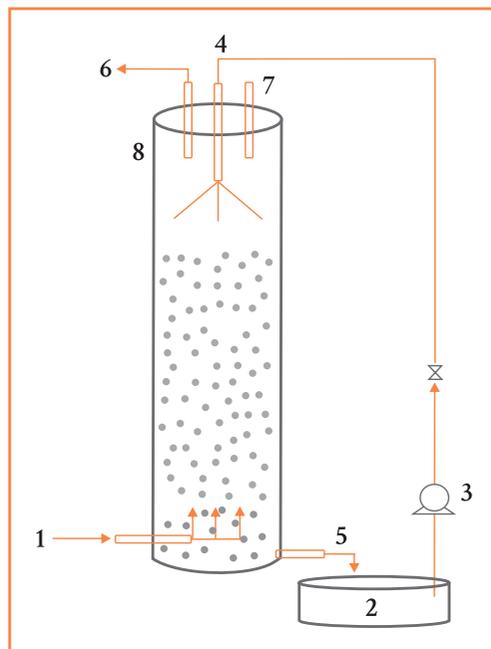
Figura 6. Esquema de um sistema de filtragem do biogás utilizando membranas. O filtro é instalado em série na linha do biogás.

Processos biológicos

O processo biológico é mediado por bactérias capazes de oxidar o H₂S à sulfato (SO₄²⁻) e/ou enxofre elementar (S⁰) na presença de oxigênio ou nitrato como aceptores de elétrons (Prescott et al., 2002). Exemplos de bactérias que oxidam o H₂S são: *Thiobacillus* sp., *Thermothrix* sp. e *Thiothrix* sp. (Stainier et al., 1986). Estes microrganismos são frequentemente encontrados em vários ambientes e conhecidos como quimiotróficos. O CO₂ presente no meio é utilizado como fonte de carbono para multiplicação celular. Portanto, a remoção fortuita do CO₂ pode também ser beneficiada com o uso de um biofiltro (Syed et al., 2006).

Biofiltros são reatores geralmente feitos com materiais resistentes à corrosão, podendo apresentar diversas configurações (Syed et al., 2006). Na prática, estes reatores são preenchidos internamente com materiais porosos (ex.: Bioballs®; Pirolli et al., 2016) que possuem elevada área superficial para fixação de microrganismos (biofilmes) e não restringem a passagem do biogás. Uma solução de nutrientes rica em nitrogênio (preferencialmente na forma de nitratos) e fósforo é continuamente bombeada para dentro do biofiltro. Esta solução percola sobre

o material poroso interno do reator de forma a manter a população de bactérias metabolicamente ativas no processo de oxidação do H_2S . O enxofre removido pela filtração, juntamente com alguns nutrientes ainda presentes no efluente líquido, pode ser descartado sem necessidade de tratamento, sendo ainda usado como excelente fonte de fertilizante líquido. A Figura 7 demonstra um desenho esquemático do biofiltro.



Fonte: (Pirolli et al., 2016).

Figura 7. Representação de um biofiltro. (1) Entrada do biogás; (2) reservatório contendo solução nutriente ou digestato diluído; (3) bomba de circulação; (4) entrada da solução nutriente com dispersor interno para garantir distribuição uniforme e homogênea em toda superfície do material poroso interno; (5) saída da solução líquida nutriente; (6) saída do biogás purificado; (7) termômetro (não necessário); (8) Reator em PVC contendo em seu interior material poroso para fixação bacteriana (ex.: *bioballs*).

Os biofiltros apresentam ótimo custo-benefício na remoção de contaminantes, sendo capazes de remover até 100% do H_2S presente no biogás. Um dos inconvenientes é a preparação da solução de nutrientes para o biofiltro que precisa ser trocada regularmente. Contudo, para reduzir a mão de obra e ainda os custos associados aos nutrientes, o efluente diluído do próprio biodigestor anaeróbio pode ser utilizado como solu-

ção nutritiva para o biofiltro (Pirolli et al., 2016). Neste caso, o digestato também serve como ótima fonte de inóculo de bactérias oxidantes do H_2S , as quais passam a colonizar o interior do biofiltro. Os biofiltros são geralmente limitados pela baixa cinética biológica de oxidação do H_2S . Desse modo, o processo é mais recomendado para sistemas com baixas vazões. O dimensionamento de biofiltros maiores é possível para atender maiores vazões, contudo, os custos passam a ser mais significativos.

O uso de biofiltros utilizando microalgas vem demonstrando resultados bastante promissores na remoção de CO_2 e H_2S do biogás (Conde et al., 1993; Mann et al., 2009; Prandini et al., 2016). Geralmente, lagoas de estabilização e tratamento são utilizadas para o tratamento do digestato produzido pelo biodigestor. O digestato é um efluente rico em nitrogênio e fósforo, e quando despejado nestas lagoas resulta em processos de eutrofização devido ao elevado crescimento de microalgas (Figura 8).

