

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

WILLIAM MENEGALI

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE
BIOGÁS PROVINDO DA DIGESTÃO DE EFLUENTES SUINÍCOLAS
UTILIZANDO BIOFILTRO EM ESCALA AMPLIADA**

CAMPO MOURÃO
2019

WILLIAM MENEGALI

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE
BIOGÁS PROVINDO DA DIGESTÃO DE EFLUENTES SUINÍCOLAS
UTILIZANDO BIOFILTRO EM ESCALA AMPLIADA**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II), do curso de Engenharia Ambiental, do Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Morgana Suszek Gonçalves
Co-Orientador: Dr. Ricardo Luis Radis Steinmetz

CAMPO MOURÃO
2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Ambiental - DAAMB
Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Avaliação da Remoção de Sulfeto de Hidrogênio de Biogás Provido da Digestão De Efluentes Suinícolas Utilizando Biofiltro em Escala Ampliada

por

William Menegali

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 05 de dezembro de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof^a. Dr^a. Morgana Suszek Gonçalves

Dr. Ricardo Luis Radis Steinmetz

Prof. Dr. Thiago Morais de Castro

Prof. Dr. Eudes Jose Arantes

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que guiou e iluminou meu caminho em toda minha jornada, sou muito grato a tudo que em minha vida aconteceu. Agradeço ao meu pai Leonel e minha mãe Sandra por sempre me apoiarem e incentivar a conquistar meus objetivos, fornecendo sempre o máximo de ajuda possível.

A todos os professores da UTFPR-CM, em especial agradeço a professora e orientadora Dr^a. Morgana Suszek Gonçalves por toda ajuda no desenvolvimento do projeto de pesquisa e estágio.

A todos da Embrapa suínos e aves Concórdia - SC, que contribuíram na realização do estágio, em especial agradeço ao Dr. Ricardo Luis Radis Steinmetz.

RESUMO

O biogás gerado no tratamento de águas residuárias de suinocultura, quando reaproveitado como fonte energética, necessita passar por processos de purificação removendo compostos não combustíveis do volume de biogás (ex.: dióxido de carbono e vapores de água). Entre os compostos a serem removidos, se encontra o gás sulfeto de hidrogênio (H_2S). A remoção deste gás é muito importante para que se evitem prejuízos a equipamentos que compõe o sistema, pois quando em contato com motores de conversão energética e tubulações, oxida partículas de ferro causando a corrosão dos equipamentos. Para alguns métodos de purificação a remoção de H_2S antes que o biogás seja totalmente purificado é necessária para que se evitem prejuízos ao sistema de purificação. já que isso teria um efeito negativo sobre a usina de beneficiamento; na adsorção por oscilação de pressão a presença de H_2S oxida o material de adsorção causando prejuízos irreversíveis. Com intuito de utilizar um método de baixo custo e fácil operação de purificação do biogás gerado no tratamento de efluente de suinocultura, o presente trabalho avaliou a eficiência de remoção de H_2S utilizando um biofiltro do tipo *biotrickling filter* (BTF) em escala ampliada. O biogás gerado a partir de um reator anaeróbico do tipo UASB conectado diretamente ao BTF, que após o biogás passar pelo processo de purificação foi armazenado em um reservatório de 25 m³. Foi utilizado um reservatório com capacidade de armazenar 500 litros contendo a saída do efluente gerado no decantador secundário, que serviu de fonte de micro-organismos e nutrientes, o liquido do reservatório foi recirculado continuamente durante os 34 dias de operação do BTF. Foi observada uma eficiência máxima de remoção de H_2S igual a 40,8%. A eficiência média de remoção de H_2S foi de 20,3%. O sistema de purificação utilizando BTF não obteve remoção de dióxido de carbono e incremento na concentração de metano. Um dos critérios analisados pode ter influenciado no desempenho de remoção de H_2S , foi a disponibilidade de NO_2 e NO_3 no liquido do reservatório de solução de nutrientes, que após os primeiros dias de operação a concentração de NO_2 e NO_3 permaneceu em 0,1 mg.L⁻¹.

que devido ao provável consumo por micro-organismos

Palavras-chave: biodessulfurização, biofiltro, gás sulfídrico, biogás, água residuária de suíno

ABSTRACT

Biogas generated in the treatment of swine wastewater, when reused as an energy source, needs to undergo purification processes by removing non-combustible compounds from the biogas volume (eg carbon dioxide and water vapors). Among the compounds to be removed is hydrogen sulfide gas (H_2S). The removal of this gas is very important to avoid damage to equipment that makes up the system, because when in contact with energy conversion motors and pipes, oxidizes iron particles causing corrosion of equipment. For some purification methods the removal of H_2S before the biogas is fully purified is necessary to avoid damage to the purification system. as this would have a negative effect on the beneficiation plant; In pressure swing adsorption the presence of H_2S oxidizes the adsorption material causing irreversible damage. In order to use a low cost method and easy operation of purification of biogas generated in the treatment of swine effluent, the present work evaluated the efficiency of H_2S removal using a large scale biotrickling filter (BTF) biofilter. The biogas generated from a UASB type anaerobic reactor connected directly to the BTF, which after the biogas goes through the purification process was stored in a 25 m³ reservoir. A reservoir capable of storing 500 liters containing the effluent generated in the secondary decanter was used as a source of microorganisms and nutrients. The reservoir liquid was continuously recirculated during the 34 days of BTF operation. A maximum H_2S removal efficiency of 40.8% was observed. The average H_2S removal efficiency was 20.3%. The purification system using BTF did not remove carbon dioxide and increased methane concentration. One of the criteria analyzed may have influenced H_2S removal performance, was the availability of NO_2 and NO_3 in the nutrient solution reservoir liquid, which after the first days of operation the concentration of NO_2 and NO_3 remained at 0.1 mg. L⁻¹.

Keywords: biodessulfurization, biofilter, hydrogen sulfide gas, biogas, swine wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama simplificado das fases de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese da digestão anaeróbia.	13
Figura 2 – Diagrama dos possíveis processos tecnológicos aplicados na remoção de H₂S.18	
Figura 3 – Fluxograma do processo de tratamento de efluentes na ETDS da Embrapa Suínos e Aves.	20
Figura 4 – Sistema de biofiltragem e armazenamento de biogás purificado. (1) Biofiltro (2) reservatório de água residuária, (3) reservatório de biogás purificado.	21
Figura 5 – Esquema de funcionamento do biofiltro.	21
Figura 6 – Resultados das concentrações de entrada e saída de H₂S e sua eficiência de remoção (ER).	25
Figura 7 – Resultados das concentrações de CH₄ e CO₂ respectivamente. (A) concentrações de entrada e saída de CH₄. (B) concentrações de entrada e saída de CO₂.27	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de micro-organismos por Fonte de Carbono (FC), Doador de Elétrons (DE), Aceptor de Elétrons (AE) e o Produto Final (PF).....	14
Tabela 2 – Número de unidades e produção de biogás para fins energéticos por categoria no Brasil no ano de 2015.	16
Tabela 3 – Composição típica do biogás de um digestor anaeróbio.	17
Tabela 4 – Resultados operacionais do líquido do reservatório de solução de nutrientes.	24

