

Eixo Temático: Inovação e Sustentabilidade

REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS POR BIOFILTRAÇÃO

REMOTION OF H₂S OF BIOGAS BY BIOFILTRATION

Bruno Carlesso Aita, Michel Brondani, Flávio Dias Mayer, Stefen Barbosa Pujol, Ronaldo Hoffmann e Djalma Dias da Silveira

RESUMO

Este trabalho avaliou o uso de um biofiltro para tratamento de biogás utilizando cavacos de madeira como meio suporte. O desempenho do processo foi analisado a partir do cálculo da Eficiência de Remoção de H₂S (ϵ), da Capacidade de Eliminação (CE) e da Taxa de Carregamento Mássico Volumétrico (TCMV), além da avaliação da influência da temperatura e pH na operação do processo. O biofiltro apresentou uma eficiência de remoção média de $75 \pm 13\%$ e máxima de 97% e proporcionou uma elevada capacidade de eliminação de H₂S, com um valor médio de $130 \pm 23 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$ e um valor máximo de $169 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$. A queda no pH para valores próximos a 2,0 elevou a eficiência do sistema enquanto que a temperatura não causou alteração na eficiência de remoção de H₂S pelo fato de ter permanecido dentro da faixa ótima requerida (28 a 30 °C). De um modo geral, o sistema de biofiltração manteve o valor energético do biogás com uma concentração percentual média de CH₄ de $54 \pm 9\%$, reduzindo em apenas 10% seu teor energético inicial. O biofiltro utilizando cavacos de madeira como material suporte mostrou-se adequado para tratamento do biogás.

Palavras-chave: Biofiltração, Biogás, Sulfeto de Hidrogênio, Cavacos de madeira.

ABSTRACT

This study evaluated the use of a biofilter for biogas treatment using wood chips as support media. The performance of the process was analyzed from the calculation of H₂S Removal Efficiency (ϵ), Elimination Capacity (CE) and Volumetric Mass Loading Rate (TCMV), besides the evaluation of the influence of temperature and pH in operation process. The biofilter showed a mean removal efficiency of $75 \pm 13\%$ and maximum of 97% and provided a high H₂S elimination capacity, with a mean value of $130 \pm 23 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$ and a maximum of $169 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$. The drop in pH to values near 2.0 increased system efficiency while the temperature caused no change in the H₂S removal efficiency by having remained within the optimal required range (28 to 30 °C). In general, the biofiltration system maintained the energy of the biogas with an average percentage concentration of CH₄ of $54 \pm 9\%$, reducing in only 10% its initial energy content. The biofilter using wood chips as support material proved to be suitable for treating biogas.

Keywords: Biofiltration, Biogas, Hydrogen Sulfide, Wood chips.

1 INTRODUÇÃO

O biogás é produzido pela digestão anaeróbia de quase todos os tipos de matérias-primas e resíduos biológicos, tais como os dos setores agrícolas primários e os resíduos orgânicos da sociedade em geral (HOLM-NIELSEN *ET AL.*, 2009; SINGH E PRERNA, 2009). O biogás é uma fonte de energia renovável versátil que pode ser utilizada para produção de energia e calor/resfriamento, ou melhorada para atingir a especificação de biometano, substituindo os combustíveis fósseis no setor de transportes (PERSSON *ET AL.*, 2006; JIANG *ET AL.*, 2011).

A natureza dos substratos orgânicos e as condições operacionais utilizadas durante a digestão anaeróbica determinam a composição química do biogás, que compreende uma mistura de gases incluindo metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), cujos volumes variam de 55-70% de CH₄, 30-45% de CO₂ e 0,1-5% de H₂S, sendo geralmente saturados com água (SCHOMAKER *ET AL.*, 2000; COZMA *ET AL.*, 2014).

Um dos principais fatores que limita o uso de biogás na produção de energia está relacionado ao H₂S, pois é extremamente corrosivo para os motores de combustão interna e para tubulações industriais, além de ser inflamável e altamente tóxico para os seres vivos (METCALF E EDDY, 2003). A concentração máxima admissível de H₂S quando o biogás é utilizado para a produção de calor e energia é entre 100 e 500 mg/Nm³ e inferior a 5 mg/Nm³, quando utilizado como combustível para veículos (DÍAZ *ET AL.*, 2011). De acordo com Rasi *et al.* (2011), as concentrações típicas de H₂S presentes no biogás são de aproximadamente 1.000 ppmv, mas valores superiores a 10.000 ppmv também foram evidenciados. Logo, a remoção do H₂S contido no biogás é necessária, não só por razões de saúde e segurança ambiental, mas também por razões operacionais.

