

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MYLENA KELLYN DE PAULA ROSETTI**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REDUÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO DO  
BIOGÁS POR ABSORÇÃO COM OZÔNIO**

**MEDIANEIRA**

**2024**

**MYLENA KELLYN DE PAULA ROSETTI**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REDUÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO DO  
BIOGÁS POR ABSORÇÃO COM OZÔNIO**

**Assessment of the Hydrogen Sulfide Reduction Potential in Biogas through  
Ozone Absorption**

Trabalho de conclusão de curso de Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Laercio Mantovani Frare.

Coorientador: Leandro Herculano da Silva.

**MEDIANEIRA**

**2024**



Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito e que licenciam as novas criações sob termos idênticos.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Medianeira**



MYLENA KELLYN DE PAULA ROSETTI

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REDUÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS POR  
ABSORÇÃO COM OZÔNIO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 07 de Fevereiro de 2024

Dr. Laercio Mantovani Frare, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Eduardo Eyng, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Helton Jose Alves, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 07/02/2024.

Com muito carinho dedico essa dissertação aos meus pais e irmã, pelo amor e apoio constantes, aos meus amigos, pelo suporte e incentivo, aos meus orientadores pela orientação sábia, e a Deus, fonte de força e inspiração. A todos, minha profunda gratidão por tornarem esse sonho possível.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço de coração a Deus, cuja presença constante foi a luz que guiou cada passo desta jornada. Aos meus pais Mauricio Rosetti e Dejanira Rosetti, expresse meu eterno agradecimento pelo amor incondicional e pelo apoio incansável que forjou a base sólida dos meus sonhos. À minha querida irmã Mayara Rosetti, agradeço por ser um farol de carinho e motivação nos momentos mais desafiadores.

Agradeço de todo coração aos amigos Jonathan Marinho, Leticia Santos, Felipe Moraes e Leonardo Borges, que a UTF me proporcionou, pois vocês não apenas compartilharam risos, desafios e conquistas, mas se tornaram a segunda família que iluminou minha trajetória acadêmica. Juntos, enfrentamos os desafios, celebramos as vitórias e criamos laços que transcendem a UTF. Vocês são mais do que colegas, são amigos que se tornaram irmãos e irmã nesta incrível jornada universitária. Agradeço por cada momento compartilhado e pelo apoio que fez desta experiência acadêmica uma verdadeira jornada em família. Agradeço imensamente ao Jonathan Marinho pelo seu apoio durante os experimentos, ouvidos pacientes para minhas teorias sobre biogás e O<sub>3</sub>, risadas compartilhadas e coleta de biogás. Obrigada por sempre me incentivar e acreditar no meu potencial de solucionar os problemas. Sua presença foi fundamental nesta trajetória, e estou verdadeiramente grata por ter você ao meu lado.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos meus orientadores Laercio Frare e Leandro Herculano, que foram guias excepcionais em todas as etapas do projeto. Sua orientação sábia e experiência foram fundamentais para a concretização deste trabalho. A paciência e dedicação que dedicaram a cada desafio enfrentado foram inspiradores, tornando esta jornada acadêmica enriquecedora e significativa. O sucesso deste projeto é, em grande parte, resultado do apoio inestimável que recebi de vocês. Muito obrigado por serem mentores dedicados e por compartilharem seu conhecimento de maneira tão generosa, sua dedicação contribuiu imensamente para meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço à UTFPR campus Medianeira e ao PPGTAMB pela oportunidade de conduzir minha pesquisa, bem como à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pela bolsa concedida (código de financiamento 001), as quais foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

O sucesso é a soma de pequenos esforços,  
repetidos dia após dia. Roberto Collier  
(COLLIER, 2009).

## RESUMO

O biogás é uma mistura de gases contendo, principalmente, metano ( $\text{CH}_4$ ) dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). O  $\text{H}_2\text{S}$ , por apresentar características de toxicidade e corrosividade, deve ser removido do biogás. Entre as tecnologias promissoras para dessulfurização pode-se citar, entre outras, a utilização do ozônio ( $\text{O}_3$ ) como agente oxidante do  $\text{H}_2\text{S}$ . Assim, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de redução do  $\text{H}_2\text{S}$ , presente no biogás, a partir da tecnologia de absorção com  $\text{O}_3$ . Para avaliar a eficiência do processo foram desenvolvidos quatro sistemas em escala de bancada que operavam a diferentes configurações de fluxo, para o  $\text{H}_2\text{S}$  e o  $\text{O}_3$ , e temperaturas (5, 10, 15, 20 e 25 °C). Para o primeiro sistema (fluxo contínuo aberto para  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{O}_3$ ), os resultados obtidos revelaram os maiores teores de redução de  $\text{H}_2\text{S}$  nos ensaios a 20 e 25 °C, sendo de 49% e 47% respectivamente, o que pode estar relacionado a entalpia positiva ( $\Delta H > 0$ ) da reação entre o  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{O}_3$ , o que implica em uma reação favorecida em temperaturas mais altas. No segundo sistema (fluxo contínuo fechado para biogás e estacionário para  $\text{O}_3$ ), obteve-se remoções de  $36 \pm 1\%$  para todas as temperaturas. O terceiro sistema (fluxo estacionário para biogás e  $\text{O}_3$ ), apresentou baixa redução dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ( $< 15\%$ ) em relação ao parâmetro agitação. Em relação ao  $\text{H}_2\text{S}$ , o tempo de agitação apresentou efeito positivo, alcançando 100% de redução no período de 30 minutos. Com relação ao parâmetro temperatura, o sistema alcançou as maiores remoções de  $\text{H}_2\text{S}$  nas temperaturas de 10 e 15 °C. Contudo, um dos problemas encontrados no sistema foi a elevada diluição dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  ( $> 70\%$ ). O quarto sistema (fluxo contínuo para biogás e  $\text{O}_3$ ), apresentou redução de  $\text{H}_2\text{S}$  em 16% em pH 4, 39% em pH 7 e 68% em pH 10 a 20°C. Ao realizar uma análise aprofundada dos quatro sistemas em estudo nota-se que o sistema estacionário demonstra uma notável capacidade de redução de  $\text{H}_2\text{S}$  em temperaturas menores. Isso é atribuído à solubilidade do  $\text{O}_3$  favorecida em temperaturas menores, resultando em maior dissolução de moléculas de  $\text{O}_3$  no frasco de absorção, quando comparado ao sistema operando a temperaturas mais altas. No entanto, o sistema contínuo se beneficia de um suprimento contínuo de moléculas de  $\text{O}_3$ , o que o torna mais eficaz em temperaturas mais altas, devido a reação entre o  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{O}_3$  ser endotérmica. Uma das principais conclusões, devido a análise comparativa dos sistemas de dessulfurização, revela a influência das condições operacionais e das propriedades químicas envolvidas. Cada rota de purificação, seja ela de fluxo contínuo ou estacionário, apresenta vantagens distintas dependendo das temperaturas de operação e das reações químicas envolvidas.

Palavras-chave: processo oxidativo; purificação; dessulfurização.

## ABSTRACT

Biogas is a mixture of gases primarily containing methane (CH<sub>4</sub>), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), and hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S). Due to its toxic and corrosive characteristics, H<sub>2</sub>S must be removed from biogas. Among promising technologies for desulfurization, the use of ozone (O<sub>3</sub>) as an oxidizing agent for H<sub>2</sub>S can be mentioned. Therefore, the present work aimed to evaluate the efficiency of reducing H<sub>2</sub>S in synthetic biogas using ozone absorption technology. To assess the process efficiency, four bench-scale systems were developed, operating with different flow configurations for H<sub>2</sub>S and O<sub>3</sub> and temperatures (5, 10, 15, 20, and 25 °C). In the first system (continuous open flow for H<sub>2</sub>S and O<sub>3</sub>), the results showed the highest H<sub>2</sub>S reduction at 20 and 25 °C, reaching 49% and 47%, respectively. This could be related to the positive enthalpy ( $\Delta H > 0$ ) of the reaction between H<sub>2</sub>S and O<sub>3</sub>, favoring the reaction at higher temperatures. In the second system (continuous closed flow for biogas and stationary for O<sub>3</sub>), removals of  $36 \pm 1\%$  were achieved for all temperatures. The third system (stationary flow for biogas and O<sub>3</sub>) exhibited low reductions in CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> gases (<15%) concerning the agitation parameter. However, regarding H<sub>2</sub>S, the agitation time showed a positive effect, achieving a 100% reduction in 30 minutes. Concerning the temperature parameter, the system achieved the highest H<sub>2</sub>S removals at 10 and 15 °C. Nevertheless, a problem encountered in the system was the high dilution of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S gases (<70%). The fourth system (continuous flow for biogas and O<sub>3</sub>) showed H<sub>2</sub>S reduction of 16% at pH 4, 39% at pH 7, and 68% at pH 10 at 20°C. An in-depth analysis of the four studied systems reveals that the stationary system demonstrates notable H<sub>2</sub>S reduction capacity at lower temperatures due to the enhanced solubility of O<sub>3</sub>. In contrast, the continuous system benefits from a continuous supply of O<sub>3</sub> molecules, making it more effective at higher temperatures due to the endothermic nature of the reaction between H<sub>2</sub>S and O<sub>3</sub>. One of the main conclusions, based on the comparative analysis of desulfurization systems, highlights the influence of operational conditions and chemical properties involved. Each purification route, whether continuous or stationary flow, presents distinct advantages depending on the operating temperatures and chemical reactions involved.

Keywords: oxidative process; purification; desulfurization.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais aplicações do ozônio .....	24
Figura 2 - Sistema utilizado para a geração do gás contendo O <sub>3</sub> .....	27
Figura 3 - Sistema de produção de H <sub>2</sub> S a partir da reação de dupla troca entre ZnS e HCl .....	29
Figura 4 - Dimensões do frasco empregado nos ensaios experimentais de absorção química.....	30
Figura 5 - Representação esquemática dos equipamentos e estágios: (1) saturação do meio com H <sub>2</sub> S, (2) adição de ar atmosférico (diluição) e (3) adição de O <sub>3</sub> no meio (tratamento) do sistema de fluxo contínuo aberto para H <sub>2</sub> S e O <sub>3</sub> .....	31
Figura 6 - Representação esquemática dos equipamentos e etapas: (1) saturação do meio com O <sub>3</sub> e (2) aplicação do biogás no sistema .....	33
Figura 7 - Representação gráfica das etapas de ozonização, lacração, injeção de biogás, agitação e cromatografia do sistema estacionário para biogás e O <sub>3</sub> ....	35
Figura 8 - Representação esquemática dos equipamentos e estágios: (1) saturação do meio com biogás, (2) adição de ar atmosférico (diluição) e (3) adição de O <sub>3</sub> no meio (tratamento) do sistema de fluxo contínuo para biogás e O <sub>3</sub> .....	37

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Representação esquemática da concentração e tempo de saturação do H <sub>2</sub> S ao longo dos estágios: fornecimento de H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> S e ar atmosférico e H <sub>2</sub> S e O <sub>3</sub> .....	38
Gráfico 2 - Representação gráfica da concentração normalizada de H <sub>2</sub> S ao longo do sistema de fluxo contínuo aberto para H <sub>2</sub> S e O <sub>3</sub> em diferentes temperaturas .....	40
Gráfico 3 - Representação gráfica da concentração dos gases: (a) CH <sub>4</sub> , (b) O <sub>2</sub> , (c) CO <sub>2</sub> e (d) H <sub>2</sub> S quando submetido ao sistema de fluxo fechado para biogás e estacionário para O <sub>3</sub> em diferentes temperaturas.....	41
Gráfico 4 - Representação gráfica da concentração de H <sub>2</sub> S no tratamento e controle negativo gases quando submetido ao sistema de fluxo fechado biogás e estacionário para O <sub>3</sub> em 20 °C.....	43
Gráfico 5 - Representação gráfica da concentração: (a) CH <sub>4</sub> , (b) CO <sub>2</sub> , (c) H <sub>2</sub> S e (d) diluição e redução em diferentes tempos de agitação do sistema de estacionário para biogás e O <sub>3</sub> .....	45
Gráfico 6 - Representação gráfica da concentração normalizada de CH <sub>4</sub> ao longo do sistema de fluxo contínuo para biogás e O <sub>3</sub> em diferentes temperaturas ....	47
Gráfico 7 - Representação gráfica da concentração normalizada de O <sub>2</sub> ao longo do sistema de fluxo contínuo para biogás e O <sub>3</sub> em diferentes temperaturas ....	48
Gráfico 8 - Representação gráfica da concentração normalizada de CO <sub>2</sub> ao longo do sistema de fluxo contínuo para biogás e O <sub>3</sub> em diferentes temperaturas ....	49
Gráfico 9 - Representação gráfica da concentração normalizada de H <sub>2</sub> S ao longo do sistema de fluxo contínuo para biogás e O <sub>3</sub> em diferentes temperaturas ....	50

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens das tecnologias convencionais de dessulfurização .....	20
Quadro 2 - Especificações técnicas do gerador de O <sub>3</sub> .....	27

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do biogás .....	17
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do H <sub>2</sub> S .....	18
Tabela 3 - Efeitos toxicológicos causados ao ser humano pela exposição ao H <sub>2</sub> S .....	19
Tabela 4 - Solubilidade dos gases CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S e CH <sub>4</sub> em água .....	22
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do O <sub>3</sub> .....	23
Tabela 6 - Meia vida do O <sub>3</sub> em ar e água em diferentes temperaturas.....	25
Tabela 7 - Concentração dos gases CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S submetido ao controle negativo e tratamento em diferentes tempos de agitação.....	43
Tabela 8 - Concentração dos gases CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S submetido ao controle negativo e tratamento em diferentes temperaturas .....	45
Tabela 9 - Concentração dos gases CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S submetido a pH ácido e alcalino a 20°C .....	51

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1 BIOGÁS .....	17
3.2 SULFETO DE HIDROGÊNIO .....	18
3.3 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS DE DESSULFURIZAÇÃO ..	19
3.3.1 Vantagens e Desvantagens das Tecnologias Convencionais de Dessulfurização .....	20
3.4 TECNOLOGIAS DE ABSORÇÃO COM OZÔNIO .....	21
3.4.1 Absorção .....	21
3.4.2 Ozônio .....	23
3.4.3 Dessulfurização por Absorção Química com Ozônio .....	25
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
4.1 PRODUÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE GASES .....	27
4.1.1 Ozônio .....	27
4.1.2 Biogás .....	28
4.1.3 Sulfeto de Hidrogênio .....	28
4.2 SISTEMAS DE DESSULFURIZAÇÃO .....	30
4.2.1 Sistema de Fluxo Contínuo Aberto para H <sub>2</sub> S e O <sub>3</sub> .....	30
4.2.2 Sistema de Fluxo Contínuo Fechado para Biogás e Estacionário para O <sub>3</sub> ....	32
4.2.3 Sistema Estacionário para Biogás e O <sub>3</sub> .....	34
4.2.4 Sistema de Fluxo Contínuo para Biogás e O <sub>3</sub> .....	36
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>38</b>
5.1 SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO ABERTO PARA H <sub>2</sub> S E O <sub>3</sub> .....	38
5.2 SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO FECHADO PARA BIOGÁS E ESTACIONÁRIO PARA O <sub>3</sub> .....	41
5.3 SISTEMA ESTACIONÁRIO PARA BIOGÁS E O <sub>3</sub> .....	43
5.4 SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO PARA BIOGÁS E O <sub>3</sub> .....	46
<b>7 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>53</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>54</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o emprego de fontes de energias renováveis tem se tornado um fator limitante ao desenvolvimento global, tendo em vista, que as reservas limitadas de combustíveis fósseis (petrolíferos e minerais) representam 83% do consumo mundial de energia (ENERGY, 2021). O uso de combustíveis fósseis impacta, negativamente, a saúde humana e as mudanças climáticas em razão de sua contribuição para a emissão de partículas finas (PM<sub>2,5</sub>) e gases do efeito estufa (GEEs) (VOHRA *et al.*, 2021). Segundo a Agência Internacional de Energia o setor de energia (térmica, elétrica e combustível veicular), é o maior responsável pela emissão dos gases do efeito estufa em escala global (IEA, 2021).