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Objetivos.....	10
1.1.1 Objetivo Geral	10
1.1.2 Objetivos Específicos	11
1.2 Justificativa	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
2.1 Digestão Anaeróbia	13
2.1.1 Fonte de Energia para Crescimento Microbiano	14
2.1.2 Temperatura.....	14
2.1.3 pH e Alcalinidade	15
2.2 Biogás.....	15
2.2.1 Biometano.....	16
2.3 Bactérias Sulfato Redutoras (BSR).....	17
2.4 Dessulfurização	18
3 MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1 Biofiltro.....	20
3.2 Determinação da composição do Biogás.....	22
3.3 Reservatório de Solução de Nutrientes.....	22
3.3.1 Determinação de Nitrito, Nitrato, Amônia e COT	23
3.3.2 pH, Temperatura e Oxigênio Dissolvido (OD)	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Parâmetros de Operação do Reservatório de Solução de nutrientes.....	24
4.2 Remoção de Sulfeto de Hidrogênio	25
5 CONCLUSÃO.....	28
REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

Segundo dados da Central de Inteligência de Suínos e Aves (CIAS) da Embrapa a produção brasileira de suínos em 2018 atingiu o 4º lugar no ranking mundial chegando a produzir 3,94 milhões de toneladas de carne suína, 5,75% de aumento na produção nacional em relação a 2017. A produção de carne suína na região sul do país representa 66,6% do total produzido no ano de 2018.

A exigência à adequação ambiental das produções de suínos e aves ocorrerá de forma muito heterogênea nos estados do sul, por estes apresentarem os maiores níveis de industrialização e concentrações destas produções (PALHARES, 2016). Isto é reflexo da necessidade maior de cuidados com a questão socioambiental uma vez que a produção intensiva da região sul acarreta em um elevado volume de dejetos suínos (ITO, GUIMARÃES, AMARAL, 2016).

O uso da biodigestão ganhou força ao acompanhar a introdução da suinocultura, que entre as cadeias produtivas de conversão de proteína vegetal em animal é a atividade que gera maior volume de dejetos com altas cargas orgânicas (JUNIOR, 2015). A digestão anaeróbia é uma tecnologia bastante competitiva, com grande aceitação pelos usuários devido ao reduzido custo de instalação, operação e manutenção, possibilitando a produção de biogás e biofertilizante (DEUBLEIN E STEINHAUSER, 2011). O biogás obtido de dejetos da suinocultura pode ser refinado e virar biometano, com uma composição de mais de 94% de metano (JUNIOR, 2015).

O biogás pode ser utilizado para geração de energia térmica e elétrica devido à concentração de metano em sua composição, no entanto a fração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) na composição do biogás se faz necessário à remoção deste gás. O H_2S é produzido a partir da degradação de proteínas e outros compostos contendo enxofre presentes na matéria-prima, dessa forma, a composição da matéria-prima interferem diretamente na concentração de H_2S presente no biogás (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013). A especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 08/2015, define que o limite da concentração de H_2S para que possa ser utilizado como fonte combustível deve ser inferior a 10 mg.Nm^{-3} , e a concentração máxima de enxofre total permitida de 70 mg.Nm^{-3} , em razão da necessidade de odorizar o gás. Para evitar a corrosão em compressores, tanques de armazenamento de gás e motores, a remoção é essencial se as concentrações forem superiores a 1.000 ppm_v , e para uma operação sem problemas, a fração de H_2S residual no biogás tratado deve ser inferior a 20 mg.Nm^{-3} (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013).

Uma das alternativas para o tratamento biológico do biogás é a tecnologia do biofiltro, um filtro preenchido com material polimérico por onde passa o fluxo de biogás, onde comunidades de micro-organismos anaeróbios aderidos ao meio inerte oxidam compostos do biogás. As comunidades presentes nos sistemas anaeróbios formam aglomerados do tipo floco ou filme, e a presença do material polimérico tem um papel importante no estabelecimento dessas estruturas e para que não sejam arrastados (SANTANNA JUNIOR, 2013).

No biofiltro do tipo *biotrickling*, o gás flui através de um leito fixo, que é irrigado continuamente com uma solução aquosa contendo os nutrientes exigidos pelo sistema biológico, e os micro-organismos crescem como biofilme (BARBUSIŃSKI; KALEMBA, 2016). Uma possível solução para fornecimento de nutrientes para que as comunidades de micro-organismos se desenvolvam é a utilização de efluentes gerados de águas residuárias de suinocultura. A presença de nitrito e nitrato é encontrada em grandes concentrações em efluentes de suinocultura (CHINI, 2015).

Algumas espécies de bactérias anaeróbias utilizam compostos que forneçam receptores de elétrons que não o oxigênio para obtenção de energia, esses receptores podem ser nitrato (NO_3), íon férrico (Fe^{3+}), sulfato (SO_4^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}) e outros compostos inorgânicos (SANTANNA JUNIOR, 2013). A oxidação é realizada por bactérias fotoautótrofos e quimioautotrófico, algumas das espécies pertencentes às famílias das *Thiobacteriaceae*, *Beggiatoaceae*, *Achromatiaceae* e bactérias dos gêneros *Thiobacillus denitrificans*, *Beggiatoa*, *Thiothrix* (BITON, 2005; GIJS KUENEN, 1975).

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar a eficiência de remoção de H_2S do biogás gerado no tratamento de efluente de suinocultura utilizando um biofiltro do tipo *biotrickling filter* (BTF), em escala ampliada, instalado à jusante de um reator anaeróbio do tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) do biogás gerado no tratamento de efluente de suinocultura utilizando biofiltro dimensionado em escala ampliada.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Utilizar efluente gerado no tratamento de águas residuária de suinocultura como meio de cultura e fonte de aceptores de elétrons para os micro-organismos do tipo *biotrickling filter* (BTF);
- Avaliar os efeitos da biofiltração nas concentrações de sulfeto de hidrogênio (H₂S), metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂).

1.2 Justificativa

A Associação Brasileira de Biogás e Biometano (Abiogás) considera que o potencial nacional de biogás e biometano podem advir na substituição de combustíveis fósseis na mobilidade rural e urbana, assim como para a substituição de lenha e gás liquefeito de petróleo para geração de energia térmica.

Para que o biogás possa ser utilizado, o tratamento é imprescindível, com a retirada de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e umidade, independente da aplicação final do biogás, com o objetivo de proteger da corrosão todos os equipamentos, tubulações, bombas e motores (FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE, 2010).

Nesse sentido existem diferentes tecnologias disponíveis, estas se classificam em biológicas, físico-químicas ou combinadas. As técnicas utilizadas podem ser de biodessulfurização, de lavagem bioquímica externa, de dessulfurização química interna e de dessulfurização com carvão ativado, esta última a mais usada comercialmente por ser simples e eficiente (BIASI, 2015).

A utilização de métodos físico-químicos podem ocasionar problemas devido à recuperação ou tratamento do resíduo gerado no tratamento de materiais ferrosos ou carvão ativado. Segundo Busi (2017), estes métodos são capazes de acumular compostos de enxofre, e a lavagem destes materiais gera um efluente que precisa ser regenerado ou tratado adequadamente antes de sua disposição final.

A remoção de sulfeto de hidrogênio pode ser realizada por injeção de ar no biodigestor, porém dependendo de como o biogás será utilizado, gases traços de oxigênio e nitrogênio podem ocasionar problemas (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013).