Atualmente, os métodos para a remoção de H₂S mais utilizados são processos físico-químicos, no entanto, esses processos têm altos custos operacionais com energia e produtos químicos, além de produzirem subprodutos que devem ser tratados antes de serem dispostos (POTIVICHAYANON *ET AL.*, 2006; FORTUNY *ET AL.*, 2008; SHAREEFDEEN, 2012).

Neste contexto, os processos biológicos têm se tornado cada vez mais populares para a remoção de H₂S em aplicações que envolvem o biogás. Os processos biológicos baseiam-se na utilização de microrganismos oxidantes de enxofre, capazes de oxidar o H₂S para a obtenção de energia (DÍAZ *ET AL.*, 2011). Conforme Potivichayanon *et al.* (2006), os principais sistemas biológicos utilizados no tratamento do H₂S são os biofiltros, biopercoladores e biolavadores.

Como principais vantagens do uso de biofiltros no tratamento de gases podem-se citar os baixos custos operacionais, energéticos e com equipamentos, a alta eficiência na remoção dos poluentes, a baixa produção de subprodutos e, na maioria dos casos, dispensa o uso de produtos químicos adicionais (Babar e Shareefdeen, 2014).

Segundo Duan *et al.* (2007), o processo de biofiltração consiste em duas etapas principais, onde na primeira etapa, o poluente é transferido a partir da corrente gasosa para a película de líquido e então é adsorvido num suporte sólido. Na segunda etapa, o poluente é biodegradado pelos microrganismos presentes tanto na fase líquida como na fase sólida do leito filtrante.

De acordo com Oyarzún *et al.* (2003), as bactérias do gênero *Thiobacillus* e *Acidithiobacillus* são as mais indicadas no tratamento de gases contendo H₂S. Dentre os materiais para o leito suporte, a madeira, se apresenta como um material promissor, pois é um recurso com alta disponibilidade e de baixo custo. No entanto, pouco se sabe sobre o desempenho destes em biofiltros na remoção de poluentes do biogás (CHEN *ET AL.*, 2008).

Este estudo objetiva avaliar o desempenho de um biofiltro na remoção de altas concentrações de H₂S do biogás utilizando o microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans* e cavacos de madeira como meio suporte.

2 METODOLOGIA

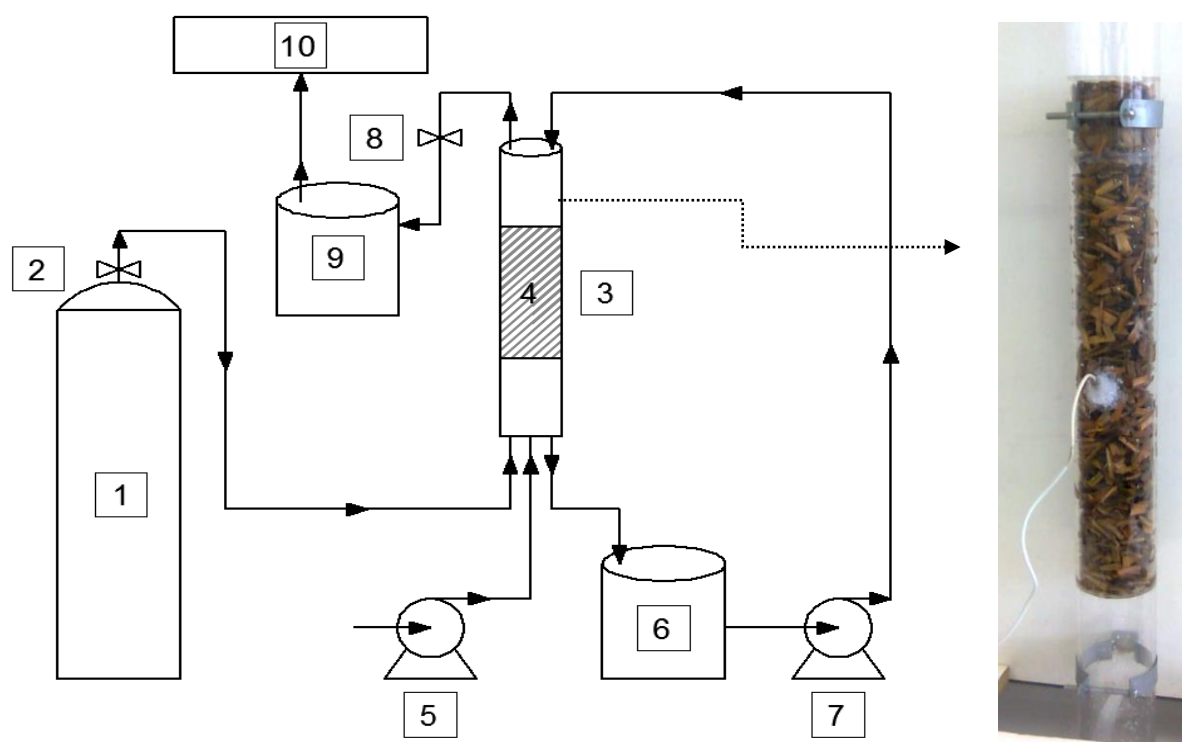
O experimento foi projetado, construído e testado em escala de bancada, consistindo, em uma coluna de acrílico preenchida com material suporte de cavacos de madeira e utilizando um biogás sintético.