Diante desse preceito, a bioenergia é uma alternativa estratégica e vantajosa a descarbonização, pois são fontes renováveis, e segundo Becker *et al.* (2022), apresentam o potencial de captura de 1.380 Mt de CO<sub>2</sub> da atmosfera nos próximos 30 anos. Entre as bioenergias, o biogás tem emergido como uma importante fonte de energia renovável de baixo custo, resultante da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos em biodigestores. Nas últimas décadas, houve uma expansão global significativa no número de instalações destinadas à geração de energia elétrica por meio do biogás, alcançando, em 2022, uma capacidade instalada global de 21.376 MW (IRENA, 2023). No âmbito da matriz energética brasileira, a capacidade instalada atingiu o valor de 486 MW, correspondendo a aproximadamente 16,8% da composição total da matriz elétrica nacional, conforme relatório publicado pela Empresa de Pesquisa Energética em 2022 (EPE, 2022).

O biogás é mistura de gases, inflamável, constituído principalmente pelo gás metano (50-70%) que confere característica de alto poder calorífico, podendo ser empregado nos setores rurais, comerciais e industriais, como fonte de energia térmica e elétrica ou combustível veicular, reduzindo dessa forma a dependência dos combustíveis fósseis. No entanto, o biogás tem sua utilização limitada por conter outros gases, denominados de impurezas que prejudicam o potencial energético do biogás. Dentre essas impurezas, destacam-se o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) por ser um gás inerte a combustão, amônia (NH<sub>3</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) por apresentarem propriedades de toxicidade e corrosividade (PRICE; CHEREMISINOFF, 1981).

A concentração de H<sub>2</sub>S no biogás varia entre 100 e 10.000 ppm dependendo do substrato e biodigestor utilizado. Sua combinação com água presente no biogás, gera o ácido sulfídrico que é um ácido, extremamente, corrosivo, responsável pela corrosão de peças e tubulações metálicas, impactando, diretamente, na redução da vida útil dos equipamentos. Além disso, o H<sub>2</sub>S apresenta odor desagradável, conferindo mau odor as tubulação e característica de alta toxicidade a saúde humana (CHAEMCHUEN *et al.*, 2013). Segundo a resolução ANP nº 906/2022, a concentração máxima de H<sub>2</sub>S permitida é de 10 mg m<sup>-3</sup> para biometano (ANP, 2022). Dessa forma, uma alternativa para que biogás possa ser convertido em energia térmica, elétrica ou combustível veicular sem restrições devido aos problemas apresentados é a redução do H<sub>2</sub>S pelo processo intitulado como dessulfurização (PRICE; CHEREMISINOFF, 1981).

Atualmente, vários processos de dessulfurização estão disponíveis para a redução da concentração de enxofre no efluente mediante a inibição de sua formação dentro do biodigestor durante o processo de digestão anaeróbia (método *in-situ*), como as tecnologias de adição de FeCl<sub>3</sub>/FeCl<sub>2</sub>, oxidação química e supressão da sulfetogênese, ou subsequente redução do H<sub>2</sub>S posterior a digestão anaeróbia (método *ex-situ*), como as tecnologias de adsorção, membranas e absorção (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019). A absorção é uma das tecnologias mais empregadas no mundo para a dessulfurização do biogás, pois se trata de uma técnica robusta com eficiência superior a 97% de redução de H<sub>2</sub>S e recuperação de 99% de CH<sub>4</sub>, sendo utilizada como meio líquido soluções alcalinas (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>), ferro quelado (Fe/EDTA) e água (ABDEEN *et al.*, 2016).

Apesar da eficiência comprovada das tecnologias convencionais de absorção, estas trazem desvantagens como os custos com agentes químicos e geração de um efluente líquido tóxico (JUNG *et al.*, 2022). Neste contexto, a utilização de novas tecnologias como a absorção com ozônio (O<sub>3</sub>) são fundamentais para minimizar os impactos ambientais e reduzir custos de operação. A absorção com O<sub>3</sub> é uma tecnologia eficiente para a remoção de poluentes, substâncias orgânicas e compostos indesejados em várias aplicações, como tratamento de água e efluentes industriais, degradação de pesticidas e remoção de odores (BOSEVSKI; GOTVAJN, 2021; GARRIDO *et al.*, 2023). Dessa forma, a utilização da absorção com O<sub>3</sub> para a redução do H<sub>2</sub>S revela um potencial significativo devido as altas propriedades oxidativas do O<sub>3</sub> (2,07 V), sendo capaz de oxidar e mineralizar compostos orgânicos e inorgânicos a

formas menos poluentes ao meio ambiente (FONSECA; TEIXEIRA, 2015). O processo de absorção com  $O_3$  apresenta diversos benefícios quando comparado com as tecnologias convencionais, pois não requer a adição de produtos químicos e não gera efluentes líquidos tóxicos, contribuindo para reduzir os custos operacionais e minimizar os impactos ao meio ambiente (ABDEEN *et al.*, 2016). Além disso, durante o processo de digestão anaeróbia em biodigestores, são gerados compostos que conferem mau odor aos equipamentos e instalações, como o  $H_2S$  e mercaptanas. A aplicação da tecnologia de absorção com  $O_3$  em altas concentrações pode eliminar os odores destes compostos (OZONETECH, 2022).

Atualmente, constata-se uma lacuna significativa na literatura científica referente aos estudos dedicados à aplicação da absorção com  $O_3$  para a redução do  $H_2S$ . A escassez de investigações abrangentes sobre este tema específico suscita a necessidade de abordagens mais aprofundadas e sistemáticas. Diante desse cenário, o presente trabalho buscou preencher essa lacuna ao se dedicar à análise e compreensão da redução de  $H_2S$  por meio do método de absorção com  $O_3$ . Os aspectos abordados neste estudo incluem considerações sobre a relevância desse método como uma abordagem avançada de dessulfurização, visando contribuir para o enriquecimento da literatura científica com informações substanciais relacionadas a essa temática. Este trabalho buscou, assim, ampliar o conhecimento disponível e proporcionar uma base mais sólida para futuras pesquisas no campo da redução de  $H_2S$  por meio da absorção com  $O_3$ .



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de redução do sulfeto de hidrogênio do biogás a partir da tecnologia de absorção química com ozônio.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a redução de  $\text{H}_2\text{S}$  utilizando  $\text{O}_3$  em meio aquoso;
- Avaliar a eficiência de redução de  $\text{H}_2\text{S}$  aplicando a tecnologia de absorção química com ozônio em função da temperatura;
- Verificar o efeito da aplicação de  $\text{O}_3$  na concentração dos principais gases que compõem o biogás ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ ).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOGÁS

Biogás é o termo designado ao composto gasoso inflamável resultante do processo de digestão de biomassa, realizado por grupos de microorganismos anaeróbios (BLEY JR, 2015). Segundo Jawaid, Tahir e Saba (2017) a biomassa pode ser definida como material biológico fossilizado derivado de organismos vivos ou recentemente vivos e material orgânico originado de resíduos vegetais e/ou animais.

O biogás é constituído, principalmente, por metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), além de outros gases em menores quantidades, como hidrogênio (H<sub>2</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>). As proporções desses componentes variam de acordo com a composição do substrato e reator utilizado no processo (YUAN *et al.*, 2022). A Tabela 1 ilustra a composição média do biogás com teor de CH<sub>4</sub> de 50%, densidade de 1,22 kg Nm<sup>-3</sup>, massa semelhante ao ar (1,29 kg Nm<sup>-3</sup>) e poder calorífico de 21 MJ Nm<sup>-3</sup> (AL SEADI *et al.*, 2008).

**Tabela 1- Composição do biogás**

Composto	Símbolo	Porcentagem (%)
Metano	CH <sub>4</sub>	50 - 75
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	25 - 45
Vapor de água	H <sub>2</sub> O	2 (20°C) – 7 (40°C)
Oxigênio	O <sub>2</sub>	<2
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	<2
Amônia	NH <sub>3</sub>	<1
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	<1
Sulfeto de hidrogênio	H <sub>2</sub> S	<1

**Fonte: Adaptado de Al Seadi *et al.* (2008)**

O biogás possui como principal constituinte o CH<sub>4</sub> (50 a 70%) que lhe atribui característica de alto poder calorífico, podendo ser empregado como fonte de energia térmica, elétrica para fins industriais ou residenciais e na produção de biometano para fins de combustível veicular (AL SEADI *et al.*, 2008). Segundo Kunz, Steinmetz e Amaral (2019) o potencial calorífico de biogás é dependente do grau de pureza e da concentração de CH<sub>4</sub>, sendo que este varia entre 15 e 30 MJ Nm<sup>3</sup>. Dentre as principais impurezas que prejudicam o potencial energético do biogás, destacam-se o CO<sub>2</sub> por ser um gás inerte a combustão, os siloxanos por causarem incrustações, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S

por apresentarem propriedades de toxicidade e corrosividade (AZIZI *et al.*, 2022; PRICE; CHEREMISINOFF, 1981).

### 3.2 SULFETO DE HIDROGÊNIO

O H<sub>2</sub>S é um gás incolor, tóxico, solúvel em água, inflamável e com odor desagradável. Sua concentração no biogás varia entre 100 e 10.000 ppm e, em casos extremos até 30.000 ppm dependendo das características do substrato. Sua combinação com água (presente no biogás) gera o ácido sulfúrico, que é um ácido, extremamente corrosivo, responsável pela corrosão de peças e tubulações metálicas, impactando, diretamente, na redução da vida útil dos equipamentos. Além disso, a queima do H<sub>2</sub>S forma o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) que causa poluição no meio ambiente (CHAEMCHUEN *et al.*, 2013). A Tabela 2 ilustra as principais características físico-químicas do H<sub>2</sub>S.

**Tabela 2- Propriedades físico-químicas do H<sub>2</sub>S**

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	34,081
Cor	Incolor
Odor	Característico de ovo podre
Estado físico	Gasoso
Ponto de fusão (°C)	-85,49
Ponto de ebulição (°C)	-60,33
Densidade no ar (g L <sup>-1</sup> )	1,189 (ar =1,00)
Densidade a 0°C e 760 mmHg (g L <sup>-1</sup> )	1,5392
Pressão de vapor a 20°C (mmHg)	13.600
Solubilidade em água a 20°C (g L <sup>-1</sup> )	3,98
Temperatura de autoignição (°C)	260
Limite explosivo (por volume de ar)	Superior a 46% e inferior a 4,3%

**Fonte: Adaptado de Chou *et al.* (2016)**

Além das propriedades de corrosividade e mau odor, o H<sub>2</sub>S é tóxico ao ser humano, afetando os sistemas respiratório, cardiovascular e nervoso. Segundo Guerrero *et al.* (2016), pequenas exposições podem causar náuseas, dores cabeça, tosse, tontura, irritação nos olhos e pele, diarreia e dor no peito. Já exposições aguda podem causar coma, convulsões e óbito. Os principais efeitos toxicológicos à saúde humana de acordo com o tempo de exposição ao H<sub>2</sub>S são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3- Efeitos toxicológicos causados ao ser humano pela exposição ao H<sub>2</sub>S**

Concentração de H <sub>2</sub> S (ppm)	Tempo de exposição (min)	Efeitos ao ser humano
0,05 – 5	1	Detecção de odor característico
10 – 30	360 – 480	Irritação dos olhos
50 – 100	30 – 60	Conjuntivite, dificuldade de respiração
150 – 200	2 – 15	Perda de olfato
250 – 350	2 – 15	Irritação dos olhos
350 – 450	2 – 15	Inconsciência e convulsão
500 – 600	2 – 15	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1500	0 – 2	Morte quase instantânea

**Fonte: Mainier e Viola (2005)**

O H<sub>2</sub>S ainda é tóxico aos microrganismos presentes no processo de digestão anaeróbia, especialmente, os metanogênicos que apresentam inibição em concentrações variando entre 100 e 800 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S dissolvido e entre 50 e 400 mg L<sup>-1</sup> como H<sub>2</sub>S gasoso (JUNG *et al.*, 2022).

Tendo em vista, os diversos prejuízos de ordem econômica, ambiental e humana que o H<sub>2</sub>S pode causar, faz-se necessário o emprego de processos destinados a redução deste composto, visando garantir maior segurança ao processo, bem como, maior qualidade ao biogás (CHAEMCHUEN *et al.*, 2013).

### 3.3 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS DE DESSULFURIZAÇÃO

Atualmente diversas tecnologias e processos têm sido desenvolvidos e aplicados, objetivando a redução da concentração de enxofre no efluente mediante a inibição de sua formação dentro do biodigestor durante o processo de digestão anaeróbia (método *in-situ*) ou subsequente redução do H<sub>2</sub>S posterior a digestão anaeróbia, na parte externa do biodigestor (método *ex-situ*), processo titulado como dessulfurização. Os métodos *ex-situ* são, usualmente, empregados em grande escala, devido a necessidade da implantação de grandes instalações e etapas complexas, o que acarreta em custos mais onerosos de implantação e operação, quando comparado aos métodos *in-situ* (KRAYZELOVA *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2016).

Além desta classificação, os métodos de dessulfurização podem ser classificados de acordo com o processo empregado, sendo estes processos de ordem física (adsorção e absorção), química (adição de compostos de ferro no substrato e filtros com óxido de ferro) ou biológica (microaeração). A escolha do método é

dependente de variáveis, tais como o tipo de reator e biomassa, vazão do biogás e características do biogás que são requeridas para a sua aplicação (JUNG *et al.*, 2022).