Justifica-se este trabalho por contribuir com o desenvolvimento de uma tecnologia de biodessulfurização eficiente, de baixo custo e fácil operação, para purificação do biogás produzido no tratamento de dejetos suínos. A utilização de métodos biológicos no tratamento

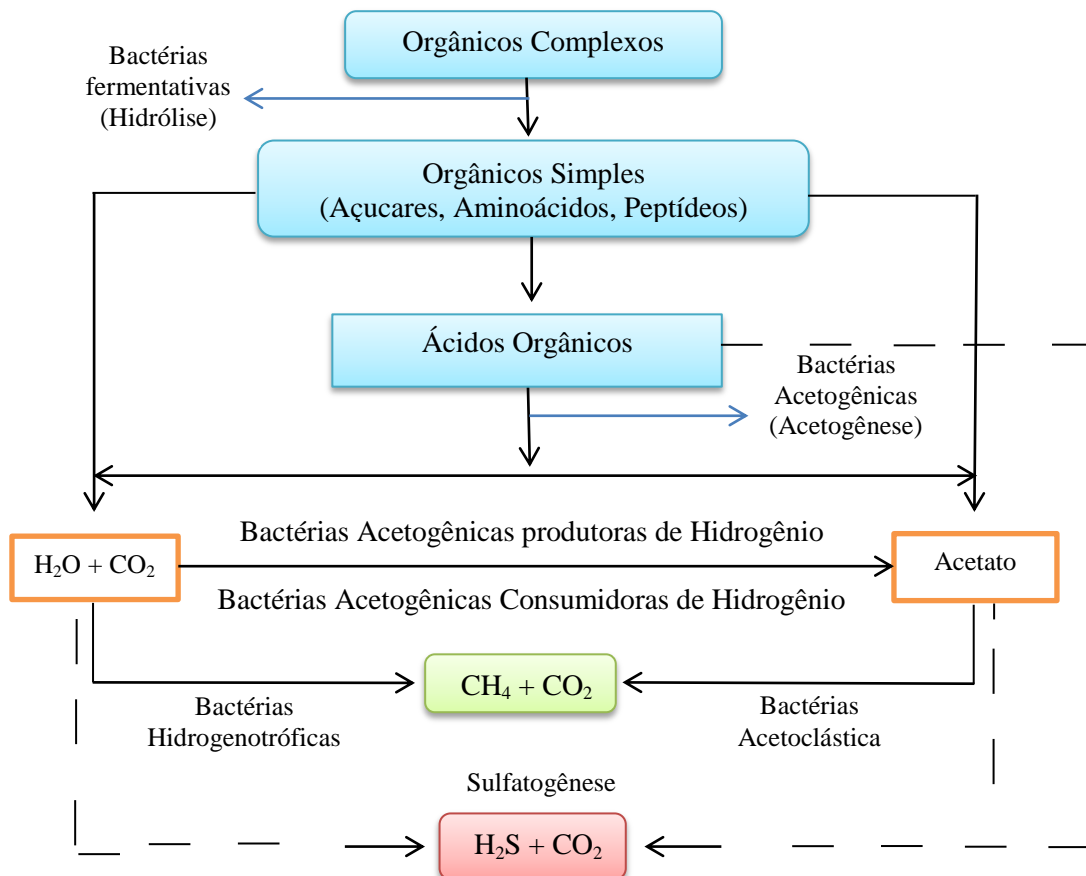
do biogás tem vantagens em relação aos métodos físico-químicos, já que estes demandam de alto consumo de energia elétrica e custos com reagentes químicos (BARBUSIŃSK; KALEMBA, 2016). A utilização de biofiltro para dessulfurização do biogás gerado no tratamento de dejetos suínos permite utilizar o efluente gerado no tratamento para suprir a necessidade de custos com nutrientes e inóculo. A água residuária de suinocultura é caracterizada por conter altas concentrações de matéria orgânica biodegradável e nitrogênio amoniacal, além de micro e macro nutriente (BUSI, 2017).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Digestão Anaeróbia

O metabolismo de compostos orgânicos realizado por micro-organismos por processos bioenergéticos tem como produto final, o digestato e o biogás. O digestato pode ser utilizado como biofertilizante, enquanto o biogás representa uma excelente forma de energia renovável (LIMA; MOTA, 2003). O início da degradação da matéria orgânica ocorre pelo processo de fermentação, onde ocorre oxidação parcial dos átomos de carbono presente no substrato orgânico, que atua como doador de elétrons e o produto final da fermentação (composto orgânico reduzido) é o receptor final do sistema de elétrons (SANTANNA JUNIOR, 2013). Na fase metanogênica os micro-organismos anaeróbios produtores de metano convertem ácidos de pequena cadeia em metano, dióxido de carbono e água (CHERNICHARO, 1997). A Figura 1 representa o diagrama simplificado das rotas metabólicas anaeróbia.

Figura 1 – Diagrama simplificado das fases de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese da digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de CHERNICHARO (1997)

2.1.1 Fonte de Energia para Crescimento Microbiano

Para realizar síntese de novo material celular, micro-organismos utilizam dióxido de carbono ou matéria orgânica como fonte de carbono, e elementos inorgânicos como fonte de nutrientes (ex.: nitrogênio, fósforo, enxofre, magnésio e cálcio) (METCALF & EDDY, 2003). Micro-organismos anaeróbios são responsáveis pela efetiva mineralização da matéria orgânica, transformando macromoléculas em compostos com menor número de carbonos em suas estruturas (BITTON, 2005).

As bactérias sulfatorredutoras utilizam o sulfato como receptor final de elétrons, as arqueas metanogênicas hidrogenotróficas e as homoacetogênicas utilizam o CO₂ como acceptor final de elétrons para biossíntese inorgânica, e na maioria dos casos a fonte de carbono é o CO₂. Os micro-organismos quimioautótrofos utilizam substâncias químicas inorgânicas para obtenção de energia, dentre elas o sulfeto de hidrogênio (H₂S), o hidrogênio gasoso (H₂) e a amônia (NH₃) (SANTANNA JUNIOR, 2013).

Com relação à necessidade de micro-organismos utilizarem fontes de carbono para obter energia, pode ser classificado em aeróbio heterotrófico, aeróbio autotrófico, facultativo heterotrófico e anaeróbio heterotrófico. A relação carbono para enxofre é de 100: 1 (BITTON, 2005). Na Tabela 1 são classificados os tipos de micro-organismos que utilizam enxofre como doador ou acceptor de elétrons.

Tabela 1 – Classificação de micro-organismos por Fonte de Carbono (FC), Doador de Elétrons (DE), Aceptor de Elétrons (AE) e o Produto Final (PF).

Tipo de Micro-organismo	Reação Química	FC	DE	AE	PF
Facultativa Heterotrófica	Oxidação	CO ₂	H ₂ S, S ₀ , S ₂ O ₂ ⁻³	O ₂	SO ₂ ⁻⁴
Anaeróbia Heterotrófica	Redução	Composto Orgânico	Composto Orgânico	SO ₄	H ₂ S, CO ₂ , H ₂ O

Fonte: Adaptado de METCALF & EDDY (2003)

2.1.2 Temperatura

A temperatura é um dos fatores ambientais que interfere de forma direta no desenvolvimento dos micro-organismos, em função da gama de temperatura que as populações conseguem se desenvolver. Segundo Lima e Mota (2003) o estabelecimento de

categorias termobiológicas dos organismos é decorrente da temperatura mais elevada em que se detecta o crescimento populacional. Os organismos psicrófilos se desenvolvem em temperaturas inferiores a 25°C, já os mesófilos tem sua temperatura ótima entre 25°C até 50°C, e fica restrito para os organismos termófilos as temperaturas superiores a 50°C.

