

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA
ESPECIALIZAÇÃO EM TECNOLOGIAS DA CADEIA PRODUTIVA DO BIOGÁS

DAIANA GOTARDO MARTINEZ

**DESSULFURIZAÇÃO BIOLÓGICA – ESTUDO DE CASO COM
MICROAERAÇÃO EM BIODIGESTOR DE LAGOA COBERTA**

MEDIANEIRA

2019

DAIANA GOTARDO MARTINEZ

**DESSULFURIZAÇÃO BIOLÓGICA – ESTUDO DE CASO COM
MICROAERAÇÃO EM BIODIGESTOR DE LAGOA COBERTA**

Monografia apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Mônica Sarolli Silva de Mendonça

MEDIANEIRA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

DESSULFURIZAÇÃO BIOLÓGICA – ESTUDO DE CASO com MICROAERAÇÃO EM BIODIGESTOR DE LAGOA COBERTA

por

DAIANA GOTARDO MARTINEZ

Esta Monografia foi apresentada em 04 de maio de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás. O(a) candidato(a) foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Mônica Sarolli Silva de Mendonça
Prof.(a) Orientador(a)

Laércio Mantovani Frare
Membro titular

Alessandra Freddo
Membro titular

AGRADECIMENTOS

Nenhuma batalha é vencida sozinha. No decorrer desta especialização, contei com peças fundamentais que possibilitaram a execução e conclusão das pesquisas.

Agradeço a Deus, por permitir que concluísse mais uma etapa de estudos e aperfeiçoamento profissional, certamente ele é e sempre será minha base. Assim como, minha família, meus pais Paulo Cesar, Geci Gotardo e minha irmã Daniele Gotardo, alicerçam minha vida e contribuem para que todas as batalhas sejam mais leves.

Durante todo o período de estudo, estive ao meu lado Bruno Martins, peça fundamental, ser humano brilhante e com uma habilidade única em aconselhar e acalmar, minhas ansiedades e desesperos.

Agradeço ao Centro Internacional de Energias Renováveis – CIBiogás, pelo apoio na execução desta especialização, em especial ao meu gestor Felipe Marques, pela criação desta oportunidade a mim e a todos os colegas, além do apoio diário com o tema.

Não poderia deixar de agradecer, imensamente a minha orientadora, Professora Mônica, mulher incrível, à qual tenho profundo respeito e admiração.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa, deixo aqui o meu MUITO OBRIGADA!

RESUMO

MARTINEZ, DAIANA GOTARDO. **Dessulfurização biológica – estudo de caso com microaeração em biodigestor de lagoa coberta**. 2019. 18 folhas. Monografia (Especialização em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

O biogás é produzido a partir da digestão anaeróbia de diferentes substratos, são compostos basicamente por metano, dióxido de carbono, oxigênio, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio. O H_2S combinado à umidade pode causar sérios danos a equipamentos e estruturas, além de reduzir o poder calorífico do biogás e gerar odores às plantas de biogás, por este motivo, inúmeras formas de removê-lo do biogás vêm sendo estudada. A dessulfurização biológica consiste na inserção de oxigênio/ar no biodigestor. Durante o processo o H_2S é oxidado a enxofre elementar. Para avaliar a eficiência deste método, foi selecionada uma propriedade em Marechal Cândido Rondon - Paraná, com produção de suínos em fase de terminação. Foi realizada a inserção de ar no headspace do biodigestor a fim de verificar o impacto na composição do biogás. Após a inserção de ar foi observada uma redução de 99% nas concentrações de H_2S . Como consequência da inserção do nitrogênio, gás presente no ar, foi observada uma redução média de aproximadamente 5% de metano devido a sua diluição, reduzindo o poder calorífico do biogás. Apesar da redução de metano, a inserção de ar, pode ser considerada uma tecnologia de baixo custo e com alta eficiência na remoção do sulfeto de hidrogênio – H_2S .

Palavras-chave: Biogás. Purificação de biogás. Sulfeto de hidrogênio.