### 3.3.1 Vantagens e Desvantagens das Tecnologias Convencionais de Dessulfurização

As tecnologias empregadas no processo de dessulfurização, visam reduzir a concentração de H<sub>2</sub>S para os menores níveis possíveis, sendo que cada tecnologia apresenta suas peculiaridades, vantagens e desvantagens. As principais vantagens e desvantagens das tecnologias convencionais de dessulfurização são apresentadas no Quadro 1.

**Quadro 1 -Vantagens e desvantagens das tecnologias convencionais de dessulfurização**

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Precipitação de sulfeto metálico	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Eficiência de redução de H<sub>2</sub>S (68 a 98%).</li> <li>✓ Operação simples</li> <li>✓ Baixa toxicidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Necessidade de fornecimento contínuo de produtos químicos.</li> <li>✓ Perda de volume de trabalho do biodigestor por precipitados.</li> <li>✓ Aumento da salinidade.</li> </ul>
Oxidação química	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Eficiência de redução de H<sub>2</sub>S (77 a 99%).</li> <li>✓ Baixo consumo de energia.</li> <li>✓ Operação simples.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Necessidade de fornecimento contínuo de produtos químicos.</li> <li>✓ Toxicidade de oxidantes químicos para metanogênicos.</li> <li>✓ Oxidação não seletiva de matéria orgânica.</li> </ul>
Microaeração	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Eficiência de redução de H<sub>2</sub>S (78 a 96%).</li> <li>✓ Hidrólise de substrato aprimorada.</li> <li>✓ Aplicável com altas cargas de H<sub>2</sub>S.</li> <li>✓ Recuperação de S<sup>0</sup>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Distúrbio do metabolismo anaeróbico.</li> <li>✓ Diluição de CH<sub>4</sub>.</li> <li>✓ Consumo de energia para aeração.</li> <li>✓ Risco de explosão.</li> </ul>
Absorção Química	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Eficiência de redução de H<sub>2</sub>S (&lt; 90%).</li> <li>✓ Operação simples</li> <li>✓ Baixa toxicidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Custos com agentes químicos.</li> <li>✓ Necessidade de fornecimento contínuo de solvente.</li> <li>✓ Regeneração do solvente.</li> </ul>
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Eficiência de redução de H<sub>2</sub>S (&lt; 90%).</li> <li>✓ Disponibilidade de adsorventes de baixo custo.</li> <li>✓ Simplicidade do processo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Capacidade de adsorção limitada.</li> <li>✓ Adsorção não seletiva de orgânicos ou íons.</li> <li>✓ Desativação de adsorventes por formação de biofilme.</li> <li>✓ Substituição periódica ou regeneração de adsorventes.</li> </ul>
Supressão da sulfetogênese	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Previne a geração de H<sub>2</sub>S;</li> <li>✓ Alívio da inibição competitiva de metanogênicos.</li> <li>✓ Redução da carga no processo de atualização de biogás.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Supressão transitória da atividade redutora de sulfato.</li> <li>✓ Inibição de microorganismos benéficos.</li> <li>✓ Reações competitivas adicionais à metanogênese.</li> <li>✓ Possível formação de compostos indesejáveis.</li> </ul>

Fonte: Jung *et al.* (2022) e Kunz, Steinmetz e Amaral (2019)

Apesar da eficiência comprovada das tecnologias convencionais de absorção, estas apresentam desvantagens como os custos associados aos agentes químicos utilizados e a geração de efluente líquido tóxico (JUNG *et al.*, 2022). Devido à crescente demanda por elevados padrões de qualidade do biogás em diversas aplicações, têm sido desenvolvidas e implementadas tecnologias avançadas de dessulfurização com o objetivo de aumentar a eficiência do processo, reduzir custos e minimizar os impactos ambientais (ABDEEN *et al.*, 2016). Neste contexto, a utilização de novas tecnologias, como a absorção com ozônio (O<sub>3</sub>), emerge como uma estratégia promissora para o processo de dessulfurização de biogás e remoção de odores indesejados das instalações, devido ao seu alto poder oxidativo (2,07 V) e à dispensa da necessidade de adição de produtos químicos para a sua geração, resultando na minimização dos impactos ambientais e na redução de custos associados (FONSECA; TEIXEIRA, 2015).

### 3.4 TECNOLOGIAS DE ABSORÇÃO COM OZÔNIO

#### 3.4.1 Absorção

As técnicas de purificação de biogás por absorção são compostas de operações unitárias, nas quais o soluto contido em uma corrente gasosa é transferido para um líquido no qual se dissolverá. O mecanismo pelo qual a espécie é removida do gás consiste em três etapas que ocorrem em série: (I) difusão das moléculas do soluto através da corrente gasosa para a superfície do líquido absorvente, (II) dissolução na interface do líquido, e (III) difusão do soluto dissolvido na interface para o volume do líquido (FLAGAN, SEINFELD, 2012; REVELLO, 1998).

O processo de absorção pode ocorrer por meio da diferença de solubilidade gás/líquido (método físico) ou por reação química entre o soluto e os compostos constituintes do líquido (método químico) (REVELLO, 1998). A reação química possui a característica de elevar a taxa de absorção e a eficiência de transferência de massa, devido ao incremento da solubilidade em função da reação que ocorre no contato da solução com o contaminante presente no gás que se pretende remover (ABDEEN *et al.*, 2016).

A solubilidade do contaminante presente na fase gasosa em água é dependente de diversos fatores operacionais, especialmente, temperatura, pressão e relação líquido/gás (RASI; LÄNTELÄ; RINTALA, 2014):

- Pressão: O aumento na pressão gerada pelo gás, ocasiona um maior número de colisões entre as moléculas das fases líquida e gasosa, resultando na maior penetração dos gases no solvente. Dessa forma, a solubilidade de um gás é diretamente proporcional ao aumento de sua pressão parcial (NETZ, ORTEGA, 2014).
- Temperatura: A grande agitação de moléculas em um líquido reduz sua capacidade de dissolver um gás, de modo que a solubilidade de um gás em água é inversamente proporcional à sua temperatura. A uma temperatura de 273K (aproximadamente 0 °C) o CO<sub>2</sub> apresenta uma concentração molar, aproximadamente, 29 vezes maior que a do CH<sub>4</sub>. Já a uma temperatura de 303K (aproximadamente 30°C) essa concentração passa a ser 23 vezes maior do que a CH<sub>4</sub> (NOCK *et al.*, 2014).
- Relação líquido/gás: Esse fator estabelece a vazão de solvente (líquido) necessário para absorver uma determinada quantidade de soluto existente na mistura gasosa (MAGALHÃES *et al.*, 2004).

A Tabela 4 ilustra a solubilidade dos gases CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub> em função da temperatura e pressão.

<b>Tabela 4- Solubilidade dos gases CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub> em água</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>Volume de gás dissolvido na água (cm<sup>3</sup> L<sub>H2O</sub><sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>)</b>		
<b>(°C)</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>
20	878	2.582	33,8
25	760	2.282	30,0
35	592	1.831	25,4

**Fonte: Magalhães *et al.* (2004)**

A tecnologia de absorção química é empregada no processo de purificação de biogás para a redução de gases contaminantes, especialmente, o CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>S. Segundo Abdeen *et al.* (2016) a seleção do solvente é a etapa mais importante do processo de absorção. Sendo necessário, que o solvente atenda aos requisitos de ser disponível em grandes quantidades, barato, possuir alta solubilidade, fácil regeneração e baixa viscosidade. Em função disso, o solvente mais, comumente, utilizado nesse processo é a água, sendo aplicada em lavadores de gases. A eficiência do processo pode ser potencializada por meio da adição de produtos químicos na

água como solventes cáusticos/alcalinos (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>), ferro quelado (Fe/EDTA), aminas e sais aminoácidos (LEONZIO, 2016).

A absorção é uma das tecnologias mais competitivas para a dessulfurização do biogás, pois é uma técnica robusta e eficiente (> 97%). Além disso, apresenta taxas de recuperação de CH<sub>4</sub> próximos de 99,9% e redução de CO<sub>2</sub> na ordem de 95%. (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

### 3.4.2 Ozônio

O ozônio (O<sub>3</sub>) é uma variedade alotrópica do oxigênio, que se apresenta, naturalmente, na forma de gás de coloração azul pálido, instável, com alto poder oxidativo e odor característico. Dada a instabilidade da molécula O<sub>3</sub>, o gás ozônio não permite ser armazenado, nem transportado na forma gasosa, pois, rapidamente, se decompõem em oxigênio diatômico, sendo necessário sua geração *in situ* (HEIM, GLAS, 2011). Na Tabela 5 são apresentadas as principais propriedade físicas do O<sub>3</sub>.

<b>Tabela 5- Propriedades físico-químicas do O<sub>3</sub></b>	
<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Massa molecular	48,0
Massa específica (a 0 °C e 101,3 KPa)	2,154 kg m <sup>3</sup>
Ponto de ebulição (a 1 atm)	-111,9 ± 0,3 °C
Ponto de fusão (a 1 atm)	-192,5 ± 0,3 °C
Solubilidade em água (a 0 °C)	20 g m <sup>-3</sup>
Solubilidade em água (a 30 °C)	1,5 g m <sup>-3</sup>
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão crítica	5,53 MPa
Densidade crítica	540 kg m <sup>-3</sup>
Solubilidade em água (vol/vol a 0 °C)	0,64

**Fonte: Silva et al. (2011) e Rakness (2011)**

Devido ao seu elevado poder oxidativo, o O<sub>3</sub> é uma molécula, extremamente, reativa, capaz de oxidar e mineralizar compostos orgânicos e inorgânicos, o que faz com que tenha diversas aplicações científicas, médicas e industriais. Seu uso em sistemas de tratamento para purificação de água perfaz mais de 100 anos, tendo início em Nice na França em 1906, sendo empregado até os dias de hoje (RAKNESS, 2011). Na Figura 1 são apresentadas as principais aplicações do O<sub>3</sub> empregado nos tratamentos de efluentes líquidos e gasosos.



Figura 1- Principais aplicações do ozônio



Fonte: Autoria própria (2023)

O  $O_3$  é gerado, naturalmente, na estratosfera em concentrações que variam entre 5 e 10 ppm, mas sua produção artificial vem crescendo e sendo aperfeiçoada nas últimas décadas para atender os requisitos das aplicações industriais, médicas e científicas. Sua produção artificial pode ser realizada pelos métodos eletrolítico, exposição a luz ultravioleta, descarga de plasma frio e corona. (RAKNESS, 2011).

O método mais, comercialmente, viável e comum é o da descarga corona também conhecido como efeito corona. Neste sistema, existem dois eletrodos (baixa e alta tensão) separados por um dielétrico de cerâmica responsáveis pelo efeito corona. Esse efeito ocorre quando um forte campo elétrico acelera os elétrons existentes em torno de um condutor, fazendo-os ganhar energia suficiente para se chocar com outros átomos e desta forma liberar elétrons. Quando os elétrons possuem energia cinética suficiente para dissociar a molécula de oxigênio, parte dessas colisões acontecem e formam uma molécula de  $O_3$  (CAMBOIM; NASCIMENTO; CALVACANTI, 2019).

A eficiência do processo depende de diversos fatores, entre os principais estão a fonte de alimentação, temperatura, tipo de corrente e gerador. Se a alimentação for o ar atmosférico, podem ser gerados de 1 a 3 % de  $O_3$ , mas se a alimentação for a base de oxigênio puro, podem ser alcançadas produções de até 6 % (HEIM; GLAS, 2011).

A produção de O<sub>3</sub> pode ser rapidamente decomposta, devido à instabilidade da molécula e meia vida, relativamente, curta. Em sistemas de purificação de biogás, o O<sub>3</sub> precisa ser solubilizado em água, no entanto a meia vida do O<sub>3</sub> em água é mais curta do que no ar, como pode ser observado na Tabela 6 (LENNTECH, 2010).

**Tabela 6- Meia vida do O<sub>3</sub> em ar e água em diferentes temperaturas**

Ar		Dissolvido em água (pH 7)	
Temperatura (°C)	Meia vida	Temperatura (°C)	Meia vida
-50	3 meses	15	30 minutos
-35	18 dias	20	20 minutos
-25	8 dias	25	15 minutos
20	3 dias	30	12 minutos
120	1,5 horas	35	8 minutos

Fonte: Lenntech (2010)

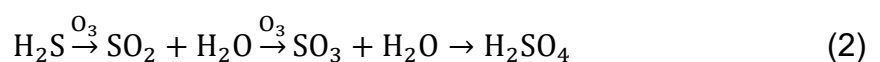
A solubilidade do O<sub>3</sub>, majoritariamente, é regida pela lei de Henry, na qual existe uma relação da concentração de equilíbrio da fase líquida com a fase gasosa do O<sub>3</sub> (HENRY, 1810), como pode ser observado na Equação (1).

$$H = \frac{[O_3]g}{[O_3]líquido} \quad (1)$$

Segundo os modelos empíricos propostos pelos autores Biñ (2006), Langlais, Reckhow e Brink (1991), Morris (1988) e Ouederni, Mora e Bes (1987) a solubilidade do O<sub>3</sub> apresenta uma relação, inversamente, proporcional ao pH e temperatura, ou seja, a solubilidade do O<sub>3</sub> aumenta com valores mais baixos de pH e temperatura. Além disso, o O<sub>3</sub> é considerado um gás pouco solúvel em água, entretanto, é, aproximadamente, 14 vezes mais solúvel em água do que o oxigênio (IGLESIA, 2002).

### 3.4.3 Dessulfurização por Absorção Química com Ozônio

Na fase gasosa, o H<sub>2</sub>S reage, rapidamente, com o O<sub>3</sub> a temperatura ambiente para formar dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e água. Na presença de água, pode ocorrer uma reação simultânea e o SO<sub>2</sub> ser oxidado pelo O<sub>3</sub> produzindo ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (HALES; WILKES; YORK, 1969). A representação da reação pode ser observada na Equação 2.



No meio aquoso, o  $O_3$  oxida o  $H_2S$  por meio de reações simultâneas para formar o sulfato. O processo oxidativo ocorre em etapas, na primeira etapa ocorre a formação de enxofre elementar insolúvel, o qual é dissolvido pelo processo de oxidação gerando o sulfito solúvel, e em uma contínua oxidação produz o sulfato. A razão teórica de  $O_3$  requerida para oxidar, completamente, o  $H_2S$  em água é de 3:1  $mg L^{-1}$ , contudo a fim de se manter um residual de segurança de  $O_3$ , adota-se a razão de operação de 4:1  $mg L^{-1}$  (RAKNESS, 2011).