2.1.3 pH e Alcalinidade

O controle do pH nos processos anaeróbios deve ser feito de modo estrito, pois ele é afetado pela produção de ácidos orgânicos e pelas relações de equilíbrio do CO₂. As bactérias responsáveis pela produção de CH₄, as bactérias metanogênicas, necessitam de uma faixa de pH de 6,3 a 7,8; já as bactérias acetogênicas por sua vez apresentam pH ótimo próximo a 6,0 podendo ocorrer na faixa de 4 a 6,5 (METCALF & EDDY, 2003). Os organismos podem ser classificados quanto ao pH em: acidófilos que tem seu pH ótimo abaixo de 5, os alcalífilos com um valor de pH acima de 9 e os halófilos que preferem concentrações de sais, como o cloreto de sódio (LIMA; MOTA, 2003).

A alcalinidade é uma medida representativa da capacidade de neutralização de ácidos (efeito de tamponamento), e é considerada uma das mais importantes variáveis para o controle do processo e operação de reatores anaeróbios, visto que há uma relação entre alcalinidade e pH (BITTON, 2005).

2.2 Biogás

A digestão anaeróbia é um processo utilizado há milhares de anos pela humanidade como forma de tratar resíduos e efluentes orgânicos e de produzir energia a partir do biogás (BIASI et al., 2018).

Para descrever a história do biogás é imprescindível não analisar a utilização de biodigestores. No Brasil o primeiro biodigestor foi instalado na granja do torto, em Brasília, em novembro de 1979. A iniciativa foi motivada pela crise resultante do segundo choque do preço do petróleo. Em 1984 a estimava de biodigestores instalados era de um total de 3000 unidades de biodigestores, sua maioria do modelo indiano (GAHB, 2017).

Após a primeira crise do petróleo houve expectativa de que a biodigestão de resíduos agrícolas teria grande desenvolvimento no Brasil, o que não ocorreu. Pode-se afirmar que até o final da década de 1970, as aplicações da digestão anaeróbia se limitavam ao tratamento de lodos e resíduos agrícolas em biodigestores convencionais (SANTANNA JUNIOR, 2013).

A utilização de tecnologias para purificação do biogás para biometano já se tem conhecimento há quase um século. Exemplo na Alemanha, em meados de 1930 se operavam plantas de tratamento do gás oriundo de estações de tratamento de esgoto para utilizar como fonte de combustível para veículos (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013).

Em relação à principal aplicação de energia de biogás nas unidades em operação no Brasil, do total de 127 unidades, 49% delas aplicam biogás na geração de energia térmica e 44% deles usam para eletricidade e geração de energia. No entanto, a maior parte do biogás produzido para fins energéticos, o que equivale a 65%, é utilizado na geração de energia elétrica e quase 31% dela é aplicada na geração de energia térmica (GAHB, 2017). O poder calorífico do biogás varia entre 19,7 e 23,3 MJ.m⁻³ e depende da quantidade de CH₄ no biogás. Este valor calórico, tipicamente entre 50 e 70% do valor calórico de gás natural de qualidade comercial de 31,6-39,0 MJ / m³, depende da fonte e sua composição (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013). Os dados referentes às fontes de geração de biogás no Brasil são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Número de unidades e produção de biogás para fins energéticos por categoria no Brasil no ano de 2015.

Categoria de Unidade	Unidades	Produção de Biogás (m³.dia⁻¹)
Estação de tratamento de esgoto	7	85.052
Codigestão resíduos sólidos orgânicos	8	13.905
Agricultura	60	469.038
Indústria	43	368.206
Aterro sanitário	9	705.190

Fonte: Grupo Ad Hoc de Biocombustíveis do Mercosul, 2017

2.2.1 Biometano

O resultado da degradação anaeróbia da matéria orgânica realizada por colônias mistas de micro-organismos tem como produto final, o digestato e o biogás. O digestato é fundamental para criar biofertilizantes, enquanto o biogás representa uma excelente forma de energia renovável, com as mais diferentes aplicações (JUNIOR, 2015).

O biogás é composto por uma mistura de gases, metano (CH₄) 50% a 75%, dióxido de carbono (CO₂) 25% a 50% e outros gases de menor fração como sulfeto de hidrogênio (H₂S) 0,01% a 0,04%, amônia (NH₃) e hidrogênio (H₂) (BIASI et al., 2018). Na tabela 3 são demonstradas as impurezas mais comuns presentes na composição do biogás bruto.

Tabela 3 – Composição típica do biogás de um digestor anaeróbio.

Composto	Unidade	Valor
Metano	mol %	50 - 80
Dióxido de Carbono	mol %	15 - 50
Nitrogênio	mol %	0 - 5
Oxigênio	mol %	0 - 1
Sulfeto de Hidrogênio	mg.m ⁻³	100 – 10.000
Amônia	mg.m ⁻³	0 - 100

Fonte: Wellinger, Murphy e Baxter (2013), adaptado.

Quando lançados na atmosfera esses gases podem ter seu tempo de residência em anos, exemplo o dióxido de carbono, que tem seu tempo de residência de quatro anos, o metano, com tempo de residência de oito anos e o sulfeto de hidrogênio tem seu tempo de residência de 24 horas, um valor de menor expressão quando comparado aos gases de maior fração do biogás (ROCHA; ROSA; CARDOZO, 2004). As impurezas presentes no biogás contribuem para baixa eficiência da conversão do gás em energia, mas quando purificado, apresenta poder calorífico semelhante ao do gás natural de cozinha.

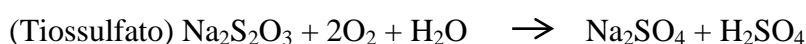
2.3 Bactérias Sulfato Redutoras (BSR)

As BSR utilizam compostos de enxofre como aceptores finais de elétrons na respiração anaeróbia, e o produto final da redução do sulfato é o sulfeto de hidrogênio. Vários gêneros de BSR são capazes de apresentar crescimento em condições quimiolitotróficas e autotróficas, utilizando o H₂ e sulfato como doador e acceptor de elétrons, respectivamente, e CO₂ como fonte de carbono (BITTON, 2005).

Devido à sua capacidade de utilizar acetato e hidrogênio, as BSR acabam competindo com as bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas por acetato, H₂, propionato e butirato. A competição em reatores anaeróbios pode interferir negativamente na produção de metano. Os sulfetos gerados são tóxicos para as metanogênicas (METCALF & EDDY, 2003). As reações descritas por Bitton (2005) demonstra a conversão do sulfato a sulfeto a partir do hidrogênio, acetato e composto orgânico.