O biogás sintético fornecido ao sistema foi proveniente de um cilindro de gás (1) com composição de 60%v ($6,0 \times 10^5$ ppmv) de CH_4 , 39%v ($3,9 \times 10^5$ ppmv) de CO_2 e 1%v ($1,0 \times 10^4$ ppmv) de H_2S , numa vazão de 0,3 L/min através de uma válvula reguladora de vazão (2).

A entrada do fluxo de biogás sintético ocorreu pela parte inferior da coluna de biofiltração (3) suportada com cavacos de madeira (4). Paralelamente à corrente de biogás sintético, entrava pela parte inferior do biofiltro um fluxo de ar, fornecido por meio de uma bomba (5). A solução nutriente (6) era alimentada pelo topo da coluna de biofiltração, em contracorrente com o fluxo de gás e em constante recirculação, com o uso de uma bomba peristáltica (7). O fluxo de biogás sintético, após percorrer todo o leito da coluna, sai pela sua parte superior, passando por uma válvula de três vias (8) e seguindo para um frasco contendo solução absorvente de NaOH (9) e, em seguida, para a capela de exaustão de gases (10).

A Figura 1 apresenta o fluxograma geral do processo de biofiltração.

Figura 1 – Fluxograma geral do processo de biofiltração: (1) Cilindro com biogás sintético; (2) Válvula reguladora de vazão; (3) Coluna de biofiltração ou biofiltro; (4) Leito filtrante; (5) Bomba de ar; (6) Frasco com solução nutriente; (7) Bomba peristáltica; (8) Válvula de três vias; (9) Frasco com solução de NaOH; (10) Capela de exaustão de gases.



Fonte: Autores.

O sistema de biofiltração operou continuamente durante 37 dias, exposto a uma concentração afluente de H_2S constante de 10.000 ppmv (1%) e a uma vazão volumétrica constante de $0,0197 \text{ m}^3/\text{h}$. Durante a operação contínua do biofiltro, a temperatura ambiente foi mantida na faixa ótima (28 a 30 °C) indicada para o microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans*.

As dimensões da coluna de biofiltração, dispostas na Tabela 1, foram selecionadas a fim de garantir um tempo de residência do biogás no sistema adequado para a remoção do H₂S. Os parâmetros operacionais do biofiltro são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 – Dimensões da coluna de biofiltração.

Dimensões	Valores
Altura total (cm)	100,00
Altura útil do leito (cm)	50,00
Diâmetro (cm)	6,35
Área superficial (cm ²)	31,70
Volume total (cm ³)	3.166,92
Volume útil (cm ³)	1.583,46

Tabela 2 – Parâmetros operacionais do biofiltro.

Parâmetros	Valores
Vazão de biogás sintético (m ³ /h)	0,018
Vazão de ar (m ³ /h)	0,0017
Vazão total de gás (m ³ /h)	0,0197
Concentração de H ₂ S na entrada (g/m ³ / ppmv)	13,96 / 10.000
Tempo de residência de leito vazio (s)	289
Taxa de carregamento superficial (m ³ /m ² .h)	86,84
Taxa de carregamento volumétrico (m ³ /m ³ .h)	12,45
Taxa de carregamento mássico volumétrico (g/m ³ .h)	173,68
Vazão de recirculação da solução nutriente (L/h)	6
Velocidade superficial (cm/s)	0,17

Os principais parâmetros utilizados para avaliar o desempenho do biofiltro foram Eficiência de Remoção (ϵ) (%), Capacidade de Eliminação (CE) (g/m³.h) e Taxa de Carregamento Mássico Volumétrico (TCMV) (g/m³.h), determinados a partir das equações (1), (2) e (3), além da avaliação da temperatura e pH durante a operação do processo.

$$\epsilon = \frac{(C_{af} - C_{ef})}{C_{af}} \times 100 \quad (1)$$

$$CE = \frac{Q \times (C_{af} - C_{ef})}{V_f} \quad (2)$$

$$TCMV = \frac{Q \times C_{af}}{V_f} \quad (3)$$

Onde Q é a vazão volumétrica de gás (m³/h), C_{af} é a concentração afluyente de gás (g/m³), C_{ef} é a concentração efluyente de gás (g/m³) e V_f é o volume total do leito filtrante (m³).