Segundo Ozonetech (2022) a tecnologia de absorção com  $O_3$  permite uma eficiência de conversão de  $H_2S$  em  $SO_2$  superior a 80%, dependendo das condições operacionais do sistema de ozonização. Além disso, a absorção com  $O_3$  apresenta diversos benefícios para o processo de dessulfurização comparado a outras tecnologias convencionais. Como é o caso da tecnologia consolidada de adição de cloreto de ferro em bioleito que apresenta um elevado custo operacional, uma vez, que o sistema necessita de fornecimento contínuo de cloreto de ferro, além disso, pode ocorrer processos corrosivos nos equipamentos devido ao elevado potencial de corrosão do cloreto férrico (OZONETECH, 2022).

Comparada a tecnologia de microaeração, a absorção com  $O_3$  possui maior potencial oxidativo, o que implica em eficiência superior de redução do  $H_2S$  do biogás e menor tempo de reação. Podendo desta forma, ser empregada em plantas de biogás com espaço limitado, diferentemente, da técnica de microaeração que necessita de volume e tempo de reação maiores. Além disso, durante o processo de digestão anaeróbia em biodigestores, são gerados compostos que conferem mau odor aos equipamentos e instalações, como o  $H_2S$  e mercaptanas. A aplicação da tecnologia de absorção com  $O_3$  em altas concentrações pode eliminar os odores destes compostos (OZONETECH, 2022).

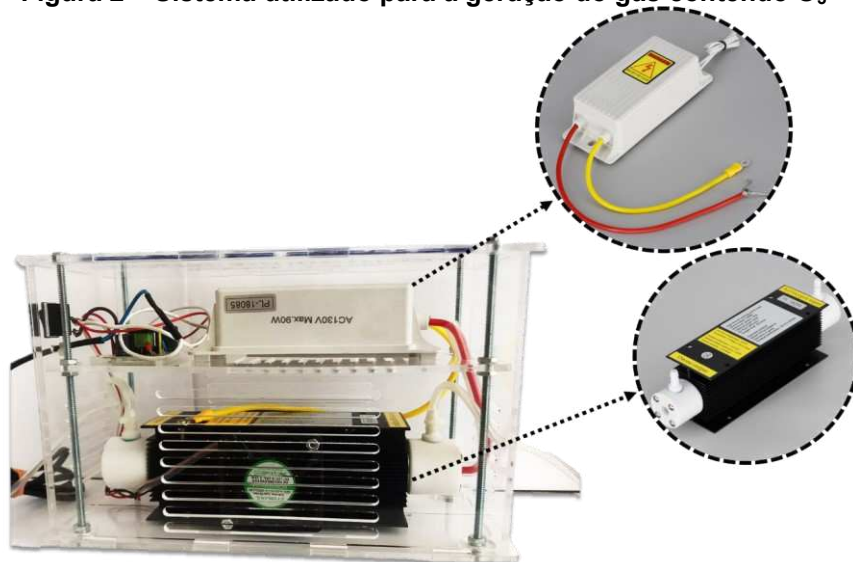
## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 PRODUÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE GASES

#### 4.1.1 Ozônio

A produção de gás, contendo  $O_3$ , utilizada na dessulfurização foi realizada pelo método do efeito corona em um gerador da marca Pinus Longaeva, modelo PL18085, alimentado com ar atmosférico a temperatura ambiente. A Figura 2 e o Quadro 2 ilustram o gerador de  $O_3$  utilizado durante o desenvolvimento deste trabalho e suas especificações técnicas respectivamente.

**Figura 2 – Sistema utilizado para a geração do gás contendo  $O_3$**



Fonte: Autoria própria (2023)

**Quadro 2 - Especificações técnicas do gerador de  $O_3$**

<b>Produção</b>	7- 8 g h <sup>-1</sup>
<b>Potência máxima</b>	70 W
<b>Potência ideal</b>	63 W
<b>Fluxo de ar</b>	40 L min <sup>-1</sup>
<b>Fluxo de oxigênio</b>	5 L min <sup>-1</sup>
<b>Fonte de alimentação</b>	Ar atmosférico e oxigênio de alta pureza
<b>Eletrodo externo</b>	Folha de alumínio pura
<b>Material dielétrico</b>	Tubo de vidro de quartzo de alta pureza
<b>Eletrodo interno</b>	Tubo de aço inoxidável 316 L
<b>Vida útil</b>	20.000 h

Fonte: Pinus Longaeva (2022)

A concentração de O<sub>3</sub> nos sistemas experimentais foi determinada pelo método colorimétrico através de um fotômetro multiparâmetro da marca HANNA, modelo HI83399, em associação com um reagente específico para O<sub>3</sub> (HANNA, HI93757). Os ensaios experimentais foram conduzidos conforme as especificações recomendadas pelo fabricante e os resultados foram registrados e analisados.

#### 4.1.2 Biogás

O biogás utilizado nos experimentos era uma mistura sintética gasosa dos principais gases produzidos durante a digestão anaeróbia dos resíduos agroindústrias em reator anaeróbios, sendo essa mistura composta pelos gases metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), nas concentrações de 65,060 %, 29,900 %, 2,041 %, 2,298% e 0,699% respectivamente, fornecido pela empresa White Martins Gases Industriais, em cilindro de 0,77 m<sup>3</sup>.

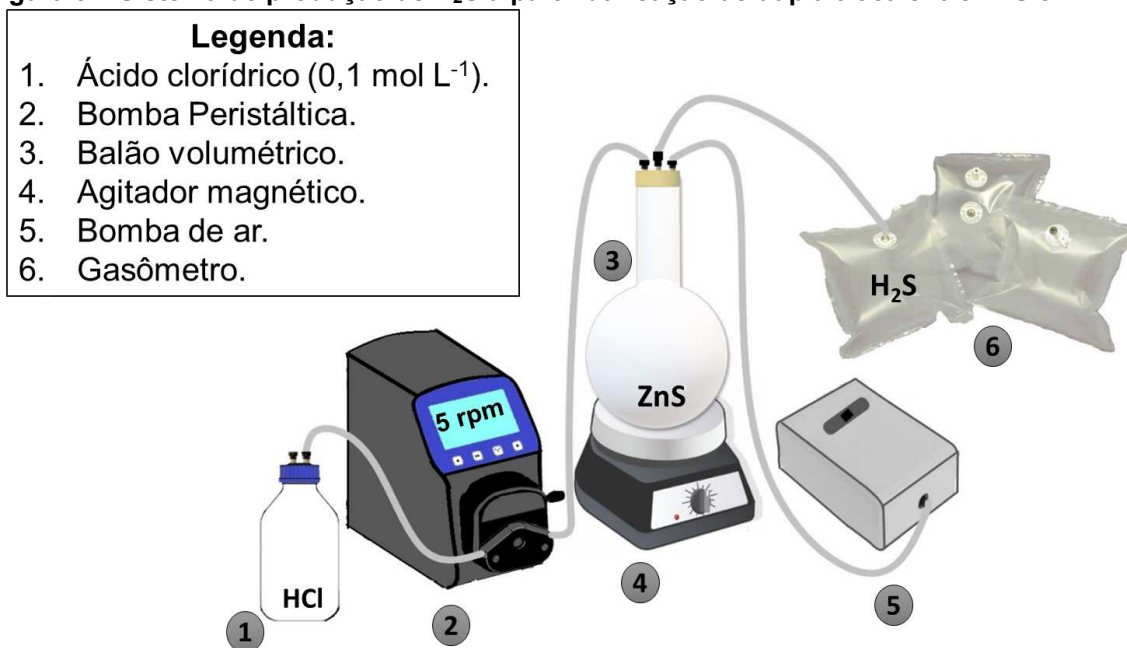
#### 4.1.3 Sulfeto de Hidrogênio

O H<sub>2</sub>S foi produzido por meio da reação de dupla troca entre o sulfeto de zinco (ZnS) e o ácido clorídrico (HCl), conforme a Equação 3 (JONA, 1962).



Para tanto foram adicionados 10 g de ZnS a um balão volumétrico de 3.000 mL, 50 mL de água destilada e manteve-se sob agitação constante. Em seguida, com auxílio de uma bomba peristáltica, foi adicionado o HCl de concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> a uma velocidade de 5 rpm. O H<sub>2</sub>S produzido ao final da reação foi armazenado em gasômetro de plástico e utilizado no período máximo de 48 horas. A Figura 3 ilustra o processo de produção do H<sub>2</sub>S.

Figura 3 – Sistema de produção de H<sub>2</sub>S a partir da reação de dupla troca entre ZnS e HCl



Fonte: Autoria própria (2023)

A concentração do H<sub>2</sub>S armazenado, foi medido logo após a produção por um analisador de biogás portátil, modelo GAS3200L da marca Engezer Soluções-Biogás. O analisador GAS3200L mede a concentração do H<sub>2</sub>S pelo sensor NDIR (sensor de gás por infravermelho não dispersivo). Além disso, o analisador ainda mensura a concentração dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

A concentração dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S foi determinada por cromatografia gasosa pelo método D1945-14 (ASTM, 2019), o qual consiste na conversão das áreas identificadas dos cromatogramas com base nas áreas dos gases de concentração conhecida. Os gases foram analisados em Cromatógrafo (PerkinElmer, modelo Clarus 680) acoplado de detector de condutividade térmica e coluna empacotada Plot Q com diâmetro interno de 32 milímetros e comprimento de 30 metros, utilizando hélio como gás de arraste a uma vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno foi de 200 °C, aquecida através de uma rampa de temperatura com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

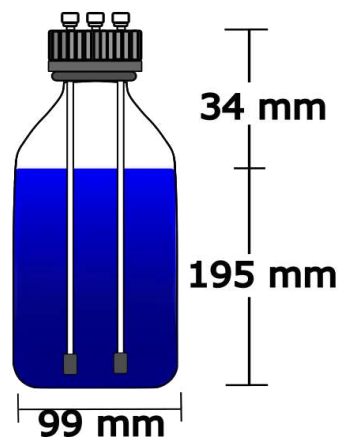
A análise foi realizada por meio da amostragem de 0,25 mL de biogás padrão por meio de uma seringa *gastight* (marca Hamilton, modelo 1750), em seguida, a seringa foi disposta no leito do cromatógrafo, sendo realizada a injeção de toda amostra. Posteriormente, foi realizado o mesmo procedimento com as amostras a serem analisadas, obtendo como resultado a correlação das áreas da amostra padrão e amostra de biogás.

## 4.2 SISTEMAS DE DESSULFURIZAÇÃO

### 4.2.1 Sistema de Fluxo Contínuo Aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>

Os ensaios experimentais do sistema de fluxo contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub> foram realizados em triplicata nas temperaturas de 25 °C, 20 °C, 15 °C, 10 °C e 5 °C em um frasco de absorção química com capacidade 1.000 mL, sendo construído em vidro transparente a fim de facilitar a visualização da incorporação das bolhas no meio líquido, com dimensões de 229 mm de altura e 99 mm de diâmetro, mantido em banho maria ultratermostatizado da marca Lucadema com volume de 15 L. O frasco teve seu volume preenchido com 80% de água ultrapura e 20% destinado aos gases produzidos durante o experimento, conforme ilustrado na Figura 4.

**Figura 4 – Dimensões do frasco empregado nos ensaios experimentais de absorção química**



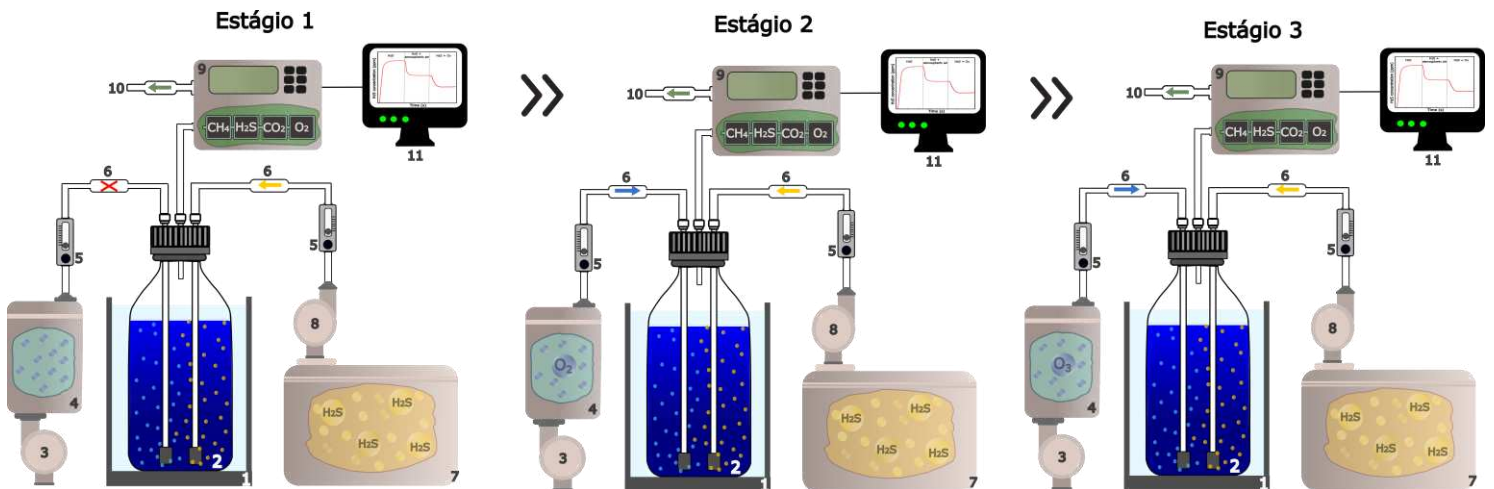
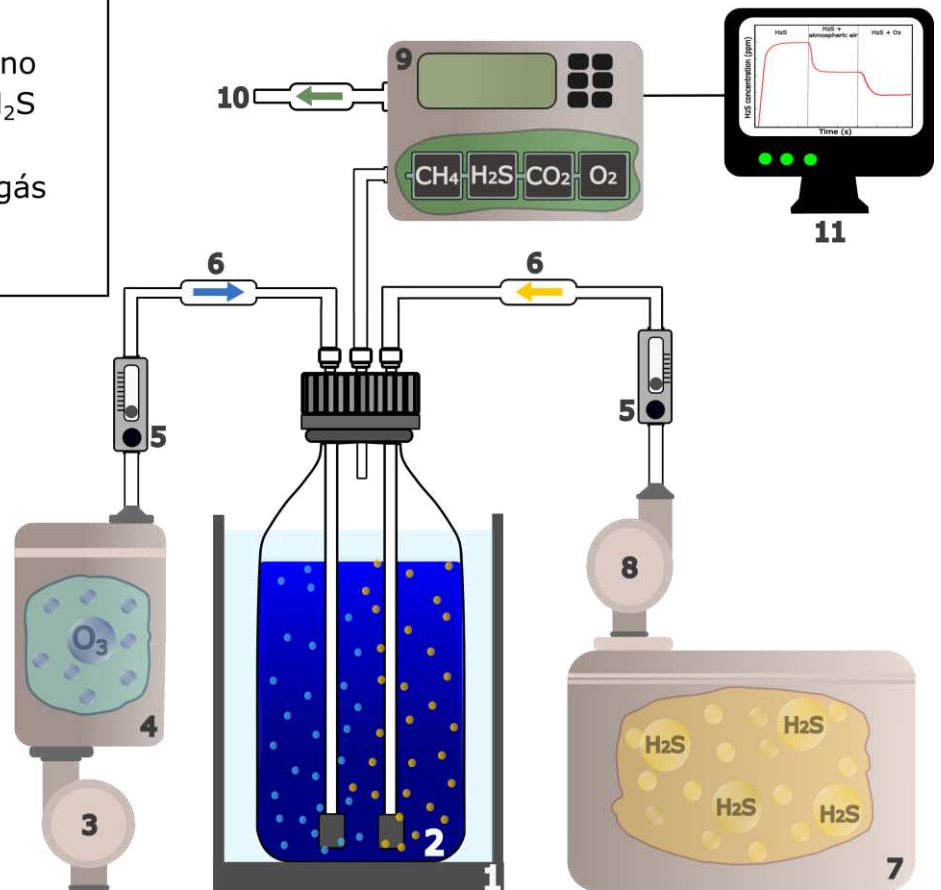
Fonte: Autoria própria (2023)