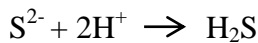
Oxidação do Enxofre Elementar

Equação (1)



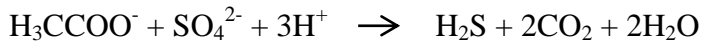
Enxofre Oxidado por Heterotróficas

Equação (2)



Redução do Sulfato e Oxidação do Acetato

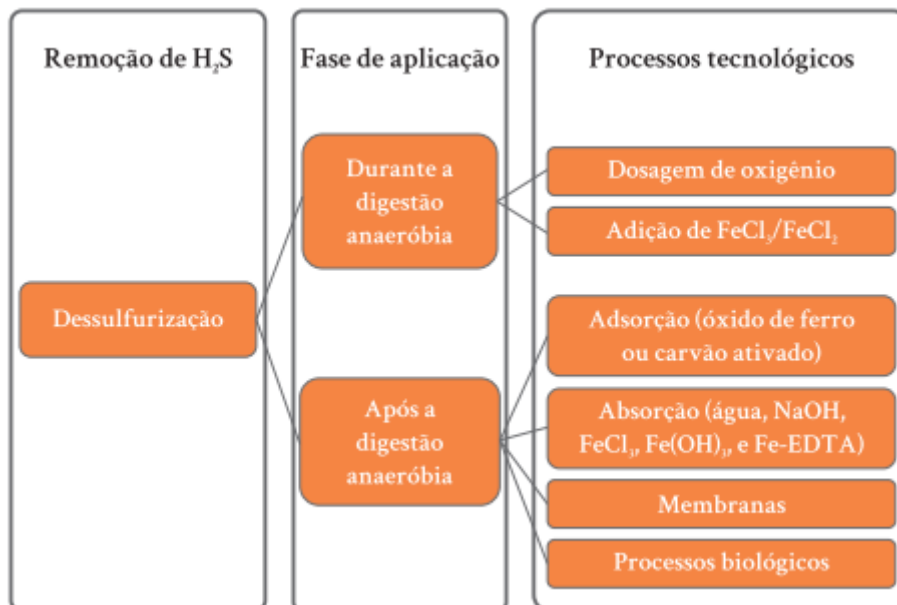
Equação (3)



2.4 Dessulfurização

O tratamento é imprescindível para aplicação do biogás, pois corrige propriedades naturais de modo a atender as especificações técnicas dos equipamentos de conversão de energia. Os diferentes processos removem os componentes não combustíveis como o gás carbônico, ácido sulfídrico e água (SENAI, 2016). Com a remoção de substâncias não combustíveis da fração da composição do biogás, conseqüentemente interfere positivamente na eficiência do processo de conversão do biogás, aumentando o poder calorífico do biogás. A Figura 2 demonstra os diferentes processos tecnológicos aplicados na remoção de H₂S.

Figura 2 – Diagrama dos possíveis processos tecnológicos aplicados na remoção de H₂S.



Fonte: BUSI (2017)

Realiza-se o processo de dessulfurização com o objetivo de proteger todos os equipamentos envolvidos do alto poder oxidante do sulfeto de hidrogênio, além de corrosivo esse composto é tóxico e poluente atmosférico. A dessulfurização configura uma etapa básica

da purificação do biogás, existem diferentes processos para realizar a dessulfurização, os métodos tecnológicos disponíveis se classificam em físico, químico e biológico (CORTEZ; LORA; GOMEZ, 2008).

Basicamente, duas etapas de dessulfurização podem ser diferenciadas, dessulfurização primária e de precisão. O primeiro reduz o nível de H_2S para concentrações <500 ppm (na maioria das vezes até 100 ppm), enquanto o segundo é para ajuste fino de acordo com as especificações da atualização da planta ou os requisitos para a utilização de gás (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013).

Para algumas técnicas de purificação do biogás é muito importante remover o sulfeto de hidrogênio antes da purificação do biogás, já que isso teria um efeito negativo sobre o equipamento (ex.: adsorção por oscilação de pressão, a alta concentração de H_2S terá impacto irreversível ao equipamento de adsorção), outras tecnologias de purificação do H_2S podem removê-lo no próprio processo de purificação (BITTON, 2005).

Os biofiltros são reatores de leito fixo preenchido com meio filtrante, onde os micro-organismos são imobilizados. O biogás flui através do biofilme e ocorre a oxidação biológica do H_2S , dessa maneira os poluentes são transformados em produtos menos tóxicos (BARBUSIŃSKI; KALEMBA, 2016). Os biofiltros do tipo *biotrickling* são essencialmente os mesmos que os biofiltros convencionais com exceção de que o líquido com nutrientes são aplicados continuamente sobre o meio filtrante que preenche o biofiltro, e o líquido recirculado tem de ser adicionado frequentemente (METCALF & EDDY, 2003).

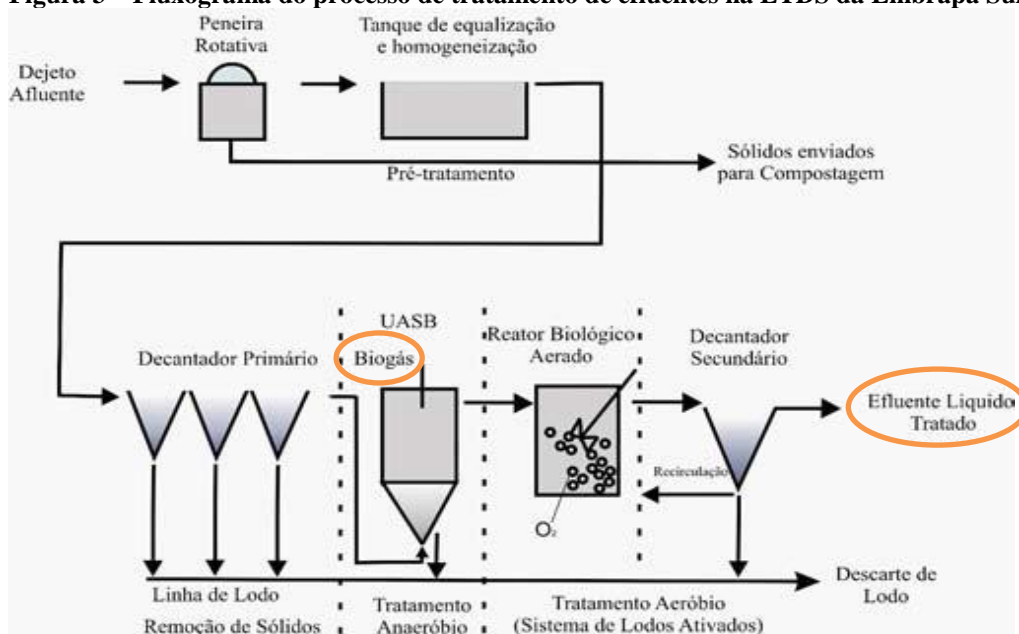
3 MATERIAL E MÉTODOS

As análises físico-químicas de acompanhamento dos processos foram realizadas de acordo com *American Public Health Association* (APHA, 2012), no Laboratório de Análises Físico-Químicas, setor de Experimentação e Análises Ambientais (LEEA) ambos pertencentes a Embrapa Suínos e Aves, localizada em Concórdia/SC.

3.1 Biofiltro

O biofiltro foi continuamente operado por um período de 34 dias, e o biogás utilizado foi gerado por um reator do tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB). O efluente utilizado no reservatório de solução de nutrientes era proveniente da saída do decantador secundário. Na Figura 3 é demonstrado o fluxograma do processo de tratamento de efluentes na Estação de Tratamento de Dejetos Suínos (ETDS) da Embrapa Suínos e Aves.

Figura 3 – Fluxograma do processo de tratamento de efluentes na ETDS da Embrapa Suínos e Aves.



Fonte: KUNZ; STEINMETZ; BORTOLI (2010).

O biogás foi diretamente conectado ao biofiltro por sua extremidade inferior. Após o biogás passar pelo sistema de purificação, foi então armazenado em um reservatório flexível confeccionado em manta de PVC com volume de 25 m³.

A água residuária armazenada no reservatório de solução de nutrientes foi aplicada ao biofiltro utilizando uma bomba peristáltica, o efluente foi recirculado continuamente a partir

de sua extremidade superior por aspersão. A Figura 4 demonstra o sistema de biofiltração e armazenamento de biogás purificado.