ABSTRACT

MARTINEZ, DAIANA GOTARDO. **Biological dysulfurization – microwave case study in covered lagoon biodigester**. 2019.18 pages. Monograph (Specialization in Biogas Production Chain Technologies - Federal Technological University of Paraná. Medianeira. 2019.

Biogas is produced from the anaerobic digestion of different substrates, are composed basically of methane, carbon dioxide, oxygen, hydrogen and hydrogen sulfide. The H₂S combined with humidity can cause serious damage to equipment and structures, as well as reduce the calorific value of biogas, and generate odors to biogas plants, for this reason, numerous ways to remove it from biogas have been studied. Biological desulphurisation consists of the insertion of oxygen / air into the reactor, during the process H₂S is oxidized to elemental sulfur. To evaluate the efficiency of this method, a property was selected in Marechal Cândido Rondon - Paraná, with production of pigs in the finishing phase. Air was inserted into the headspace of the biodigester to verify the impact on the biogas quality. After the insertion of air a reduction of 99% in the concentrations of H₂S was observed. As a consequence of the insertion of the nitrogen gas present in the air, an average reduction of approximately 5% of methane was observed due to its dilution, reducing the calorific value of the biogas. Despite the reduction of methane, air insertion can be considered a low-cost technology with high efficiency in the removal of hydrogen sulfide.

Keywords: Biogas. Biogas purification. Hydrogen sulfide.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. DESENVOLVIMENTO	10
2.1 CARACTERIZAÇÃO DA PESQUISA	10
2.2 COLETA DE DADOS	10
2.3 DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE GÁS INSERIDO	10
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	11
4. CONCLUSÕES	15
REFERÊNCIAS	16

1. INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia é caracterizada como um processo em que alguns microrganismos atuam na ausência de oxigênio atacam a estrutura de materiais orgânicos complexos produzindo compostos simples como o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2) formando o biogás (CASSARIN, 2016).

O processo ocorre por meio de uma sequência de ações realizadas por um grande e variado grupo de microrganismos, no qual cada grupo realiza uma etapa específica, mas são dependentes uns dos outros. O processo de digestão anaeróbia pode ser subdividido em quatro etapas principais (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (WEILAND, 2010).

O Biogás é uma mistura gasosa composta predominantemente pelos gases metano (CH_4 - 50 a 75%) e dióxido de carbono (CO_2 - 25 a 40%), e por quantidades minoritárias de outros componentes como, hidrogênio (H_2 - 1 a 3%), nitrogênio (N_2 - 0,5 a 2,5%), oxigênio (O_2 - 0,1 a 1%), sulfeto de hidrogênio (H_2S - 0,1 a 0,5%), monóxido de carbono (CO - 0 a 0,1%), e amônia (NH_3 - 0,1 a 0,5%) (NOYOLA et al., 2006).

O biogás é uma alternativa de energia limpa que substitui o gás natural, sendo utilizado na geração de energia elétrica, mecânica e térmica, produzindo poucos poluentes na atmosfera que, além de ter como subproduto o biofertilizante, agrega valor aos restos da produção agrícola (SEBRAE, 2008).

Segundo Alves et al., (2013) a umidade e o dióxido de carbono, são impurezas que reduzem o poder calorífico do biogás. Outro gás que é prejudicial ao sistema é o H_2S , pois é corrosivo e danifica os equipamentos e acessórios utilizados para gerar energia a partir do biogás (HORIKAWA et al., 2004). Na digestão anaeróbia de dejetos suínos, a concentração de H_2S apresenta valores superiores a 1000 ppm e este já pode ser prejudicial ao biodigestor, por este motivo há necessidade de purificação (LANSING et al., 2008).

A qualidade do biogás é reduzida, já que parte do sulfeto termina como H_2S no biogás. O sulfeto presente no biogás pode reduzir o tempo de vida útil dos gasodutos e de outras instalações que entram em contato com este biogás com características corrosivas devido à presença de sulfeto. O biogás contaminado também pode limitar o seu aproveitamento energético.