O sistema de fluxo contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>, foi realizado em três estágios sequenciais. No primeiro estágio ocorreu o fornecimento contínuo de H<sub>2</sub>S ao frasco de absorção a uma vazão de 0,2 L min<sup>-1</sup> até que ocorresse a saturação (variação da concentração de H<sub>2</sub>S ≤ 10 ppm) do meio líquido. Em seguida, no segundo estágio foi adicionado, simultaneamente, 0,2 L min<sup>-1</sup> de ar atmosférico e 0,2 L min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S até que ocorresse a saturação do meio. Por fim, no terceiro estágio foi adicionado 0,2 L min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S e 0,2 L min<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>, até que ocorresse a saturação. Durante o borbulhamento dos gases, foi medido na superfície do frasco de absorção a concentração de H<sub>2</sub>S com auxílio do analisador de biogás portátil em tempo real, sendo armazenado na memória do equipamento medições a cada 30 segundos. A Figura 5 ilustra o processo do sistema de fluxo contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>.

**Figura 5 – Representação esquemática dos equipamentos e estágios: (1) saturação do meio com H<sub>2</sub>S, (2) adição de ar atmosférico (diluição) e (3) adição de O<sub>3</sub> no meio (tratamento) do sistema de fluxo contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>**

**Equipamentos:**

1. Banho maria
2. Frasco de absorção
3. Bomba de ar
4. Gerador de O<sub>3</sub>
5. Rotômetro
6. Válvula anti-retorno
7. Reservatório de H<sub>2</sub>S
8. Bomba de biogás
9. Analizador de biogás
10. Saída de gás
11. Computador



Fonte: Autoria própria (2023)



A concentração de H<sub>2</sub>S ao final do primeiro, segundo e terceiro estágio foi denominada C1, C2 e C3 respectivamente. O teor de diluição e redução de H<sub>2</sub>S foi calculado segundo as Equações 4 e 5.

$$\text{Diluição (\%)} = \left( \frac{C1 - C2}{C1} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Redução (\%)} = \left( \frac{C2 - C3}{C2} \right) \times 100 \quad (5)$$

Sendo C1, C2 e C3 a concentração de H<sub>2</sub>S em ppm no primeiro, segundo e terceiro estágio respectivamente.

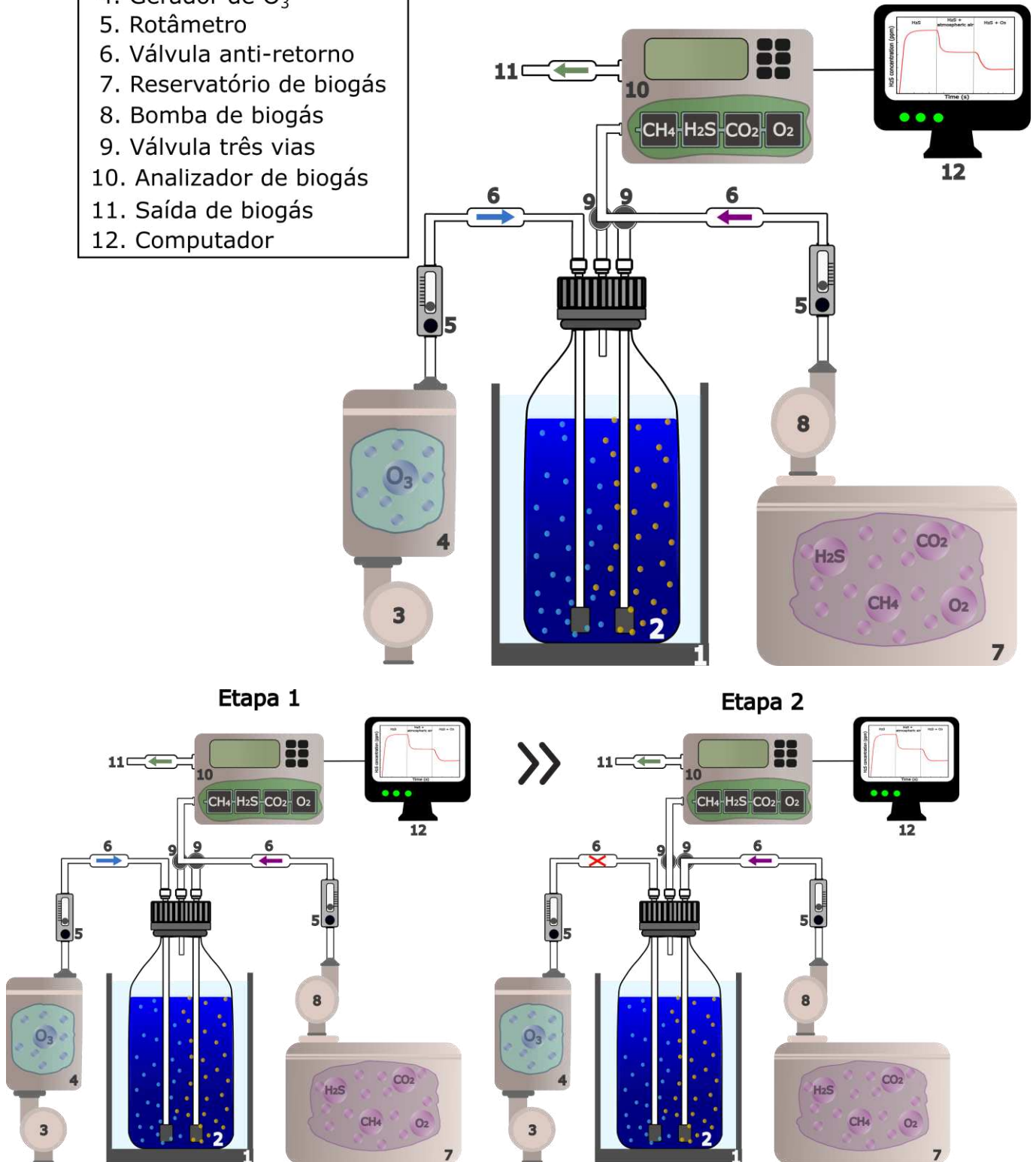
#### 4.2.2 Sistema de Fluxo Contínuo Fechado para Biogás e Estacionário para O<sub>3</sub>

O sistema experimental de fluxo contínuo para biogás e estacionário para O<sub>3</sub>, foi construído em escala de bancada, a fim de se obter os dados referentes a purificação do biogás. A metodologia experimental empregada no sistema está centrada, primeiramente, na redução do H<sub>2</sub>S do biogás. Dessa forma, o sistema foi constituído de um frasco de absorção química, feita em vidro transparente acoplada de tampa de aço inox com 2 saídas, um reservatório de biogás feito em plástico de policloreto de vinila transparente e um gerador de O<sub>3</sub> da marca Pinus Longaeva, modelo PL18085 alimentado com ar atmosférico. A Figura 6 ilustra o sistema experimental de fluxo contínuo fechado para biogás e estacionário para O<sub>3</sub>, em escala de bancada.

Figura 6 – Representação esquemática dos equipamentos e etapas: (1) saturação do meio com  $O_3$  e (2) aplicação do biogás no sistema

**Equipamentos:**

1. Banho maria
2. Coluna de absorção
3. Bomba de ar
4. Gerador de  $O_3$
5. Rotômetro
6. Válvula anti-retorno
7. Reservatório de biogás
8. Bomba de biogás
9. Válvula três vias
10. Analizador de biogás
11. Saída de biogás
12. Computador



Fonte: Autoria própria (2023)

Como pode ser observado na Figura 6, o sistema de absorção química foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa o frasco de absorção teve 80% de seu volume ocupado por água ultrapura e 20% destinado aos gases produzidos durante os ensaios experimentais, sendo o frasco fechado com anel *oring* de silicone e tampa de rosca de aço inox revestido em plástico. Em seguida, foi adicionado  $O_3$  a uma vazão de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  controlado por um rotâmetro, ao frasco de absorção por um período de 30 minutos. Ao mesmo tempo, o biogás ficou recirculado do reservatório a uma vazão de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  para o analisador de biogás através de válvula de três vias, como pode ser observado na etapa 1 da Figura 6.

Após o período de 30 minutos, deu-se início a segunda etapa, na qual ocorreu interrupção do  $O_3$ , e o fluxo de biogás passou a ser encaminhado para o frasco de absorção saturada com  $O_3$ , após o biogás reagir com as moléculas de  $O_3$ , ocorre o processo de dessorção, no qual as moléculas são transferidas da fase líquida para a fase gasosa. Essas moléculas que foram transferidas para o meio gasoso foram aspiradas pela bomba de amostragem do analisador de biogás, o qual através de sensores de infravermelho não dispersivo faz a mensuração da concentração dos gases  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $O_2$ . Após o gás ser analisado pelo analisador, este retorna ao reservatório, que será encaminhado novamente ao frasco.

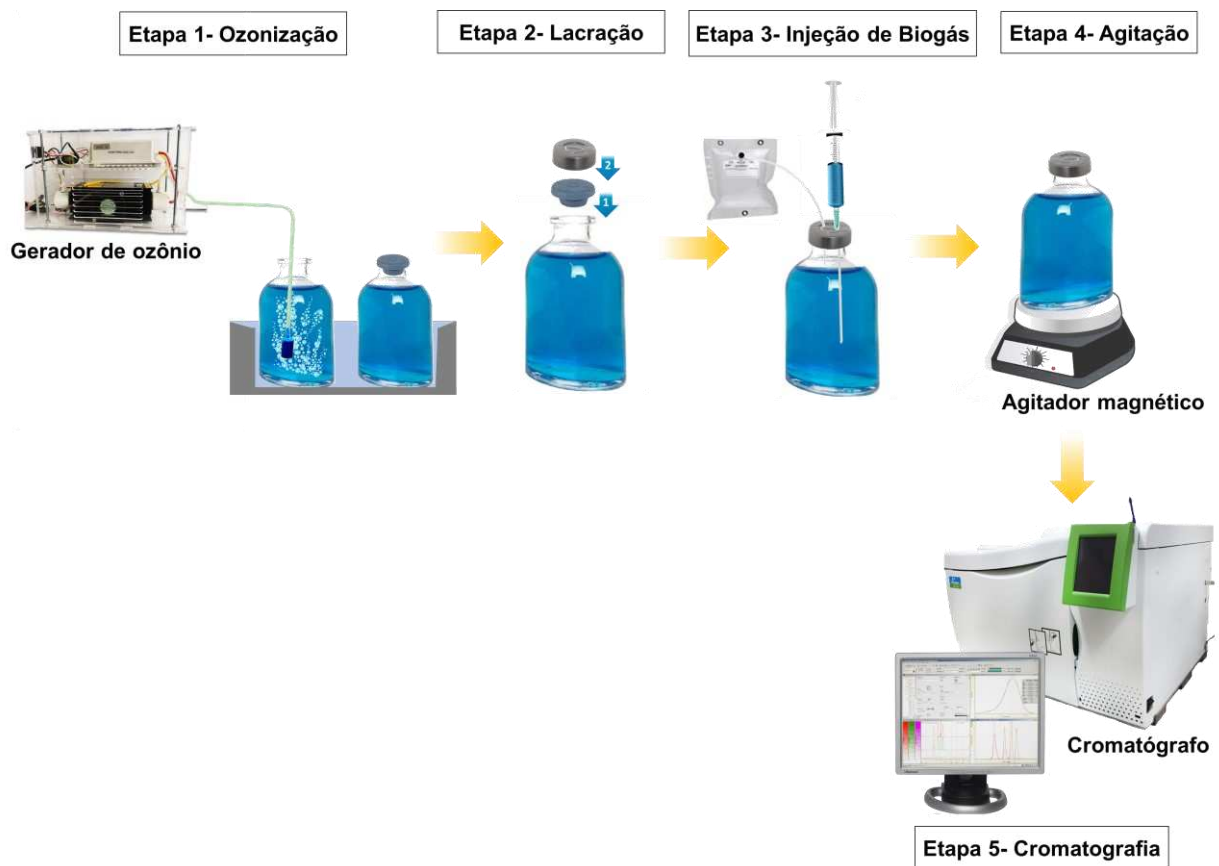
#### 4.2.3 Sistema Estacionário para Biogás e $O_3$

O sistema estacionário para biogás e  $O_3$  foi realizado em triplicata com amostra de água ultrapura contendo  $O_3$  (tratamento) e não contendo  $O_3$  (controle), em frascos de penicilina de 125 mL, lacrados com rolha de borracha butílica e lacre de alumínio, mantidos em banho maria ultratermostatizado da marca Lucadema com volume de 15 L. O sistema foi dividido em duas etapas, sendo a primeira destinada a avaliação do tempo de agitação e a segunda a avaliação da temperatura.