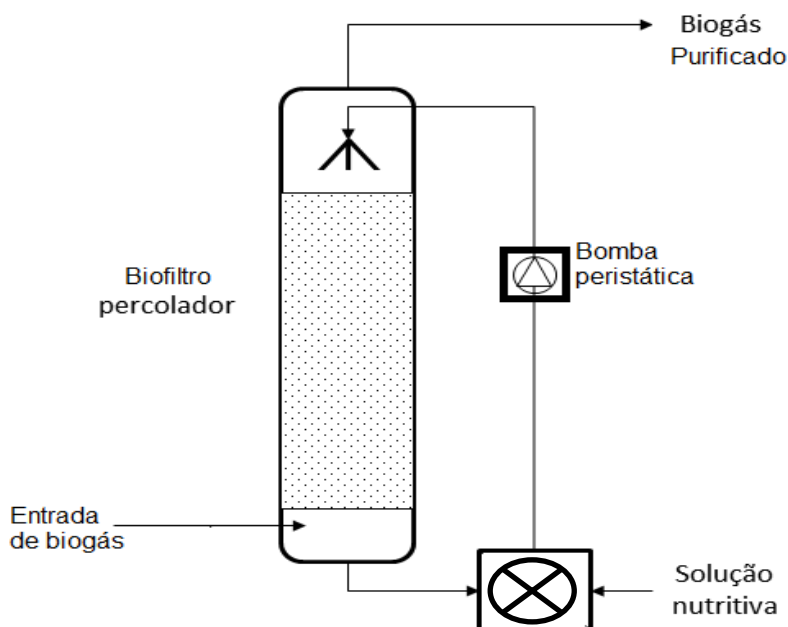
Figura 4 – Sistema de biofiltração e armazenamento de biogás purificado. (1) Biofiltro (2) reservatório de água residuária, (3) reservatório de biogás purificado.



Fonte: Autoria própria.

O biofiltro tem dimensões de 4,50 m de altura e 1,50 m de diâmetro. Foi utilizado material de polietileno como material inerte para que ocorra a fixação dos micro-organismos. A Figura 5 representa o esquema de funcionamento do biofiltro.

Figura 5 – Esquema de funcionamento do biofiltro.



Fonte: Autoria própria.

3.2 Determinação da composição do Biogás

As análises das concentrações do biogás foram realizadas na saída do reator UASB e na saída do reservatório de biogás, que representam respectivamente a entrada e saída do biogás no biofiltro. A quantificação dos gases CH₄, CO₂, O₂ (% v/v) e H₂S (ppm_v), foram determinadas usando um analisador de biogás (GEOTECH biogás-5000, *Geotechnical Instruments* Ltd., UK). Os resultados das análises serviram para quantificar a Eficiência de Remoção (ER) de H₂S do biogás, sendo utilizada a equação (4) para determinar a ER.

$$ER(\%) = \left(\frac{C_e - C_s}{C_s} \right) * 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Onde: C_e e C_s são as concentrações de entrada e saída de biogás no biofiltro.

3.3 Reservatório de Solução de Nutrientes

O reservatório foi alimentado com aproximadamente 450 litros do efluente obtido da saída do decantador secundário. A solução do reservatório de nutrientes foi recirculado 9 vezes por dia, cada aplicação teve duração de 15 minutos com intervalos de 2 horas e meia entre uma aplicação e outra. O processo de bombeamento foi ativado e desativado por um aparelho *timer* temporizador digital. Foi utilizado um reservatório de água circular de 500 litros com dimensões de 0,72 m de altura e 1,22 m de diâmetro. Para bombear o líquido com nutrientes, foi utilizada uma bomba peristáltica da marca Provitec, do modelo AWG-5000, com vazão (Q) de 1,17 L.min⁻¹.

Foram analisados os parâmetros de NO₂, NO₃, NH₃ e COT da solução do reservatório de nutrientes. O início do experimento ocorreu após a adição do efluente provindo de decantador secundário no reservatório de solução de nutrientes, que foi recirculado sobre o meio filtrante durante todo período de funcionamento do biofiltro. Os procedimentos de inoculação e aclimação do biofiltro não foram necessários, devido ao fato do biofiltro já se encontrava em funcionamento antes do experimento ter iniciado, por este motivo, foi possível coletar dados do funcionamento do reservatório de solução e do biofiltro desde o primeiro dia de funcionamento do experimento durante período de 34 dias, realizando um total de 16 análises.

3.3.1 Determinação de Nitrito, Nitrato, Amônia e COT

Foram determinadas as concentrações de NO_3 , NO_4 , NH_3 e COT do líquido do reservatório de nutrientes, conforme CNTP. As amostras foram preparadas e analisadas em laboratório físico-químico, conforme metodologia descrita por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

3.3.2 pH, Temperatura e Oxigênio Dissolvido (OD)

Para a determinação de pH foi utilizado o pHmetro portátil da marca HANNA Instruments HI 98183 pH/ORP Meter. A temperatura e as concentrações de OD foram determinadas com o equipamento portátil HANNA 9146 Oxigênio Dissolvido Meter. Os valores pH e as concentrações de OD foram executadas 3 vezes por semana.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parâmetros de Operação do Reservatório de Solução de nutrientes

Os resultados obtidos dos parâmetros analisados do líquido do reservatório contribuem para um melhor dimensionamento do tempo da renovação de uma nova batelada da solução de nutrientes, com intuito de fornecer os nutrientes necessários para o bom funcionamento do BTF. A escolha do decantador secundário para fornecer o efluente para o reservatório, foi devido aos fatores esperados da baixa concentrações de COT e NH_3 em relação aos outros processos utilizados na ETDS.

Os parâmetros analisados do efluente utilizado como fonte de nutrientes foram: oxigênio dissolvido (OD), pH, amônia (N-NH_3), nitrito (N-NO_2), nitrato (N-NO_3) e carbono orgânico total (COT). Os resultados obtidos dos (parâmetros) operacionais do reservatório de solução de nutrientes são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados operacionais do líquido do reservatório de solução de nutrientes.

Parâmetro	Máxima	Mínima	Média
T (°C)	24,0	18,0	20,3
pH	8,0	6,5	7,0
OD ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	0,2	0,1	0,2
N-NO_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25,8	0,1	4,6
N-NO_3 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,6	0,0	0,2
N-NH_3 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	90,5	66,5	72,7
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	115,2	53,3	102,0

Os parâmetros pH, temperatura e OD não apresentaram grandes variações nos valores analisados. O valor de pH em apenas uma amostra esteve alcalino, para esta amostra foi constatado valor de pH igual a 8,0. A baixa concentração de OD analisada na água residuária não interfere negativamente no sistema de biofilagem, os grupos de bactérias facultativas e anaeróbias que compõe o biofilme são tolerantes a baixas concentrações de OD.