Durante o processo de filtragem do biogás, as microalgas utilizam CO_2 como fonte de carbono para o crescimento celular através da fotossíntese. O oxigênio gerado pela fotossíntese serve como acceptor de elétrons, o qual é utilizado por bactérias oxidantes de H_2S . Com isso, 100% do CO_2 e H_2S são removidos do biogás. A elevada concentração de CO_2 presente no biogás estimula o crescimento de microalgas e, consequentemente, aumenta a velocidade de consumo de nutrientes (ficorremediação) e a eficiência de tratamento do digestato. A vantagem da técnica de remoção de CO_2 pelas microalgas consiste no desenvolvimento de uma plataforma integrada entre o tratamento do digestato e a filtragem do biogás. Na prática, o biogás pode ser borbulhado em reatores fechados do tipo fotobiorreatores contendo efluente líquido diluído e microalgas (Figura 8). A vazão do biogás (Q ; $m^3 \cdot dia^{-1}$) a ser utilizada no biofiltro depende da atividade biológica de remoção dos contaminantes pelas microalgas. Para determinar a eficiência de purificação do biogás por microalgas, ensaios cinéticos são realizados em sistemas piloto.



Foto: Melissa Paola Mezzari

Figura 8. Eutrofização de lagoas de tratamento e estabilização pela presença de microalgas (esquerda). Fotobiorreatores em escala laboratorial (direita).

Criogenia

A purificação do biogás por processo de criogenia é uma técnica pouco utilizada e encontra-se em contínuo desenvolvimento (Ryckebosch et al., 2011). Durante o tratamento criogênico, o biogás bruto é seco e comprimido a alta pressão (8.000 kPa) sob condições controladas de temperatura (resfriamento), resultando na separação do CH_4 (>97%) e na remoção do CO_2 por condensação. Apesar dos resultados obtidos com a purificação criogênica serem bastante promissores, a tecnologia ainda é inviável devido ao elevado custo inicial de investimento e alto consumo de energia (Budzianowski, 2016; Scholz et al., 2013).

Considerações finais

O tratamento ou purificação do biogás é um processo determinante para a utilização do mesmo como fonte de biocombustível. O presente capítulo apresenta os processos mais comumente utilizados para o tratamento e purificação do biogás, incluindo as eficiências de remoção e as vantagens e desvantagens de cada sistema. Para o correto dimensionamento do sistema de tratamento e purificação, é imperativo determinar-se o volume do biogás produzido, as características físico-químicas do mesmo e, principalmente, o grau de pureza do biogás que se pretende alcançar. Dentre os principais contaminantes presentes no biogás citam-se a H_2O , o H_2S , o CO_2 e a NH_3 . A água é geralmente o primeiro contaminante a ser removido do sistema, resultando na minimização da corrosão de toda a infraestrutura que compõe um sistema de purificação de gás, incluindo compressores e tubulações. A remoção da água também reduz problemas associados com a saturação do material filtrante e adsorventes.

A remoção do H_2S ocorre dentro ou fora do biodigestor, através de processos oxidativos biológicos ou químicos. A prática de injeção de O_2 ou ar para remoção de H_2S deve ser considerado com precaução, de modo a evitar excesso de O_2 e os riscos intrínsecos de explosão. A quantidade de O_2 no sistema não deve exceder as concentrações máximas permitidas, conforme as normas e regulamentações vigentes para injeção do biogás em rede. Processos biológicos são considerados de baixo custo de implantação e manutenção, e podem reduzir significativamente o H_2S e o CO_2 de forma sustentável. Ainda, a integração de tecnologias em uma moderna plataforma de purificação de biogás combinada ao tratamento do digestato utilizando microalgas vem demonstrando resultados muito promissores.

O CO_2 pode ser removido durante ou após processos de dessulfurização, através da lavagem do gás com água e/ou reagentes químicos envolvendo ou não o uso de sistemas pressurizados. O uso de membranas seletivas para a remoção de CO_2 e outros contaminantes como o H_2S e NH_3 , também podem ser utilizadas.

Com exceção da técnica de criogenia, todos os processos mencionados neste capítulo vêm sendo utilizados para o tratamento e purificação do biogás. A escolha da técnica mais apropriada a ser utilizada deve considerar os níveis máximos de contaminantes permitidos na composição do biometano, além de fatores como: os custos de implantação e manutenção, o grau de complexidade do sistema e a disponibilidade de peças e/ou assistência técnica.

Referências

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 3, n. 1, p. 42-71, 2009.

BASU, S.; KHAN, A.; LI, C.; CANO-ODENA, A.; LIU, C.; VANKELECOM, I. F. J. Membrane-based technologies for biogas separations. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 750-768, 2010.