Na primeira etapa, o sistema foi mantido a temperatura de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  durante toda a execução dos ensaios experimentais. Após a estabilização da temperatura, os frascos de penicilina de controle (somente com água ultrapura) foram fechados com borracha butílica e os demais frascos foram adicionados  $O_3$  por um período de 30 minutos a uma vazão de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  a fim de saturar o meio líquido com moléculas de  $O_3$ . Ao final do tempo de ozonização, todos os frascos incluindo os de controle foram lacrados com borracha butílica e lacre de alumínio, a fim de que o  $O_3$  não seja transferido para a atmosfera e permaneça no meio líquido. Em seguida, com auxílio

de duas agulhas, uma seringa e um reservatório de biogás, foram transferidos 35 mL de biogás padrão para os frascos, como pode ser observado na representação gráfica da Figura 7. Por fim, os frascos foram agitados em agitador magnético (Fisatom, modelo 752A), pelos tempos de 5, 10, 20 e 30 minutos. Após o período de agitação foram coletadas da superfície interna do frasco duas amostras de 0,25 mL do gás, e analisado em Cromatógrafo da marca PerkinElmer, modelo Clarus 680, as concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ .

**Figura 7 – Representação gráfica das etapas de ozonização, lacração, injeção de biogás, agitação e cromatografia do sistema estacionário para biogás e  $\text{O}_3$**



**Fonte: Autoria própria (2023)**

Para a segunda etapa do experimento, o sistema foi mantido na configuração da primeira etapa, com o sequenciamento do experimento sendo realizado da mesma forma. Contudo o tempo de agitação foi fixado, conforme o melhor resultado obtido na primeira fase, e a temperatura do banho ultratermostatizado foi variado em 10 °C, 15 °C, 20 °C e 25 °C, a fim de se verificar a influência da temperatura na redução do  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### 4.2.4 Sistema de Fluxo Contínuo para Biogás e O<sub>3</sub>

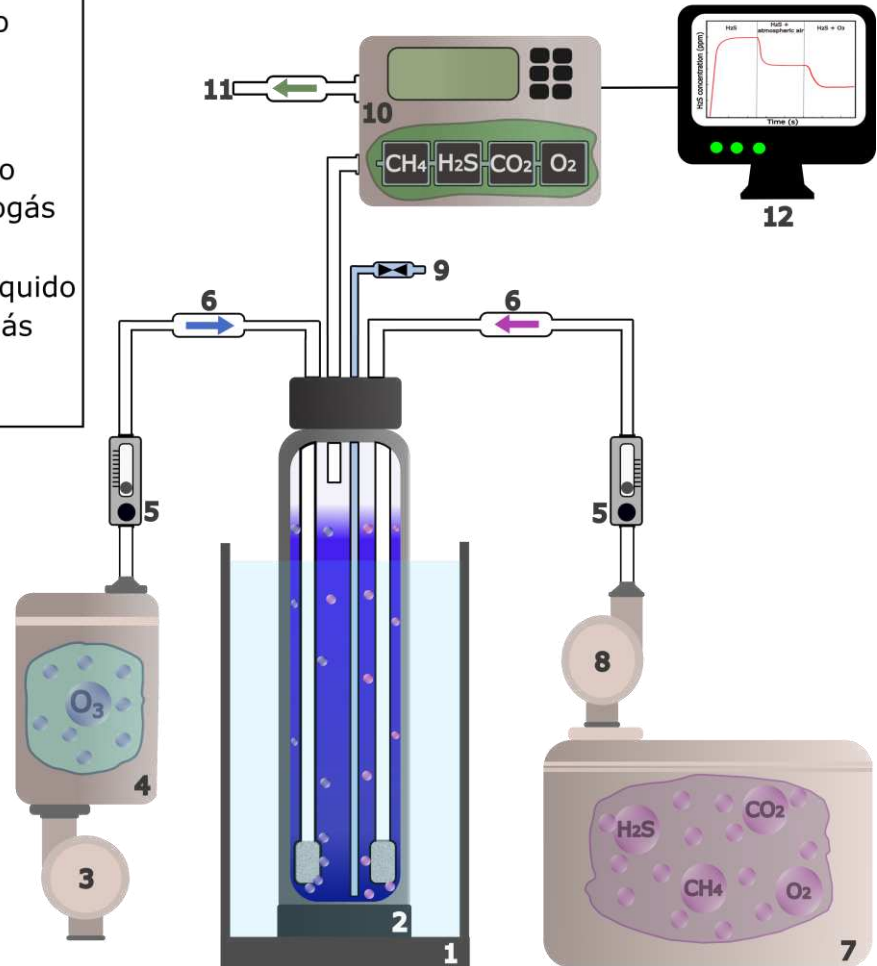
O processo de absorção com O<sub>3</sub> para a avaliação da redução do H<sub>2</sub>S foi realizado em triplicata em fluxo contínuo, em uma coluna de absorção de vidro de 250 mL contendo 200 mL de água ultrapura, parcialmente submersa em banho maria ultratermostatizado da marca Lucadema nas temperaturas de 25°C, 20 °C, 15 °C, 10 °C e 5 °C. No primeiro estágio do experimento foi adicionado biogás a coluna de absorção a uma vazão de 0,5 L min<sup>-1</sup> controlada por rotâmetro até que ocorresse a saturação do meio líquido (variação da concentração de H<sub>2</sub>S ≤ 10ppm). Os gases desorvidos do meio líquido foram aspirados da parte interna da coluna para o analisador de biogás portátil (Engezer Soluções-Biogás, GAS3200L) para a mensuração dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em tempo real e os dados foram armazenados a cada 20 segundos em computador. Quando a saturação do meio líquido foi alcançada, foi adicionando simultaneamente ao fluxo de biogás na outra extremidade da coluna ar atmosférico a uma vazão de 0,5 L min<sup>-1</sup>, a fim de determinar a diluição do sistema. Após o sistema atingir novamente a saturação, foi ligado o gerador de ozônio, o qual gera o O<sub>3</sub> por meio da descarga elétrica no ar atmosférico. O gerador foi operado a uma vazão de 0,5 L min<sup>-1</sup> até que ocorresse a saturação do sistema, a fim de se determinar a eficiência efetiva do tratamento com O<sub>3</sub>. A Figura 8 ilustra a configuração do sistema experimental de dessulfurização com absorção com O<sub>3</sub>.

Durante todo o processo reacional entre o H<sub>2</sub>S e o O<sub>3</sub>, os dados foram mensurados pelo analisador portátil de biogás e os dados foram armazenados e analisados. Após análise cuidadosa dos dados, obteve-se como resposta a temperatura com maior redução de H<sub>2</sub>S. Essa temperatura foi mantida fixa no banho maria ultratermostatizado e foi realizado novo experimento com a substituição da água ultrapura da coluna por solução tampão de pH 4,00 ± 0,02 e 10,00± 0,02 da marca Êxodo Científica.

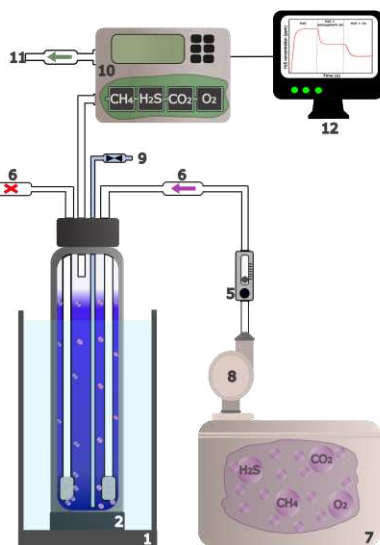
**Figura 8 – Representação esquemática dos equipamentos e estágios: (1) saturação do meio com biogás, (2) adição de ar atmosférico (diluição) e (3) adição de  $O_3$  no meio (tratamento) do sistema de fluxo contínuo para biogás e  $O_3$**

**Equipamentos:**

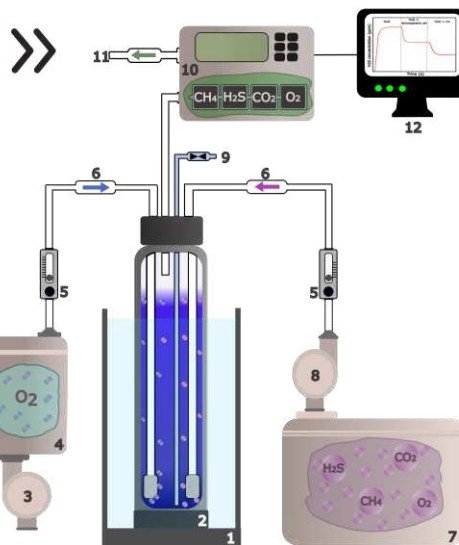
1. Banho maria
2. Coluna de absorção
3. Bomba de ar
4. Gerador de  $O_3$
5. Rotâmetro
6. Válvula anti-retorno
7. Reservatório de biogás
8. Bomba de biogás
9. Entrada/saída de líquido
10. Analizador de biogás
11. Saída de biogás
12. Computador



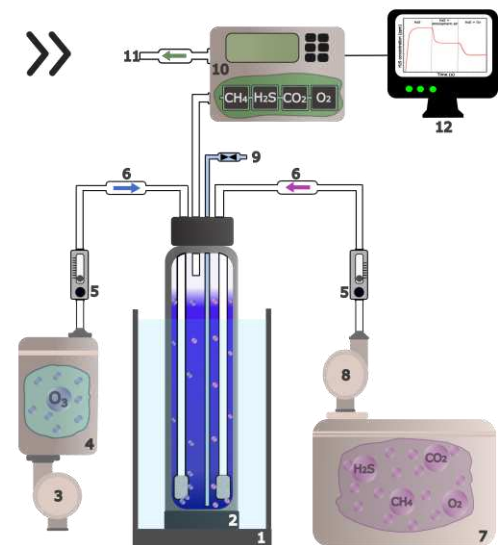
**Estágio 1**



**Estágio 2**



**Estágio 3**



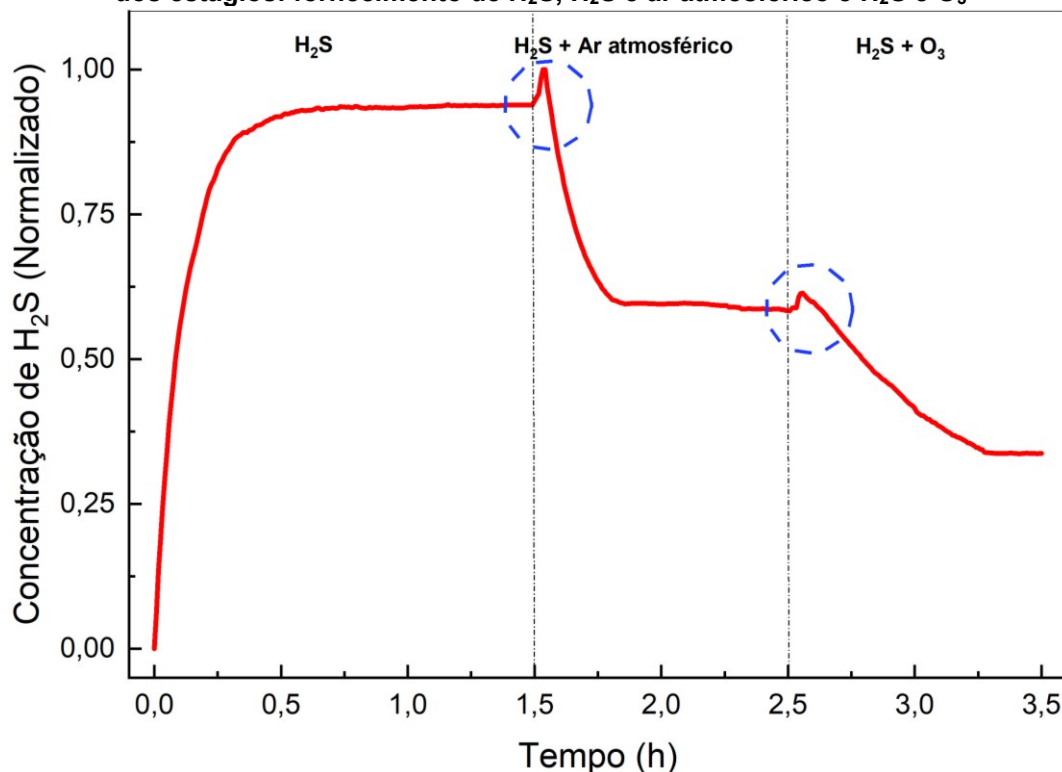
Fonte: Autoria própria (2023)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO ABERTO PARA H<sub>2</sub>S E O<sub>3</sub>

Os ensaios experimentais do sistema de fluxo contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub> foram conduzidos visando mensurar os parâmetros de diluição e redução do H<sub>2</sub>S quando submetido ao processo de absorção com O<sub>3</sub>, para tanto o sistema foi dividido em três estágios sequenciais, sendo eles o fornecimento contínuo de H<sub>2</sub>S, ar atmosférico mais H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub> mais H<sub>2</sub>S. Os resultados do tempo de saturação em cada estágio para a temperatura de 20 °C são apresentados no Gráfico 1.