Foram realizadas 6 análises de nitrito (N-NO_2) e nitrato (N-NO_3), em apenas uma amostra o resultado obtido, no início do experimento, apresentou valor de concentração igual a 25,8 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de nitrito (N-NO_2), para o restante das análises realizadas no líquido do reservatório de solução de nutrientes os resultados das concentrações ficaram próximos a 0,1

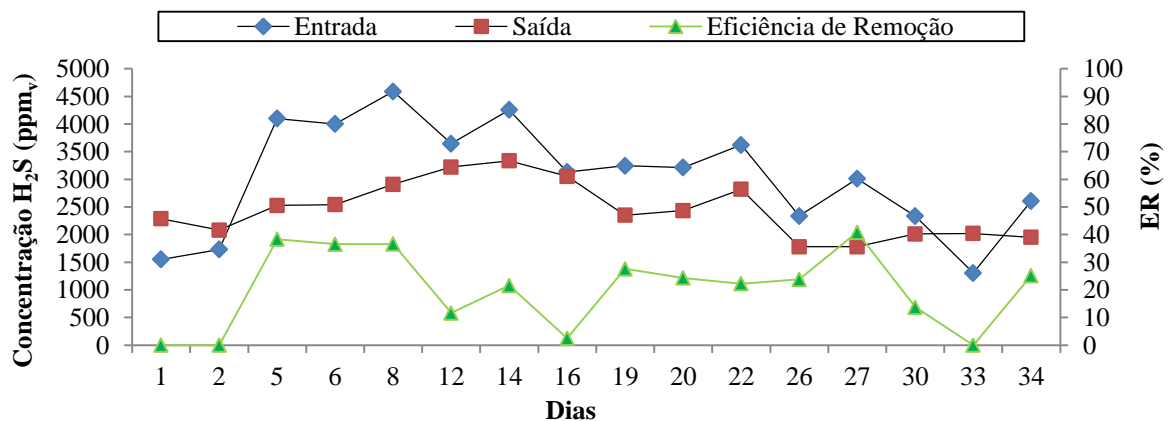
(mg.L^{-1}). Não foi possível constatar a remoção total de N-NH_3 e COT do efluente do reservatório. No início do experimento a concentração de N-NH_3 esteve a $90,5$ (mg.L^{-1}), nas análises seguintes os valores permaneceram próximos a $72,7$ (mg.L^{-1}).

O nitrogênio amoniacal pode estar presente nas formas não ionizada (NH_3) e ionizada (NH_4) nos efluentes, o equilíbrio entre eles depende do pH e da temperatura, para valores de pH na faixa de 8 a 9 a fração na forma não ionizada cresce acentuadamente de 8 para 70% (BITTON, 2005). Os resultados analisados da concentração de COT permaneceram próximos a $102,0$ (mg.L^{-1}), após 27 dias de operação do biofiltro foi possível verificar uma redução na concentração, para $54,3$ (mg.L^{-1}), valor este que se manteve na última coleta realizada.

4.2 Remoção de Sulfeto de Hidrogênio

O gráfico apresentado na Figura 6 é formado por dois eixos verticais que representam respectivamente as concentrações de entrada e saída de H_2S no biogás e a Eficiência de Remoção (ER) do mesmo no processo de biofiltração ao longo do experimento.

Figura 6 – Resultados das concentrações de entrada e saída de H_2S e sua eficiência de remoção (ER).



A concentração de H_2S na entrada do sistema variou de 4.589 a 1.306 (ppm_v). A concentração média de entrada de H_2S no sistema foi de 3.042 (ppm_v). A média da concentração após a passagem do gás pelo Sistema de biofiltração foi de 2.443 (ppm_v), e a eficiência média de remoção (ER) de H_2S foi igual a 20,3%.

O melhor resultado de Eficiência de Remoção (ER) de H_2S analisado ao longo dos 34 dias de experimento foi de 40,8%, para esta análise o resultado da concentração de remoção de H_2S foi igual a 1.228 (ppm_v). A máxima concentração removida de H_2S do biogás foi de 1.679 (ppm_v), para este valor a eficiência de remoção foi de 36%.

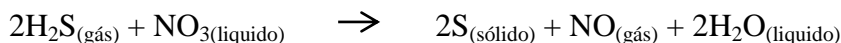
Nas análises realizadas nos dias 1, 2 e 33 foram encontradas concentrações de saída de H₂S maior do que a concentração de entrada, para estes dias, não ocorreram remoção de H₂S. A oscilação nas concentrações de entrada do biogás ocorre por diversos fatores no manejo da granja de suínos que afetam as reações que ocorrem dentro do reator anaeróbio UASB. A concentração de H₂S é fortemente influenciada pela composição da matéria prima utilizada para a produção de biogás (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013).

A baixa concentração de nitrato e nitrito conforme demonstrado na Tabela 4, pode ter influenciado na baixa eficiência do BTF. Bactérias quimiolitotróficas são capazes de reduzir o H₂S oxidando compostos inorgânicos (ex.: NO₂ e NO₃) para obtenção de energia (METCALF & EDDY, 2003).

O consumo de nitrato e nitrito do líquido do reservatório de solução de nutrientes, pode ter ocorrido devido à reação do gás sulfeto de hidrogênio com o nitrato. A equação (4) descrita por Metcalf e Eddy (2003) demonstra a reação de H₂S gasoso com NO₃ líquido.

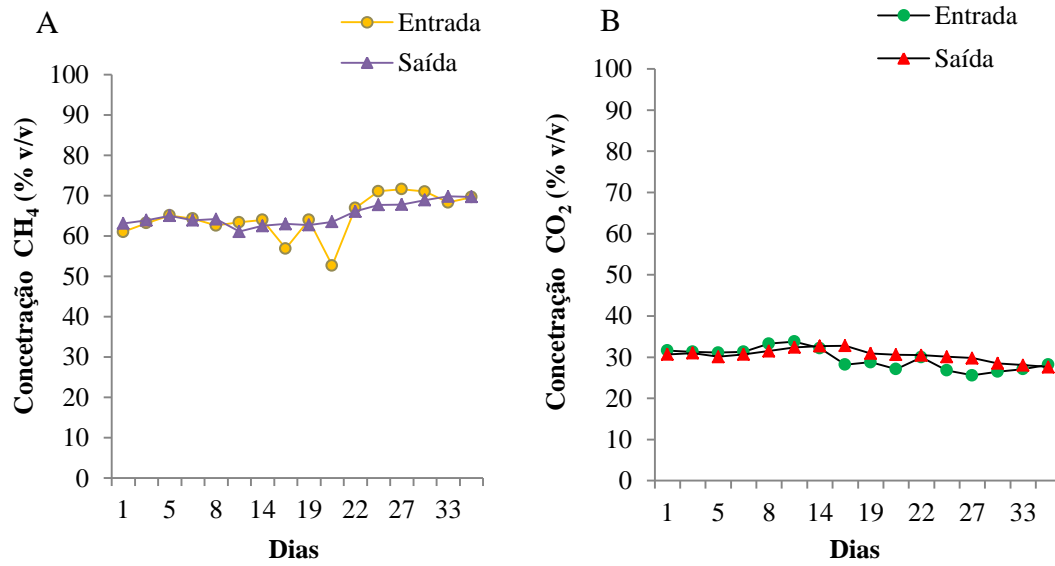
Desnitrificação com H₂S

Equação (4)



A eficiência de remoção obtida com o BTF é comparativamente inferior a outros sistemas de biofiltro semelhantes. Menegali et al. (2018) em experimento realizado na avaliação da eficiência de remoção de H₂S do biogás gerado no tratamento de efluentes de suinocultura, utilizando um biofiltro do tipo *biotrickling filter* (BTF), obteve eficiência de remoção máxima de 94%, e uma capacidade de eliminação média de CO₂ de 3,87% (v/v), e a concentração de CH₄ foi favorecida, obtendo um aumento médio de 5,13% (v/v). Pirolli (2016) constatou uma eficiência de remoção máxima de 99,8% de H₂S, os resultados demonstraram um incremento de biometano na produção de biogás em até 10% e uma pequena redução na concentração de CO₂. Os resultados de entrada e saída de CH₄ e CO₂ podem ser observados na Figura 7.