Para a determinação da concentração de H₂S presente no biogás efluyente foi utilizado o método voltamétrico, enquanto que a quantificação das concentrações dos gases CH₄ e CO₂ nas

amostras foram realizadas por cromatografia gasosa e o pH foi medido através do método potenciométrico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

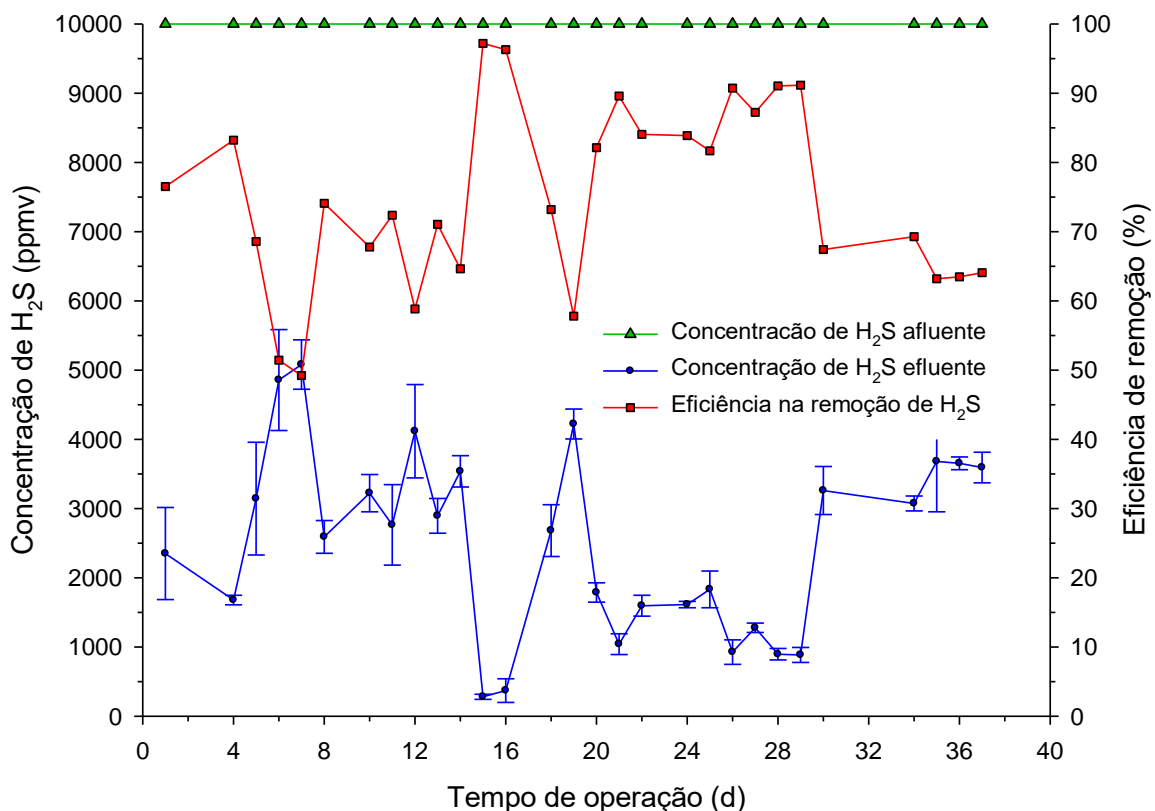
3.1. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO H₂S E INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E PH

Na Figura 2 estão representados os resultados das concentrações de H₂S afluente e efluente ao biofiltro, assim como os valores da eficiência do sistema na remoção do H₂S ao longo do período de operação contínua.

As concentrações de H₂S efluente, e conseqüentemente, a eficiência do sistema na remoção do H₂S, sofreram oscilações durante grande parte do período experimental. Estas variações podem estar relacionadas a fatores como a atividade e aclimação dos microrganismos ou com sistema de coleta do H₂S da fase gasosa.