**Gráfico 1- Representação esquemática da concentração e tempo de saturação do H<sub>2</sub>S ao longo dos estágios: fornecimento de H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S e ar atmosférico e H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>**



Legenda: concentração de H<sub>2</sub>S normalizada pelo valor máximo (7.000 ppm)

Fonte: Autoria própria (2023)

Ao analisar o Gráfico 1, observa-se que a concentração do H<sub>2</sub>S dissolvido alcança o estado estacionário em, aproximadamente, 1 hora e 30 minutos, em seguida é observado um pico de concentração do H<sub>2</sub>S, quando se inicia o segundo estágio, que é caracterizado pela adição de 0,2 L min<sup>-1</sup> de ar atmosférico. Ao introduzir o O<sub>3</sub> no sistema a uma vazão de 0,2 L min<sup>-1</sup> (terceiro estágio) verifica-se o aparecimento de outro pico de concentração do H<sub>2</sub>S. Ambos os picos provavelmente estão

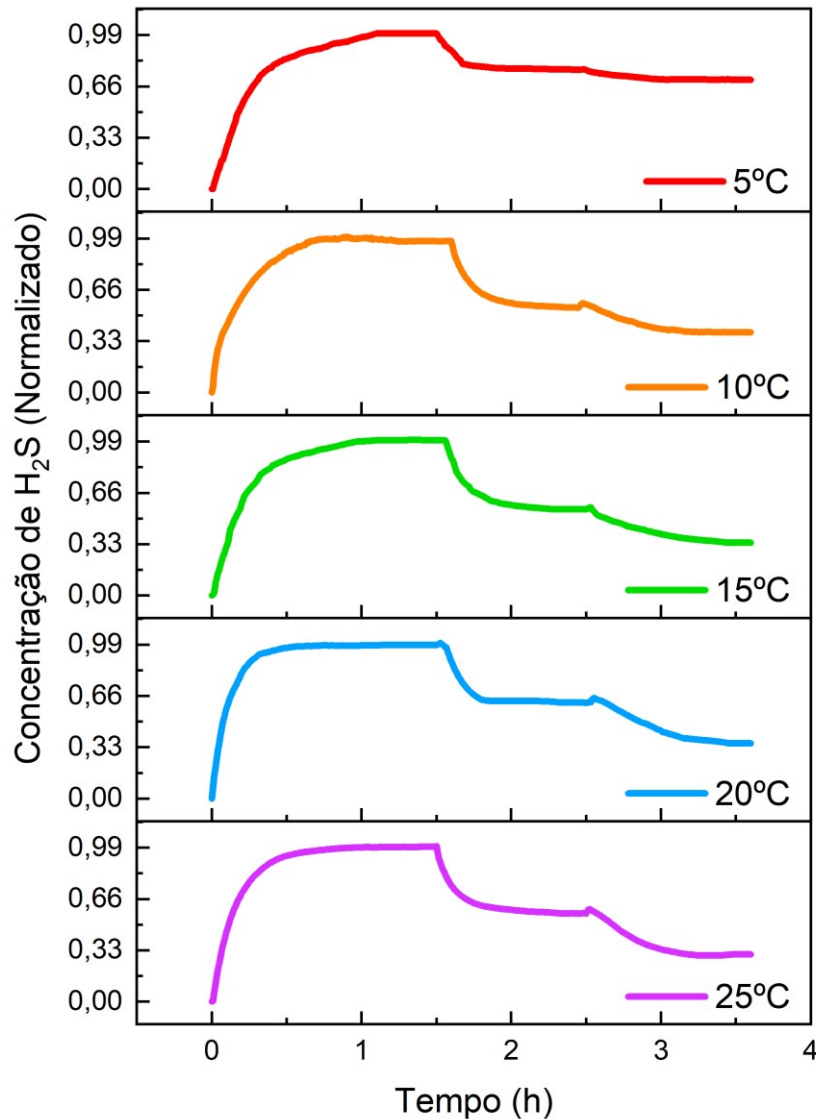
associados ao fenômeno de dessorção. De acordo com Revello (1998), esse fenômeno se caracteriza pela transferência dos gases solúveis da fase líquida para a gasosa em virtude da concentração do meio líquido ser maior que a concentração de equilíbrio com o gás.

Além disso, é possível observar no Gráfico 1 que o segundo estágio está associado a diluição do sistema, apresentando uma queda rápida da concentração do  $H_2S$  e atingindo o sistema estacionário em 24 minutos. Esse comportamento já era esperado, tendo em vista que foi introduzido no sistema a mesma vazão de ar e  $H_2S$  ( $0,2 \text{ L min}^{-1}$ ). Já o terceiro estágio o qual representa a redução efetiva de  $H_2S$  pelo processo de absorção, apresentou uma queda mais lenta quando comparada a do segundo estágio, levando um período de 1 hora para atingir o estado estacionário.

O processo de absorção é influenciado pela solubilidade dos gases no meio líquido, sendo a solubilidade influenciada, principalmente, pela pressão e temperatura do sistema (LEONZIO, 2016). Com base nisso, o sistema foi submetido a diferentes temperaturas, a fim de verificar a influência da temperatura no processo de redução do  $H_2S$ . O Gráfico 2 ilustra as curvas de diluição e redução nas temperaturas de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Gráfico 2- Representação gráfica da concentração normalizada de H<sub>2</sub>S ao longo do sistema de fluxo contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub> em diferentes temperaturas**



Legenda: Concentração normalizada pelo valor máximo de H<sub>2</sub>S de cada ensaio.

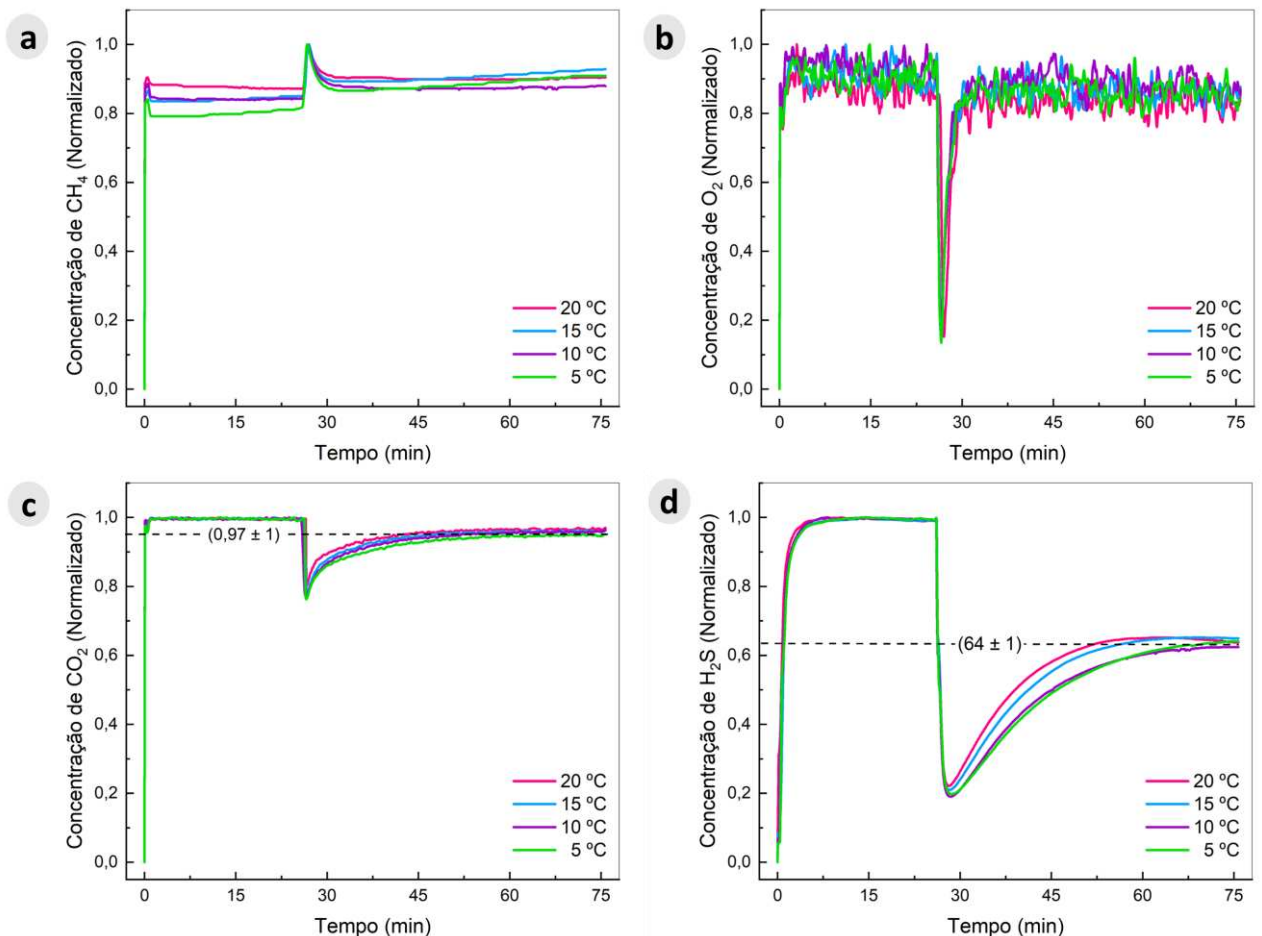
**Fonte: Autoria própria (2023)**

Ao analisar as curvas do Gráfico 2, é possível verificar que a redução do H<sub>2</sub>S foi maior nas temperaturas de 25°C e 20°C, com redução de 49% e 45% respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pela variação positiva da entalpia ( $\Delta H > 0$ ) da reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , o que implica em uma reação endotérmica, ou seja, uma reação que absorve energia do sistema e desta forma é favorecida em temperaturas mais altas (SILVA, 2019).

## 5.2 SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO FECHADO PARA BIOGÁS E ESTACIONÁRIO PARA O<sub>3</sub>

O sistema de fluxo contínuo fechado para biogás e estacionário para O<sub>3</sub> foi desenvolvido, visando analisar e mensurar o comportamento dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S quando expostos ao O<sub>3</sub> em um frasco de absorção química em diferentes temperaturas, possibilitando uma compreensão maior da influência do O<sub>3</sub> no processo de absorção quando comparado ao sistema contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>, o qual por necessitar de um grande volume de gás durante os ensaios experimentais foi analisado apenas o gás H<sub>2</sub>S. Os resultados do comportamento dos gases CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S quando expostos ao O<sub>3</sub> em diferentes temperaturas no sistema de fluxo contínuo para biogás e estacionário para O<sub>3</sub>, podem ser observados no Gráfico 3.

**Gráfico 3- Representação gráfica da concentração dos gases: (a) CH<sub>4</sub>, (b) O<sub>2</sub>, (c) CO<sub>2</sub> e (d) H<sub>2</sub>S quando submetido ao sistema de fluxo fechado para biogás e estacionário para O<sub>3</sub> em diferentes temperaturas**



Legenda: Concentração normalizada pelo valor máximo de CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S de cada ensaio.

Fonte: Autoria própria (2023)

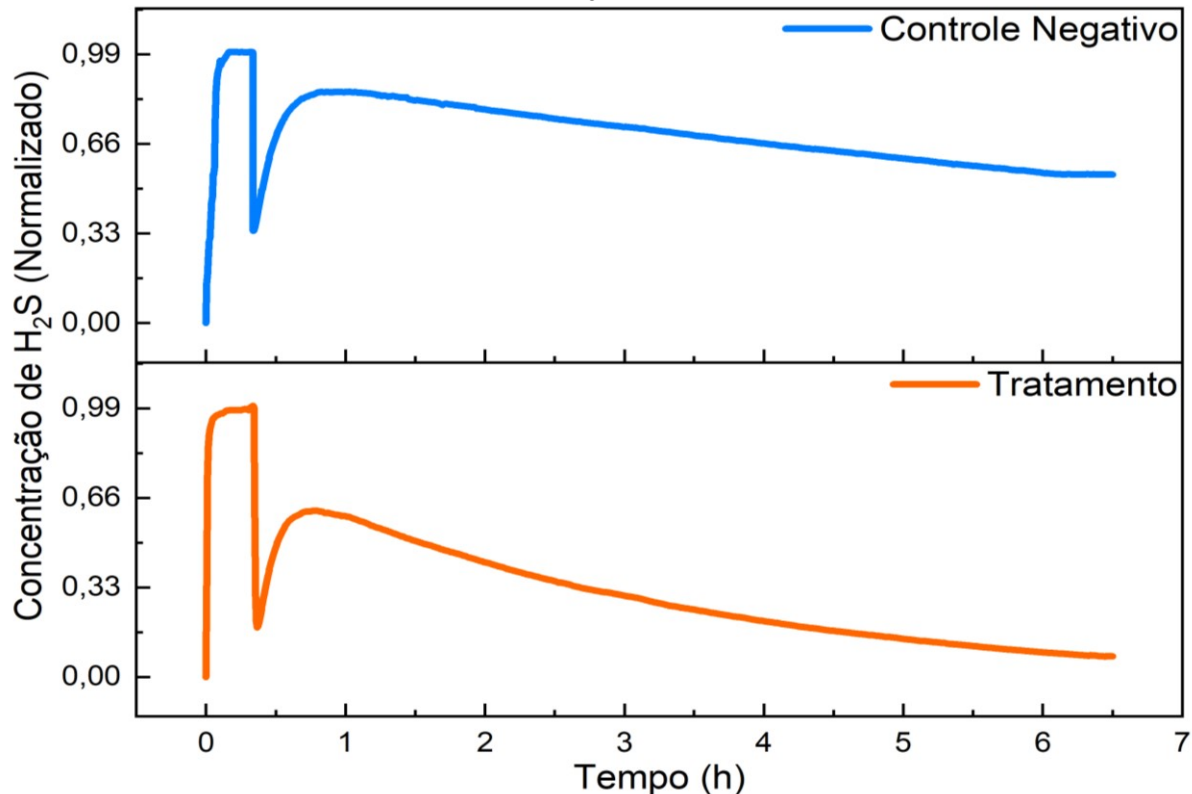
Ao analisar o Gráfico 3, é possível observar que no tempo de 30 minutos, ocorreu uma queda brusca na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , a referida queda é resultado da abertura da válvula do biogás para o frasco de absorção. Ao observar o Gráfico 3a, constata-se que o  $\text{CH}_4$  não sofre uma redução em sua concentração, mas sim apresenta um leve aumento. Esse aumento sutil pode possivelmente estar relacionado a interferências do equipamento.

No Gráfico 3b, é possível verificar que a concentração normalizada de  $\text{O}_2$  em todas as temperaturas oscilaram entre os valores de 0,75 e 1, o que pode ser explicado pela produção de  $\text{O}_3$ , a qual é realizada através de uma descarga elétrica, mas moléculas de  $\text{O}_2$  presente no ar atmosférico, contudo parte do  $\text{O}_2$  não é convertido em  $\text{O}_3$  e passa para o sistema.

A concentração de  $\text{CO}_2$  (Gráfico 3c) apresentou uma redução de  $3 \pm 1$ , indicando que o  $\text{O}_3$  não promoveu uma redução significativa de  $\text{CO}_2$ , o que pode ser interessante do ponto de vista de recuperação de  $\text{CO}_2$ . Segundo Nicot e Duncan (2012) o  $\text{CO}_2$  apresenta diversas aplicações nas indústrias alimentícias, químicas, construção civil, farmacêuticas e agricultura.

Ao avaliar o Gráfico 3d, é possível verificar que a redução de  $\text{H}_2\text{S}$  foi de  $36 \pm 1$  para todas as temperaturas. Entretanto, a temperatura de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  não chegou à saturação no período de 75 minutos. Dessa forma, foi realizado novos ensaios experimentais para a temperatura de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  por um período de 6 horas e 30 minutos, como pode ser observado no Gráfico 4.

**Gráfico 4- Representação gráfica da concentração de H<sub>2</sub>S no tratamento e controle negativo gases quando submetido ao sistema de fluxo fechado para biogás e estacionário para O<sub>3</sub> em 20 °C**



Legenda: Concentração normalizada pelo valor máximo de H<sub>2</sub>S de cada ensaio.

Fonte: Autoria própria (2023)

Ao analisar o Gráfico 4, é possível observar que o sistema na temperatura de 20°C alcançou a saturação após um período de 6 horas, diferentemente, das temperaturas de 15 °C, 10 °C e 5 °C, que atingiram a saturação em 75 minutos (Gráfico 3d). Dessa forma, é possível que o sistema possa ter apresentado algum vazamento.

Visando solucionar os problemas encontrados no sistema de fluxo contínuo fechado para biogás e estacionário para O<sub>3</sub>, foi desenvolvido o sistema estacionário para biogás e O<sub>3</sub>, a fim de analisar o comportamento do biogás em um sistema, totalmente, fechado.