Devido a esses fatores, torna-se fundamental a adoção de mecanismos que contribuam com a redução das concentrações de H_2S no interior do biodigestor, fazendo uso de tratamentos físicos, químicos ou biológicos.

Segundo Frare et al. (2006) processos que utilizam o biogás necessitam de uma etapa de purificação para a remoção do H_2S , evitando a ação corrosiva do sulfeto de hidrogênio (H_2S), quando da emissão de compostos sulfurosos resultantes do processo de combustão na atmosfera. Dentre os métodos disponíveis para uso, está a dessulfurização biológica.

Neste tipo de processo (dessulfurização biológica) ocorre a injeção controlada de ar/oxigênio no biodigestor, onde microrganismos que já se encontram presentes oxidam o H_2S obtendo compostos iônicos de enxofre os quais são gerados em vários estágios dos processos com diferentes produtos intermediários.

As condições de operação e o teor de oxigênio são determinantes para a atuação desses microrganismos na oxidação do sulfeto de hidrogênio. De fato, a acessibilidade do oxigênio no meio determina quais serão os produtos formados, ou seja, determina a predominância do enxofre elementar ou de sulfato como produto final. Em condições microaeróbias o enxofre elementar é o principal produto (DIAZ et al., 2010).

Diante dos impactos causados a equipamentos e salubridade em unidades de produção de biogás, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar a redução de sulfeto de hidrogênio presente no biogás a partir da inserção de ar na cúpula de um biodigestor lagoa coberta.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA PESQUISA

O presente estudo foi realizado na propriedade do Sr. Eldo Matte, localizada na Microbacia Sanga Ajuricaba, em Marechal Cândido Rondon – Paraná. A propriedade compõe um conjunto de propriedades que produzem biogás a partir do tratamento anaeróbio de efluentes da suinocultura e bovinocultura e estão interligadas por uma rede coletora de biogás, formando o Condomínio Ajuricaba.

A unidade possui 700 suínos em fase de terminação, um biodigestor modelo lagoa coberta e uma produção média diária de 140 m³ de biogás.

A pesquisa realizada possui caráter aplicado com levantamento de dados de campo e estruturação acompanhada de levantamento bibliográfico. O estudo foi estruturado em formato de artigo científico.

2.2 COLETA DE DADOS

Realizou-se a instalação de um rotâmetro para a regulação do volume de ar a ser inserido no *headspace* (cúpula) do biodigestor, um soprador foi responsável pela injeção do ar. O acompanhamento da composição do biogás ocorreu utilizando um equipamento portátil, Drager X-am 7000, capaz de realizar leituras de CH₄, CO₂, H₂S, H₂ e O₂.

2.3 DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE GÁS INSERIDO

A injeção de ar no *headspace* do biodigestor variou de 3 a 5% por volume de biogás, conforme recomendado por Mollekopf et al. (2006) e Wu et al. (2016).

Para se determinar o volume de ar a ser inserido, foram consideradas as informações da Tabela 1, em relação ao potencial de produção de biogás.

Tabela 1: Detalhamento da propriedade

Suínos (unidades)	700,00
Produção de Biogás (m ³ /dia)	140,00
Produção de Biogás (m ³ /h)	5,83

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a determinação do volume de ar inserido no biodigestor foi utilizada a seguinte equação:

$$\text{Vazão de ar inserido} \left(\frac{\text{Litros}}{\text{hora}} \right) = \text{Vazão de biogás} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{hora}} \right) \times \text{Fração de ar inserido} \times 1000$$

Considerando tais informações, o monitoramento teve início em Janeiro de 2017. O teor de H₂S no biogás na primeira medição estava em 2093 ppm, o volume inicial inserido foi de 175 L/h de oxigênio para os primeiros 7 (sete) dias, a Tabela 2 detalha a progressão de aumento de oxigênio ao longo do período monitorado.