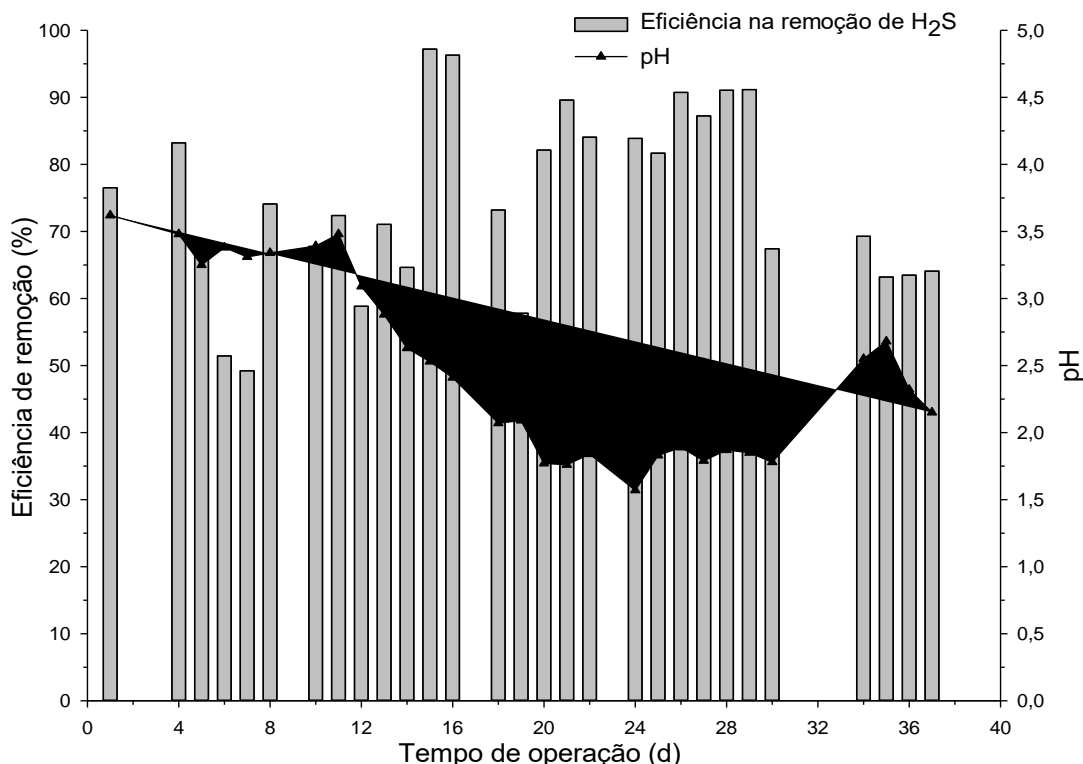
Apesar da instabilidade inicial, verificou-se que o processo de biofiltração estudado apresentou alta capacidade dos microrganismos em remover o poluente sendo que a eficiência máxima do sistema na remoção do H₂S foi de 97%. A eficiência média do sistema na remoção do H₂S foi de $75 \pm 13\%$, equivalendo a uma concentração média de H₂S na saída do reator de 2.514 ± 1.321 ppmv.

Figura 2 – Variação da concentração e da eficiência do sistema na remoção de H₂S.



Já, a temperatura e o pH são parâmetros físico-químicos importantes no processo de biofiltração, pois além de interferirem nas reações bioquímicas de remoção de poluentes, estes parâmetros influenciam diretamente na atividade microbiana presente no biofiltro, ou seja, na eficiência de remoção do H₂S. A Figura 3 mostra a relação entre esses parâmetros.

Figura 3 – Variação do pH e da eficiência na remoção de H₂S.



O pH do sistema de biofiltração apresentou um valor máximo de 3,62 e mínimo de 1,57, permanecendo durante a maior parte do experimento na faixa de 1,5 – 2,5. Quando o pH atingiu valores próximos a 2,0 a operação foi mais eficiente e estável, com uma eficiência na remoção de H₂S de até 97%, conforme mostra a Figura 3.

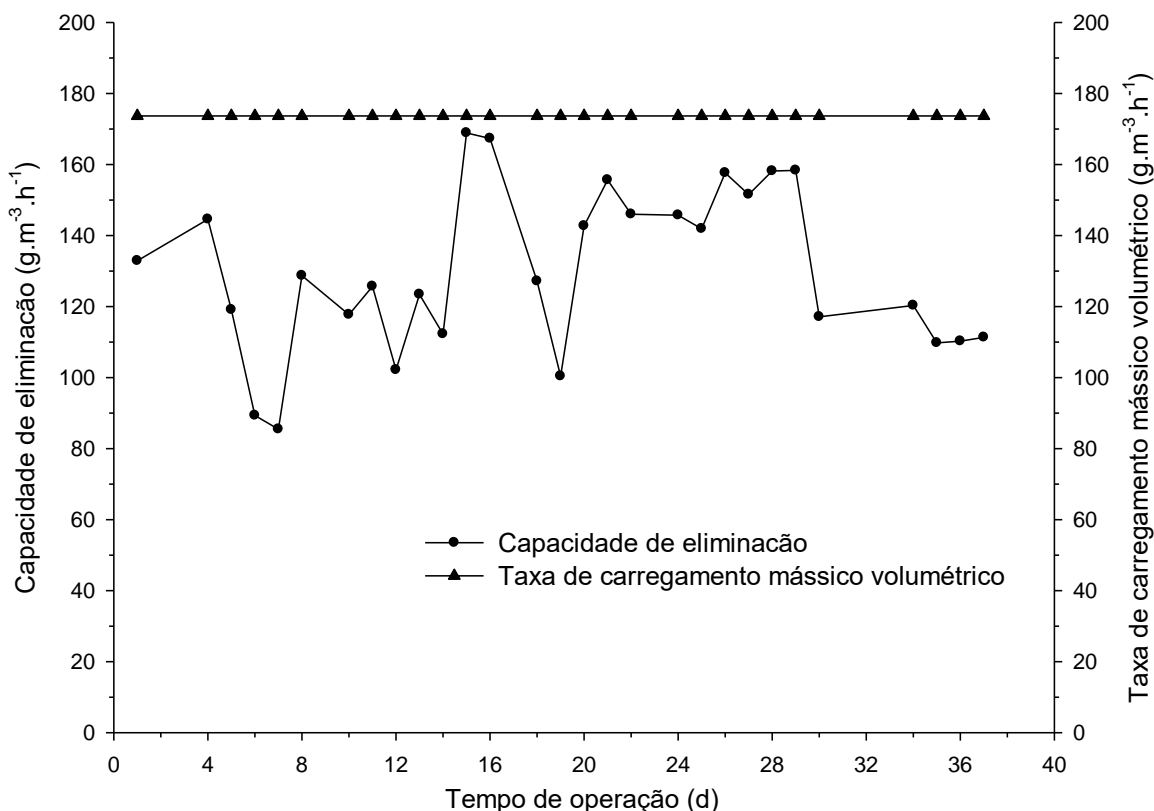
Não foi observada nenhuma relação direta entre a temperatura e a eficiência do processo, pois, conforme mencionado anteriormente, ela foi controlada próxima a faixa ótima (28 a 30 °C) indicada para o microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans*.