Figura 7 – Resultados das concentrações de CH₄ e CO₂ respectivamente. (A) concentrações de entrada e saída de CH₄. (B) concentrações de entrada e saída de CO₂.



Não foi observado incremento de CH₄ e remoção de CO₂ do biogás, que pode ocorrer em parte por ação física através da solubilização do CO₂ na solução que alimenta o filtro (METCALF & EDDY, 2003). A mesma também pode ser realizada por grupos de micro-organismos, que competem por carbono para que possam realizar o crescimento celular. Dependendo do grupo de micro-organismos a fonte de carbono utilizada pode ser de origem orgânica ou inorgânica. Exemplo de bactérias que utilizam o carbono do CO₂ como fonte de alimento, são as bactérias hidrogenotróficas, este grupo de micro-organismos produzem CH₄ a partir de dióxido de carbono e água. O termo quimiolitotrofia está associado ao metabolismo de bactérias que utilizam substâncias químicas inorgânicas para obtenção de energia, dentro delas o sulfeto de hidrogênio (H₂S) e a fonte de carbono para biossíntese é inorgânica, na maioria dos casos o CO₂ (SANTANNA JUNIOR, 2013).

5 CONCLUSÃO

O sistema de biofiltração se mostrou uma boa opção para processos de dessulfurização de biogás de baixo custo e fácil operação, pois o sistema permitiu purificar o biogás gerado no reator UASB utilizando no tratamento de efluente suinocultura.

A saída do efluente do decantador secundário utilizado no reservatório de solução de nutrientes para os micro-organismos pode ser uma alternativa para tornar a utilização da tecnologia de BTF, O efluente obtido no decantador secundário demonstrou contribuir no fornecimento de NO_2 e NO_3 , porém a determinação de um tempo adequado para renovação de uma nova batelada, renovando a solução do reservatório adequada ao consumo de nutrientes no sistema de biofiltração, um dos parâmetros importantes para o funcionamento do BTF.

O fornecimento de nutrientes e inóculo obtido diretamente dos processos da ETDS tornam a tecnologia mais acessível a granjas de suínos que realizam o tratamento adequado do efluente gerado.

A eficiência média de remoção (ER) de H_2S foi igual a 20,3% no BTF, no período de 34 dias, o que pode estar relacionada com a limitação de nutrientes da solução usada como meio de cultura, porém mais análises (ex.: velocidade e vazão do biogás) devem ser estudadas buscando melhorar o processo de biofiltração.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **RESOLUÇÃO ANP 08/2015**: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2015.

APHA AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for examination of water and wastewater. 22st. ed. Washington. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BIOGÁS E DE BIOMETANO. **Proposta de Programa Nacional do Biogás e do Biometano**. 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cursos/2017/energias-renovaveis-para-o-ambiente-rural>>. Acesso em: 01 nov. 2019.

BARBUSIŃSKI, Krzysztof; KALEMBA, Katarzyna. Use Of Biological Methods For Removal of H₂S From Biogas In Wastewater Treatment Plants—a review. **Architecture Civil Engineering Environment**, v. 9, n. 1, p. 103-112, 2016.

BIASI, Carlos Antônio Ferraro et al. **Energias Renováveis na Área Rural da Região Sul do Brasil**. Foz do Iguaçu: Itaipu Binacional, 2018. 208 p.

BUSI, Marcio. **Caracterização e purificação do biogás**. Curso Energias Renováveis. Concórdia, 2017. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cursos/2017/energias-renovaveis-para-o-ambiente-rural>>. Acesso em: 02 nov. 2019.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. 3. ed. Florida: A John Wiley e Sons, 2005. 746 p.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Reatores Anaeróbios**. 5. ed. Belo Horizonte: Segrac, 1997. 246 p.

CHINI, Angelica. **Remoção de Nitrogênio Via Processos de Desamonificação Utilizando Diferentes configurações de Reatores**. 2015. 73 f. Curso de Engenharia Agrícola, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Oeste do Paraná, Cascavel, 2015.

CORTEZ, Luíz Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GÓMEZ, Edgard Olivares. **Biomassa Para Energia**. Campinas: Unicamp, 2008. 733 p.

DEUBLEIN, Dieter; STEINHAUSER, Angelika. **Biogas from waste and renewable resources: an Introduction**. John Wiley & Sons, 2011.

EMBRAPA. **Central de Inteligência de Aves e Suínos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas/suinos/brasil>>. Acesso em: 11 dez. 2019.

GAHB. Grupo Ad Hoc de Biocombustíveis do Mercosul; **Relatório de Biogás e Biometano do Mercosul**. Vol. 1, n. 1, 2017. CIBiogás: Foz do Iguaçu, 2017.

GIJS KUENEN, J. **Colourless sulfur bacteria and their role in the sulfur cycle**. Plant and Soil, v. 43, n. 1-3, p. 49–76, 31 ago. 1975.

ITO, Minoru; GUIMARÃES, Diego Duque; AMARAL, Gisele Ferreira. **Impactos Ambientais da Suinocultura: Desafios e Oportunidades**. 2016. Disponível em:<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/9974/2/BS%2044%20Impactos%20ambientais%20da%20suinocultura_P.pdf>. Acesso em: 11 de dez. 2019.

JUNIOR, Cicero Bley. **Biogás: A Energia Invisível**. 2ª ed. Foz do Iguaçu: ITAIPU Binacional, 2015.

KUNZ, Airton; STEINMETZ, Ricardo L. R.; BORTOLI, Marcelo. Separação sólido-líquido em efluentes da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], v. 14, n. 11, p.1220-1225. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s1415-43662010001100012>>. Acesso em: 18 jun. 2019.

LIMA, Nelson; MOTA, Manuel. **Biotecnologia: Fundamentos e Aplicações**. [s. I]: Lidel, 2003. 505 p.

MENEGALI, William et al. Avaliação De Biofiltro Na Remoção De Sulfeto De Hidrogênio Do Biogás De Suinocultura. In: Jornada De Iniciação Científica, 12., 2018, Concórdia. **Anais**

da **12ª Jornada de Iniciação Científica (JINC)**. Concórdia, Sc: Embrapa Suínos e Aves, 2018. p. 242.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4.ed. Boston: McGrawHill, 2003.

MILANEZ, Artur Yabe et al. **Biogás de Resíduos Agroindustriais: Panorama e Perspectivas**. 2018. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/15384/1/BS47__Biogas__FECHADO.pdf>. Acesso em: 08 dez. 2019.

PALHARES, Julio Cesar Pascale. **Licenciamento Ambiental na Suinocultura: Os Casos Brasileiro e Mundial**. Concórdia, 2008. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/58228/1/doc123.pdf>>. Acesso em: 08 dez. 2019.

PIROLI, Mateus. **Avaliação da Remoção de Sulfeto de Hidrogênio de Biogás Provido da Digestão de Efluente Suinícola Utilizando Biofiltro em Escala Piloto**. 2016. 83 f. Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

ROCHA, Julio Cesar; ROSA, André Henrique; CARDOSO, Arnaldo Alvares. **Introdução a Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 251 p.

ROHSTOFFE, Fachagentur Nachwachsende. **Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização**. Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha. 5ª ed. Gülzow, Alemanha. 2010

SANTANNA JUNIOR, Geraldo Lippel. **Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. 404 p.

SENAI. **Oportunidades da Cadeia Produtiva de Biogás para o Estado do Paraná**. Curitiba, 2016