Tabela 2: Progressão da inserção de oxigênio

Período	Progressão	
	L/h	% equivalente
1-7º dia	175	3%
8-15º dia	225	4%
16-30º dia	300	5%
A partir do 30º dia	300	5%

Fonte: Elaborado pelo autor.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O volume máximo de ar inserido foi de 300 litros/hora, o equivalente a 5%. Com esta concentração foi possível observar os melhores resultados em relação à redução de sulfeto de hidrogênio, sendo obtido em leituras do biogás uma concentração de 10 ppm de H₂S, redução superior a 99%. Os mesmos resultados foram obtidos Nghiem e colaboradores (2014), os quais obtiveram uma redução superior a 99% em biodigestores em escala laboratorial após 6 dias de inserção de ar.

Duangmanee (2009) verificou que após o início da aeração a concentração de sulfeto no biogás reduziu de 2500 ppmv para 3 ppmv na “*sulfide oxidizing unit – SOU*” e a concentração de sulfeto dissolvido foi removida em cerca de 80% em menos de 24 horas.

Segundo Diaz et al., (2010), observou uma queda de 97% na concentração de H₂S, e detalha em seu estudo que essa queda se dá pela presença de microrganismos que se encontram no digestor e oxidam o H₂S obtendo compostos iônicos de enxofre os quais são gerados em vários estágios dos processos com diferentes produtos intermediários. A Figura 1 expressa a relação entre o volume de ar inserido e a concentração de H₂S.

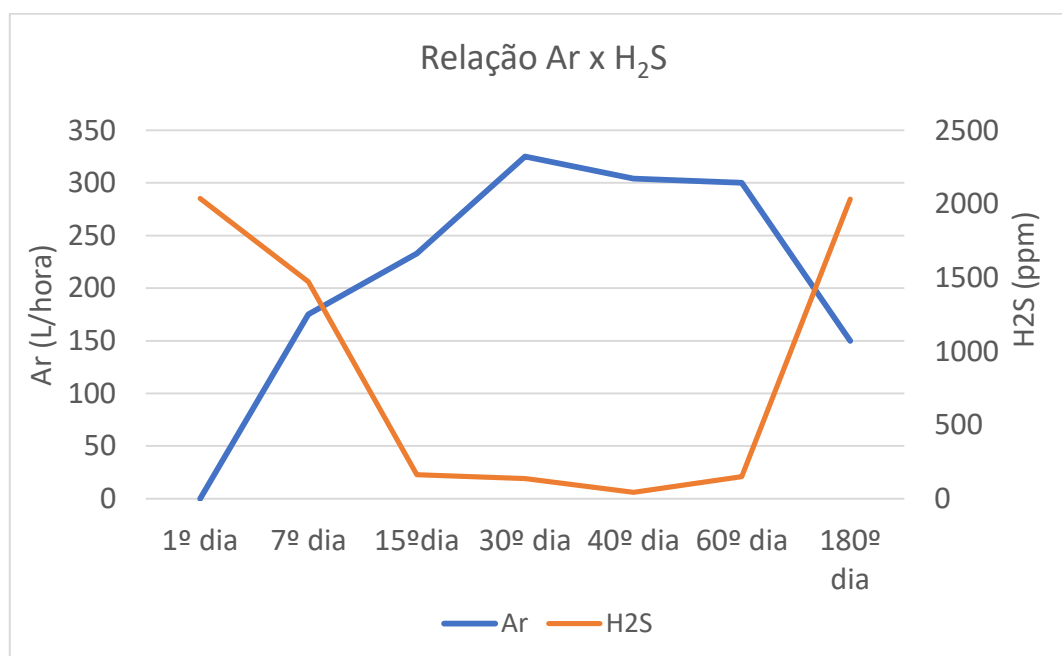


Figura 1: Relação de ar e H₂S no processo de dessulfurização biológica
Fonte: Elaborado pelo autor.

Entre o 15º dia e o 60º dia as concentrações de H₂S permaneceram de forma geral constante. Visando avaliar o comportamento da qualidade do biogás, após 60 dias, o volume de ar inserido foi ajustado e reduzido para 150 litros/hora. Essa redução, resultou diretamente na elevação do H₂S, atingindo 2033 ppm.