3.2. CAPACIDADE DE ELIMINAÇÃO DE H₂S

A Capacidade de Eliminação (CE) corresponde à massa de contaminante que é degradada por unidade de volume do leito filtrante e por unidade de tempo, permitindo uma melhor comparação entre o desempenho de diferentes sistemas de biofiltração. Geralmente a CE é expressa conjuntamente com a Taxa de Carregamento Mássico Volumétrico (TCMV), que por sua vez permite avaliar a carga mássica de poluente que é alimentada ao reator por unidade de volume de leito filtrante e tempo.

Como pode ser observado na Figura 4, a CE apresentou um comportamento muito similar a eficiência de remoção do biofiltro (Figura 2).

Figura 4 – Variação da CE de H₂S e da TCMV.



O biofiltro estudado apresentou uma CE média de $130 \pm 23 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$, um valor máximo de $169 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$ e um valor mínimo de $85 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$. Como a concentração afluyente de H_2S e a vazão de biogás sintético não foram alteradas durante o experimento, a TCMV permaneceu constante em $174 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$.

Levando em consideração os resultados encontrados na literatura e o fato de que muitas das emissões de gases industriais que contém H_2S possuem uma TCMV de $45 \text{ g de H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{h}$ (ELIAS *ET AL.* 2002), considerou-se que o biofiltro estudado foi adequado na remoção de altas cargas de H_2S (TCMV = $174 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$).

3.3. CONCENTRAÇÃO DE CH_4 E CO_2 NO BIOGÁS

Avaliou-se a concentração de CH_4 e CO_2 no biogás sintético com o objetivo de se determinar se o processo estudado foi capaz de remover o H_2S , sem prejudicar o poder calorífico do biogás com a redução do conteúdo de CH_4 , mantendo constantes as concentrações do biogás afluyente ao biofiltro em 600.000 ppmv de CH_4 (60%) e 390.000 ppmv de CO_2 (39%).

Pode-se observar nas Figuras 5 e 6 que as concentrações de CH_4 e CO_2 efluyente oscilaram muito durante o processo.

As concentrações percentuais médias de CH_4 e CO_2 no biogás efluyente ao biofiltro foram de $54 \pm 9\%$ e $26 \pm 6\%$, respectivamente. Os resultados obtidos demonstraram que, de um modo geral, o sistema de biofiltração foi capaz de manter as propriedades energéticas do biogás. O biogás afluyente possuía uma concentração de 60% de CH_4 e o efluyente uma concentração média de 54%, resultando em uma perda de aproximadamente 6% na concentração de CH_4 (uma redução de 10% do valor total).

Figura 5 – Concentração percentual de CH_4 afluyente e efluyente no biogás.