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

BUDZIANOWSKI, W. M. A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 1148-1171, 2016. DOI:10.1016/j.rser.2015.10.054

CIBiogás. BiogasMap. **Mapa interativo**. CIBiogás Energias Renováveis. 2016 Disponível em: <http://mapbiogas.cibiogas.org/>. Acesso em: 11 out. 2016.

CONDE, J. L.; MORO, L. E.; TRAVIESO, L.; SANCHEZ, E. P.; LEIVA, A.; DUPEIRÓN, R.; ESCOBEDO, R. Biogas purification process using intensive microalgae cultures. **Biotechnology Letters**, v. 15, p. 317-320, 1993.

DEVAI, I.; DELAUNE, R. D. Effectiveness of selected chemicals for controlling emission of malodorous sulfur gases in sewage sludge. **Environmental Technology**, v. 23, p. 319-329, 2002.

GARCIA-ARRIAGA, V.; ALVAREZ-RAMIREZ, J.; AMAYA, M.; SOSA, E. H₂S and O₂ influence on the corrosion of carbon steel immersed in a solution containing 3M diethanolamine. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2268–2279, 2010.

HENDRICKSON, R. G.; CHANG, A.; HAMILTON, R. J. Co-Worker fatalities from hydrogen sulfide. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 45, p. 346–350, 2004. DOI: 10.1002/ajim.10355.

JANSSEN, A. J. H.; MEIJER, S.; BONTSEMA, J.; LETTINGA, G. Application of the redox potential for controlling a sulfide oxidizing bioreactor. **Biotechnology and Bio-engineering**, v. 60, p. 147–155, 1998.

KHANAL, S. K.; HUANG, J. C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. **Water Research**, v. 37, p. 2053–2062, 2003.

KRISHNAKUMAR, B.; MAJUMDAR, S.; MANILAL, V. B.; HARIDAS, A. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR). **Water Research**, v. 39, p. 639–647, 2005. DOI: 10.1016/j.watres.2004.11.015.

LATHA, K. M.; BADARINATH, K. V. S. Correlation between black carbon aerosols, carbon monoxide and tropospheric ozone over a tropical urban site. **Atmospheric Research**, v. 71, 265–274, 2004.

MANN, G.; SCHLEGEL, M.; SAKALAIUSKAS, R. S. Biogas-conditioning with microalgae. **Agronomy Research**, v. 7, p. 33–38, 2009.

MSDS. **Material Safety Data Sheet for Hydrogen Sulfide**. New Jersey, 1996.

NI, J.-Q.; HEBER, A. J.; DIEHL, C. A.; LIM, T. T.; DUGGIRALA, R. K.; HAYMORE, B. L. Burst releases of hydrogen sulfide in mechanically ventilated swine buildings. **Proceedings of the Water Environment Federation**, v. 2000, n. 3, p. 564–574, 2000. DOI: 10.2175/193864700785302971.

NOVAK, A. C.; SCHNEIDER, A. H.; SIMÃO, C. A. F.; FRÖHLICH, C. E.; SYDNEY, E. B.; BOSCH, E.; LOFHAGEN, J. C. P.; BAZZO, J.; WILDAUER, L. D. B. S.; MAKISHI, L. M. M.; SOUZA, M. de; STUMM, M. G. **Oportunidades da cadeia produtiva de biogás para o Estado do Paraná**. Curitiba: SENAI/PR, 2016. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004.

PETERSSON, A. Biogas cleaning. In: WELLINGER, A., MURPHY, J., BAXTER, D. (Ed.) **The biogas handbook: science, production and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 329–341.

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

PRANDINI, J. M.; DA SILVA, M. L. B.; MEZZARI, M. P.; PIROLI, M.; MICHELON, W.; SOARES, H. M. Enhancement of nutrient removal from swine wastewater digestate coupled to biogas purification by microalgae *Scenedesmus* spp. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 67–75, 2016.

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

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

SCHOLZ, M.; MELIN, T.; WESSLING, M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 199–212, 2013. DOI :10.1016/j.rser.2012.08.009.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology and odor/corrosion control for municipalities and industries**. Nashville: Archae Press, 2008.

STAINIER, R. Y.; INGRAHAM, J. L.; PAINTER, P. R. **The microbial world**. 5th ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1986.

SUN, Q.; LI, H.; YAN, J.; LIU, L.; YU, Z.; YU, X. Selection of appropriate biogas upgrading technology—a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 521–532, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.06.029

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

WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. (Ed.) **The biogas handbook: science, production and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.

WIHEEB, A. D.; SHAMSUDIN, I. K.; AHMAD, M. A.; MURAT, M. N.; KIM, J., OTHMAN, M. R. Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 29, p. 449–470, 2013. DOI: 10.1515/revce-2013-0017.

ZHAO, Q.; LEONHARDT, E.; MACCONNEL, C.; FREAR, C.; CHEN, S. **Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion**. Pullman, Wa: Washington State University/CSANR, 2010. 24 p. (CSANR Research Report 2010 – 001. Climate Friendly Farming).