Foi possível observar que o volume de ar inserido e a concentração de H₂S são inversamente proporcionais. Ao utilizar uma concentração de 5% (300L/h) os níveis de H₂S apresentaram as maiores quedas. A mesma relação foi observada, para a concentração de metano, ao elevar o volume de ar inserido, ocorreu uma queda de CH₄, conforme, Figura 2.

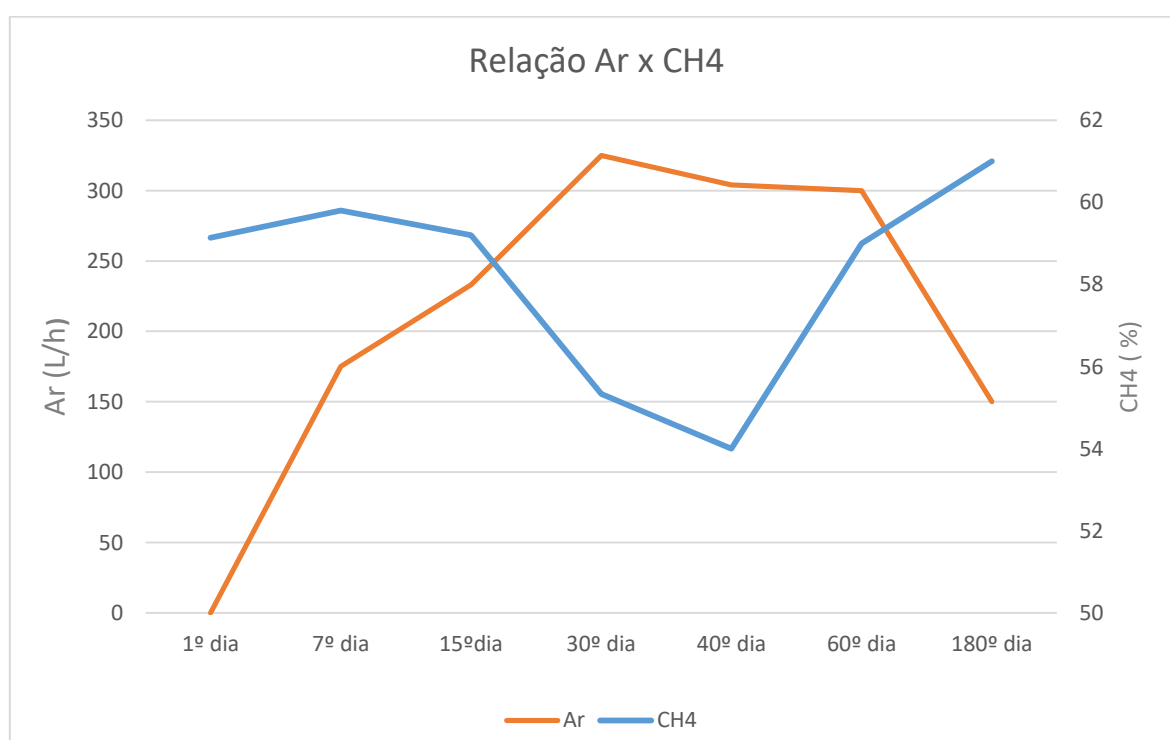


Figura 2: Concentração de metano
Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa queda representou em média 5% de redução na concentração do CH₄, Jamile e Oliveira (2013), destacam esse comportamento, segundo os autores sua causa se dá pela diluição do CH₄ provocada pela entrada de N₂ podendo reduzir e eficiência energética do biogás e conseqüentemente seu poder calorífico. A Tabela 3 detalha a média de CH₄ por período analisado.

Tabela 3: Concentração de CH₄ ao longo do período monitorado.