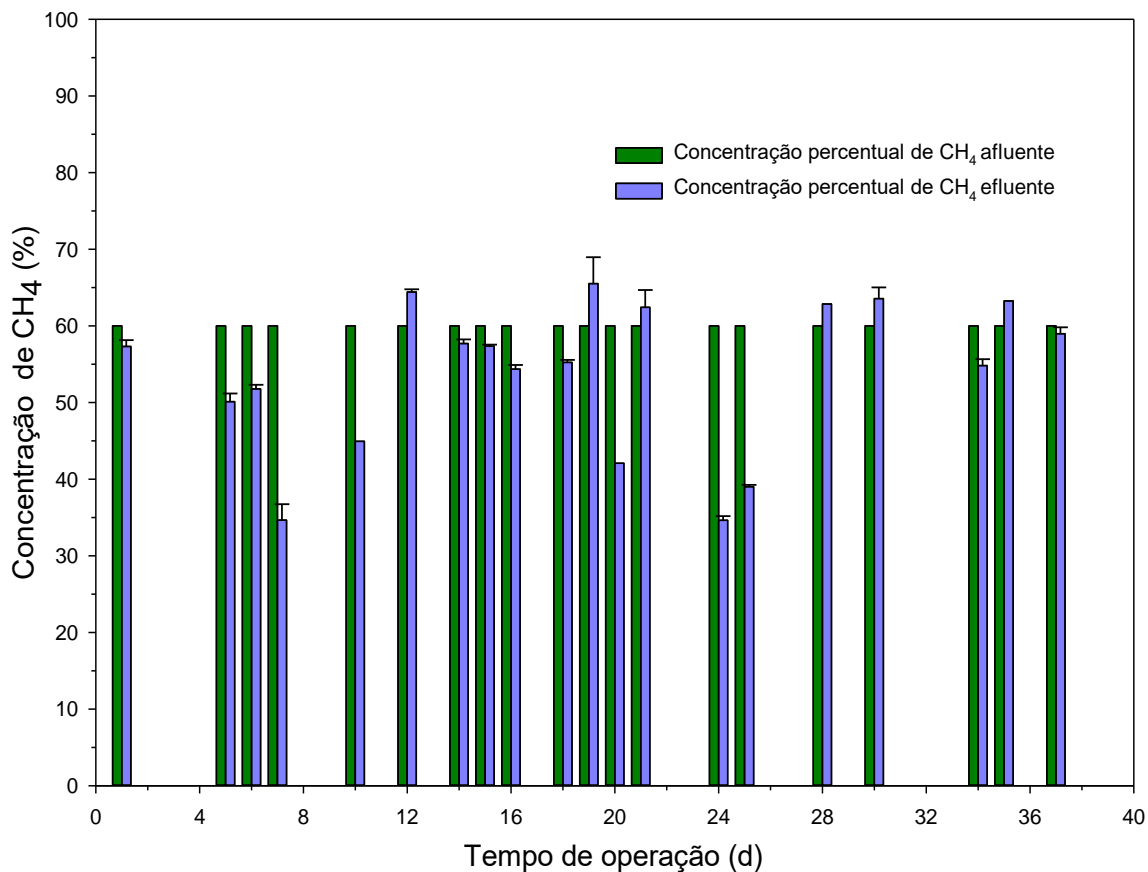
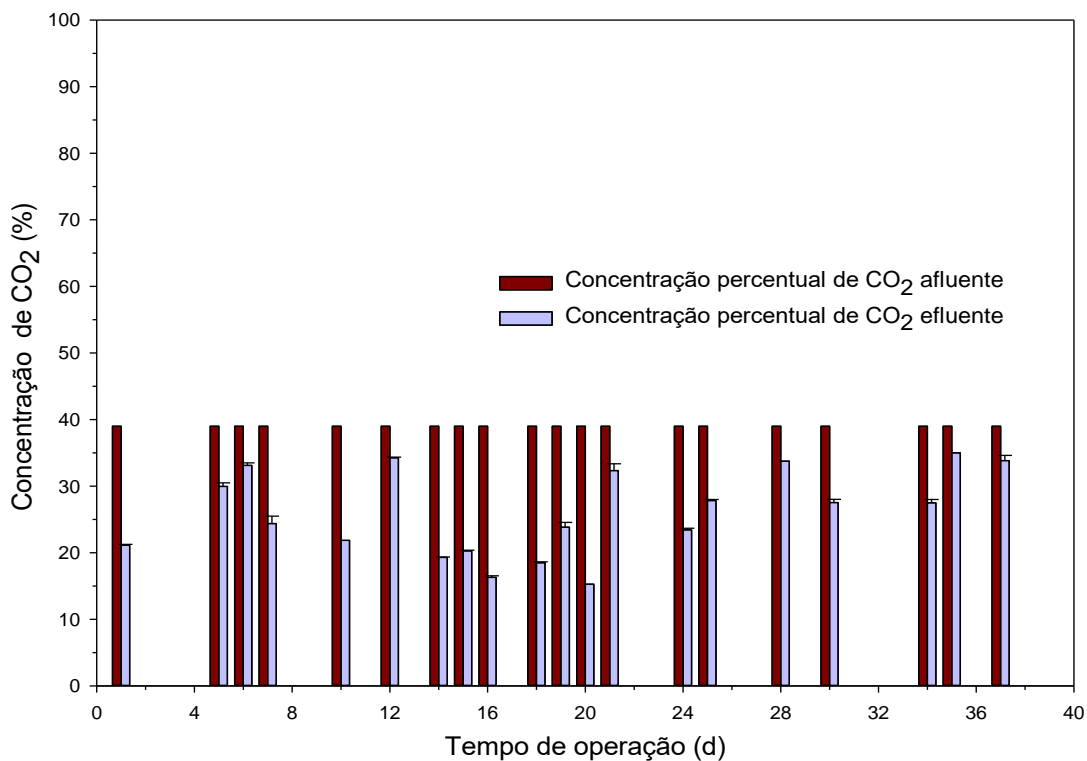


Figura 6 – Concentração percentual de CO₂ afluente e efluente no biogás.



4 CONCLUSÕES

É possível concluir que o biofiltro proposto mostrou-se adequado para a remoção de uma alta concentração de H₂S presente no biogás, apresentando uma eficiência média de 75 ± 13% e máxima de 97% e possuindo uma elevada capacidade de eliminação de H₂S, com um valor médio de 130 ± 23 g/m³.h e um valor máximo de 169 g/m³.h. A queda no pH para valores próximos a 2,0, no período de maior eficiência do sistema, indicou a ocorrência de remoção biológica do H₂S e o microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans*, inoculado no sistema de biofiltração, foi capaz de oxidar biologicamente o H₂S.

O sistema de biofiltração manteve o valor energético do biogás, com uma concentração percentual média de CH₄ de 54 ± 9%, apenas 10% inferior a original.

Por fim, cavacos de madeira podem ser considerados um material suporte apropriado para uso em biofiltração de biogás.

Referências

BABAR, Z.B.; SHAREEFDEEN, Z. **Management and control of air emissions from electronic industries.** Clean Techn Environ Policy, 16, 69–77, 2014.

CHEN, L.; HOFF, S.J.; KOZIEL, J.A.; CAI, L.; ZELLE, B.; SUN, G. **Performance evaluation of a wood-chip based biofilter using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectroscopy–olfactometry.** Bioresource Technology 99, 7767–7780, 2008.

COZMA, P.; WUKOVITS, W.; MAMALIGA, I; FRIEDL, A.; GAVRILESCU, M. **Modeling and simulation of high pressure water scrubbing technology applied for biogas upgrading.** Clean Techn Environ Policy, 2014.

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

DUAN, H.; YAN, R.; KOE, L.C.C.; WANG, X. **Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H₂S biotrickling filtration.** Chemosphere 66, 1684–1691, 2007.

ELIAS, A.; BARONA, A.; ARREGUY, A.; RIOS, J.; ARANGUIZ, I.; PEÑAS, J. **Evaluation of a packing material for the biodegradation of H₂S and product analysis.** Process Biochemistry 37, 813–820, 2002.

FORTUNY, M.; BAEZA, J.A.; GAMISANS, X.; CASAS, C.; LAFUENTE, J.; DESHUSSES, M.A.; GABRIEL, D. **Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters.** Chemosphere 71, 10–17, 2008.

HOLM-NIELSEN, J.B.; AL SEADI, T.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. **The future of anaerobic digestion and biogas utilization.** Bioresource Technology 100, 5478–5484, 2009.

JIANG, X.; SOMMER, S.; CHRISTENSEN, K. **A review of the biogas industry in China.** Energy Policy 39, 6073–6081, 2011.

METCALF & EDDY. INC. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4th Ed. New York: Mc-Graw Hill, Inc., 2003.

OYARZÚN, P.; ARANCIBIA, F.; CANALES, C.; AROCA, G.E. **Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus***. Process Biochemistry 39 165 – 170, 2003.

PERSSON, M.; JÖNSSON O.; WELLINGER, A. **Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection**, IEA Bioenergy Task 37 –Energy from Biogas and Landfill Gas, 2006.

POTIVICHAYANON, S.; POKETHITIYOOK, P.; KRUATRACHUE, M. **Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system**. Process Biochemistry 41, 708–715, 2006.

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. **Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review**. Energy Conversion and Management 52, 3369–3375, 2011.

SCHOMAKER, A. H. H. M.; BOERBOOM, A. A. M.; VISSER, A.; PFEIFER, A. E. **Anaerobic Digestion of Agro-Industrial Wastes: Information Networks. Technical Summary of Gas Treatment**, DG12-SSMI Ed., AD-NETT report, Netherlands, 2000.

SINGH, S. P.; PRERNA, P. **Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 1569–1575, 2009.

SHAREEFDEEN, Z.M. **A biofilter design tool for hydrogen sulfide removal calculations**. Clean Techn Environ Policy, 14, 543–549, 2012.