PERÍODO	TEOR DE CH ₄ (%)	TEOR DE O ₂ (%)
Dia 0	59,1	0,1
1-7º dia	59,8	0,1
8-15º dia	59,2	0,2
16-30º dia	54,7	0,3
A partir do 30º dia	56,0	0,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para Botheju e colaboradores (2010), o aumento da taxa de oxigenação pode resultar em uma diminuição da produção de CH₄ devido ao consumo aeróbio do substrato, ocasionando uma diminuição na qualidade do biogás.

Apesar da inserção de ar ter provocado uma redução nas concentrações de metano, é importante destacar que sua utilização é considerada uma alternativa de baixo custo tornando o processo atrativo técnica e economicamente. Além de acumular diversos benefícios às plantas de biogás, como a redução de odores, eliminação da toxicidade do sulfeto, diminuição das propriedades corrosivas (permitindo o aumento da vida útil dos componentes) e melhoria da qualidade do biogás para reaproveitamento.

4. CONCLUSÕES

- Foi obtida uma redução de 99% da concentração de H₂S;
- Após a inserção de ar foi possível observar uma diluição na concentração de metano de 5%;
- O volume de ar inserido foi inversamente proporcional às concentrações de H₂S. Vale ressaltar, que para garantir a segurança operacional da planta de biogás o volume de ar inserido deve ser controlado e monitorado.
- Os testes realizados apresentaram valores consideravelmente positivos em relação à redução dos teores de sulfeto de hidrogênio. O monitoramento contínuo é fundamental para garantir a progressão dos valores, a segurança do sistema e a qualidade do biogás.
- A tecnologia utilizada apresentou viabilidade técnica direcionando a um possível caminho a ser seguido para a melhora na qualidade do biogás e redução de contaminantes.

REFERÊNCIAS

BOTHEJU, D.; SAMARAKOON, G.; CHEN, C.; BAKKE, R. **An Experimental Study on the Effects of Oxygen in Bio-gasification – Part 2**. In: International Conference on Renewable Energies and Power Quality. Granada, Espanha, 2010.

CASSARIN, M. A. (2016). **Microgeração Distribuída De Energia Elétrica a Partir Do Biogás De Dejetos Suínos: Uma Contribuição Para a Sustentabilidade Da Suinocultura**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2016.

DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A., 2008. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. An Introduction, first ed. Wiley-VCH, Weinheim.

DIAZ, I., LOPES, A.C., PÉREZ, S.I., POLANCO, M. FDZ. **Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters**. Dezembro, 2010.

DUANGMANEE, T. **Micro-aeration for hydrogen sulfide removal from biogas**. 2009. 118 f. (Doctor Thesis) Department Civil, Construction, and Environmental Engineering., Ames, Iowa, 2009.

FRARE, M. L.; GIMENES, L. M.; PEREIRA, C. N. **Correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás**. Acta Scientiarum. Technology. Maringá, v. 28, 2006.

HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENES, M. L.; COSTA, C. M. M.; da SILVA, M. G. C. **Chemical absorption of H₂S for biogas purification**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 415-422, 2004.

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

LANSING, S.; VÍQUEZ, J.; MARTÍNEZ, H.; BOTERO, R.; Martin, J. **Quantifying electricity generation and waste transformations in a low-cost, plug-flow anaerobic digestion system**. Ecological Engineering, Oxford, v. 34, p. 332-348, 2008.

NGHIEM, L.D., MANASSA, P., DAWSON, M. **Oxidation reduction potential as a parameter to regulate micro-oxygen injection into anaerobic digester for reducing hydrogen sulphide concentration in biogas**. Bioresource Technology, 173. 2014.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J.M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J.E. **Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odour control and energy/resource recovery**. Reviews in Environmental Sciences and Bio/Technology, v.5, p. 93- 114. 2006

WEILAND, P. **Biogas Production: current state and perspectives**. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 85, n. 4, p. 849-860, 2010.

ZHU, W., WANG, C., LI, H., WU, P., XUN, S., JIANG, W., CHEN, Z. **One-pot extraction combined with metal free photochemical aerobic oxidative desulfurization in deep eutectic solvent.** Green Chemistry. 2016.