### 5.3 SISTEMA ESTACIONÁRIO PARA BIOGÁS E O<sub>3</sub>

O biogás possui como principal constituinte o gás CH<sub>4</sub> (50 a 70%) que lhe atribui características de alto poder calorífico, CO<sub>2</sub> (25 a 45%) e H<sub>2</sub>S (100 a 10.000 ppm) que prejudicam este poder calorífico (AL SEADI *et al.*, 2008). Visando mensurar a concentração dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S quando expostos ao O<sub>3</sub>, foi

desenvolvido o sistema estacionário para biogás e O<sub>3</sub>. Os resultados das concentrações mensuradas dos gases quando submetido a água ultrapura (controle negativo) e O<sub>3</sub> (tratamento) por um período de 30 minutos a temperatura de 10°C, sob diferentes tempos de agitação são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7- Concentração dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S submetido ao controle negativo e tratamento em diferentes tempos de agitação**

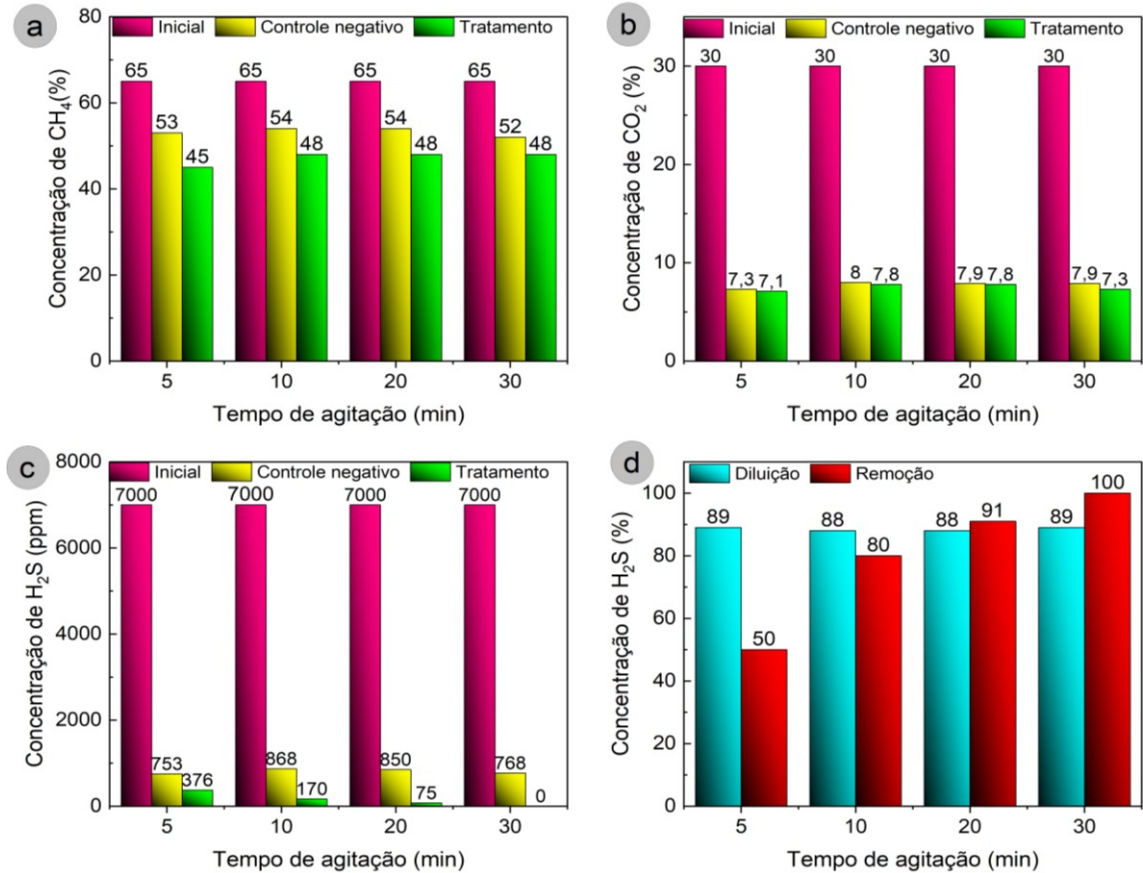
Tempo de Agitação (min)	Gases mensurados	Inicial	Controle negativo	Tratamento	Redução (%)
5	CH <sub>4</sub> (%)	65	53 ± 2	45 ± 3	15
	CO <sub>2</sub> (%)	30	7,3 ± 0,3	7,1 ± 0,7	3
	H <sub>2</sub> S (ppm)	7000	753 ± 22	376 ± 40	50
10	CH <sub>4</sub> (%)	65	54 ± 2	48 ± 2	11
	CO <sub>2</sub> (%)	30	8,0 ± 0,3	7,8 ± 0,8	3
	H <sub>2</sub> S (ppm)	7000	868 ± 41	170 ± 9	80
20	CH <sub>4</sub> (%)	65	54 ± 1	48 ± 1	11
	CO <sub>2</sub> (%)	30	7,9 ± 0,1	7,8 ± 0,1	1
	H <sub>2</sub> S (ppm)	7000	850 ± 29	75 ± 6	91
30	CH <sub>4</sub> (%)	65	52 ± 2	48 ± 2	8
	CO <sub>2</sub> (%)	30	7,9 ± 0,2	7,3 ± 0,4	8
	H <sub>2</sub> S (ppm)	7000	768 ± 61	n.d.	100

Legenda: CH<sub>4</sub>: metano; CO<sub>2</sub>: dióxido de carbono e H<sub>2</sub>S: sulfeto de hidrogênio; n.d.: não detectado pelo método de medição.

**Fonte: Aatoria própria (2023)**

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7 e na Gráfico 5a e 5b, é possível identificar que o tempo de agitação apresentou pouca influência sobre os teores do tratamento de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> quando comparados ao controle negativo, promovendo uma baixa redução (< 15%). Já com relação ao gás H<sub>2</sub>S, o tempo de agitação apresentou um efeito positivo, alcançando 100% de redução no período de 30 minutos, como pode ser observado na Gráfico 5c e 5d. Segundo Soult (2020), a agitação promove o maior contato entre o solvente e o soluto, o que por sua vez promove o maior número de reações entre as moléculas de H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>.

**Gráfico 5- Representação gráfica da concentração: (a) CH<sub>4</sub>, (b) CO<sub>2</sub>, (c) H<sub>2</sub>S e (d) diluição e redução em diferentes tempos de agitação do sistema estacionário para biogás e O<sub>3</sub>**



Fonte: Autoria própria (2023)

Em posse dos resultados apresentados na Tabela 7 e visando a maximização da redução do H<sub>2</sub>S o tempo de agitação foi fixado em 30 minuto e a temperatura foi variada conforme a Tabela 8.

**Tabela 8- Concentração dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S submetido ao controle negativo e tratamento em diferentes temperaturas**

Temperatura (°C)	Gases mensurados	Inicial	Controle negativo	Tratamento	Redução (%)
25	CH <sub>4</sub> (%)	65	52 ± 2	46 ± 0,6	12
	CO <sub>2</sub> (%)	30	8,9 ± 0,1	8,7 ± 0,1	2
	H <sub>2</sub> S (ppm)	7000	967 ± 18	38 ± 2	96
20	CH <sub>4</sub> (%)	65	52 ± 2	49 ± 1	6
	CO <sub>2</sub> (%)	30	8,8 ± 0,2	8,8 ± 0,2	0
	H <sub>2</sub> S (ppm)	7000	977 ± 16	38 ± 2	96
15	CH <sub>4</sub> (%)	65	54 ± 2	49 ± 4	9
	CO <sub>2</sub> (%)	30	8,7 ± 0,3	8,3 ± 0,3	5
	H <sub>2</sub> S (ppm)	7000	962 ± 27	14 ± 1	99
10	CH <sub>4</sub> (%)	65	52 ± 2	48 ± 2	8
	CO <sub>2</sub> (%)	30	7,9 ± 0,2	7,4 ± 0,4	6
	H <sub>2</sub> S (ppm)	7000	768 ± 61	n.d.	100

Legenda: CH<sub>4</sub>: metano; CO<sub>2</sub>: dióxido de carbono e H<sub>2</sub>S: sulfeto de hidrogênio; n.d.: não detectado pelo método de medição.

Fonte: Autoria própria (2023)

Segundo a Lei de Henry (HENRY, 1810) a solubilidade de um gás em um meio líquido é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, os gases H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub> possuem um maior número de moléculas dissolvidas em meio líquido em temperatura menores. O que pode ser observado na Tabela 8, o qual apresentou o maior teor de redução de H<sub>2</sub>S em 10°C. Contudo, segundo o teste estatístico de *Dunn's post hoc* não há diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre as médias de redução do H<sub>2</sub>S nas temperaturas de 15°C e 10°C. Dessa forma, a temperatura de 15°C do ponto de vista técnico é mais vantajosa por promover uma maior redução do H<sub>2</sub>S, entretanto, como a diferença em percentuais de redução é, aproximadamente, 3%, a temperatura de 25°C mostra-se mais atrativa do ponto de vista operacional, pois dispensa a necessidade de resfriamento da água e, conseqüentemente, diminui custos operacionais.

Um dos problemas encontrados no presente sistema é a elevada diluição dos gases CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S (< 70%), como pode ser observado no Gráfico 5d e Tabela 8, o que pode estar relacionado ao volume excessivo de água ultrapura no sistema.

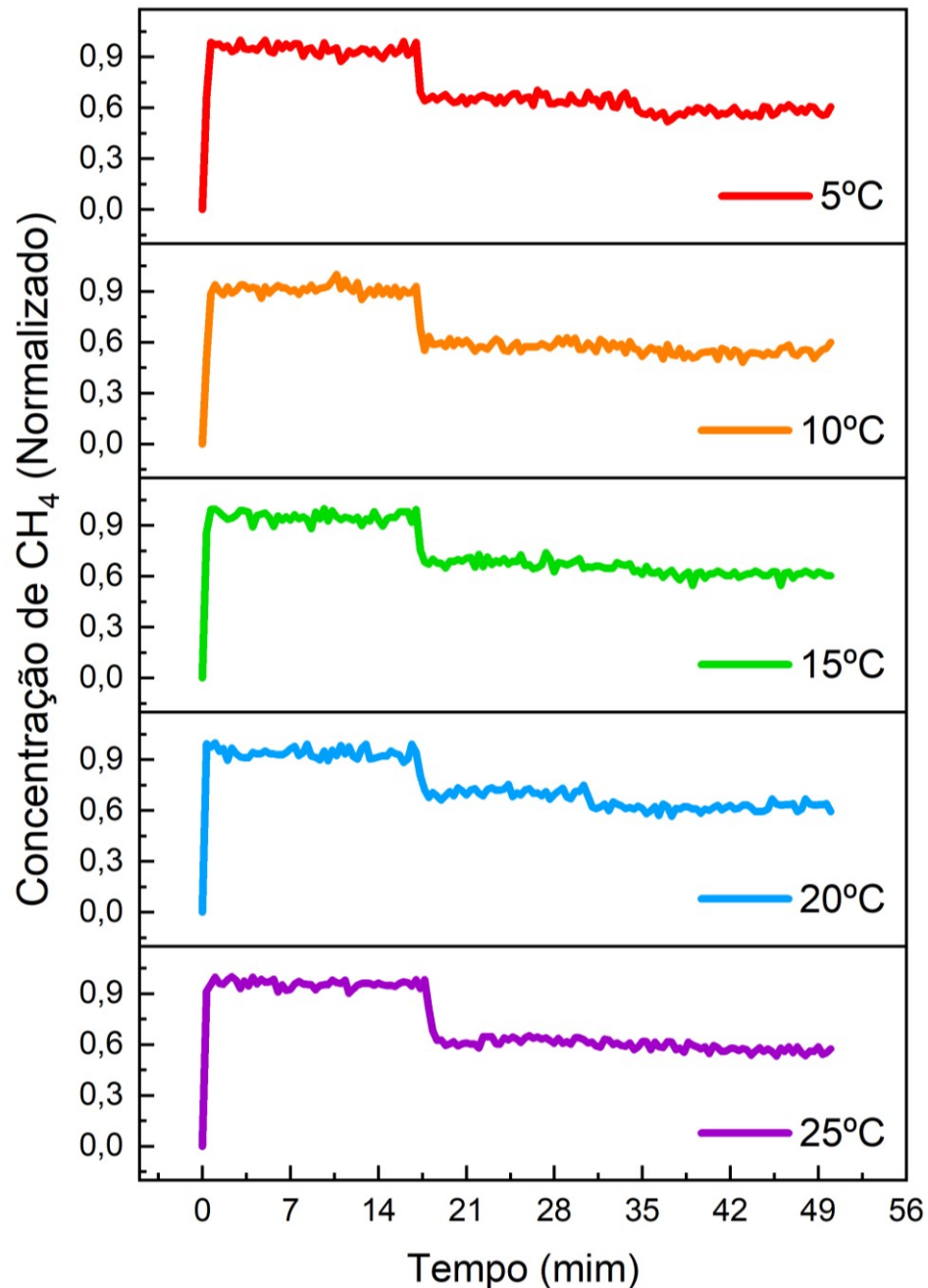
Visando solucionar os problemas dos sistemas: fluxo contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>, fluxo contínuo fechado para biogás e estacionário para O<sub>3</sub> e fluxo estacionário para biogás e O<sub>3</sub>, além de compreender melhor a influência dos parâmetros temperatura e pH do processo de absorção com O<sub>3</sub> para redução do H<sub>2</sub>S, foi desenvolvido o sistema contínuo para biogás e O<sub>3</sub>.

#### 5.4 SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO PARA BIOGÁS E O<sub>3</sub>

O sistema de fluxo contínuo para biogás e O<sub>3</sub> foi desenvolvido, visando analisar e mensurar o comportamento dos gases CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S que compõem o biogás, quando expostos ao O<sub>3</sub> em um frasco de absorção química em diferentes temperaturas e valores de pH, possibilitando uma compreensão mais aprofundada sobre a influência do O<sub>3</sub> na composição do biogás em diferentes condições.

A variação da concentração dos gases CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S quando expostos ao ar atmosférico (estágio da diluição), bem como ao O<sub>3</sub> (estágio do tratamento) ao longo do experimento em diferentes temperaturas, podem ser observados nas representações gráficas dos Gráficos 6, 7, 8 e 9 respectivamente.

**Gráfico 6- Representação gráfica da concentração normalizada de CH<sub>4</sub> ao longo do sistema de fluxo contínuo para biogás e O<sub>3</sub> em diferentes temperaturas**



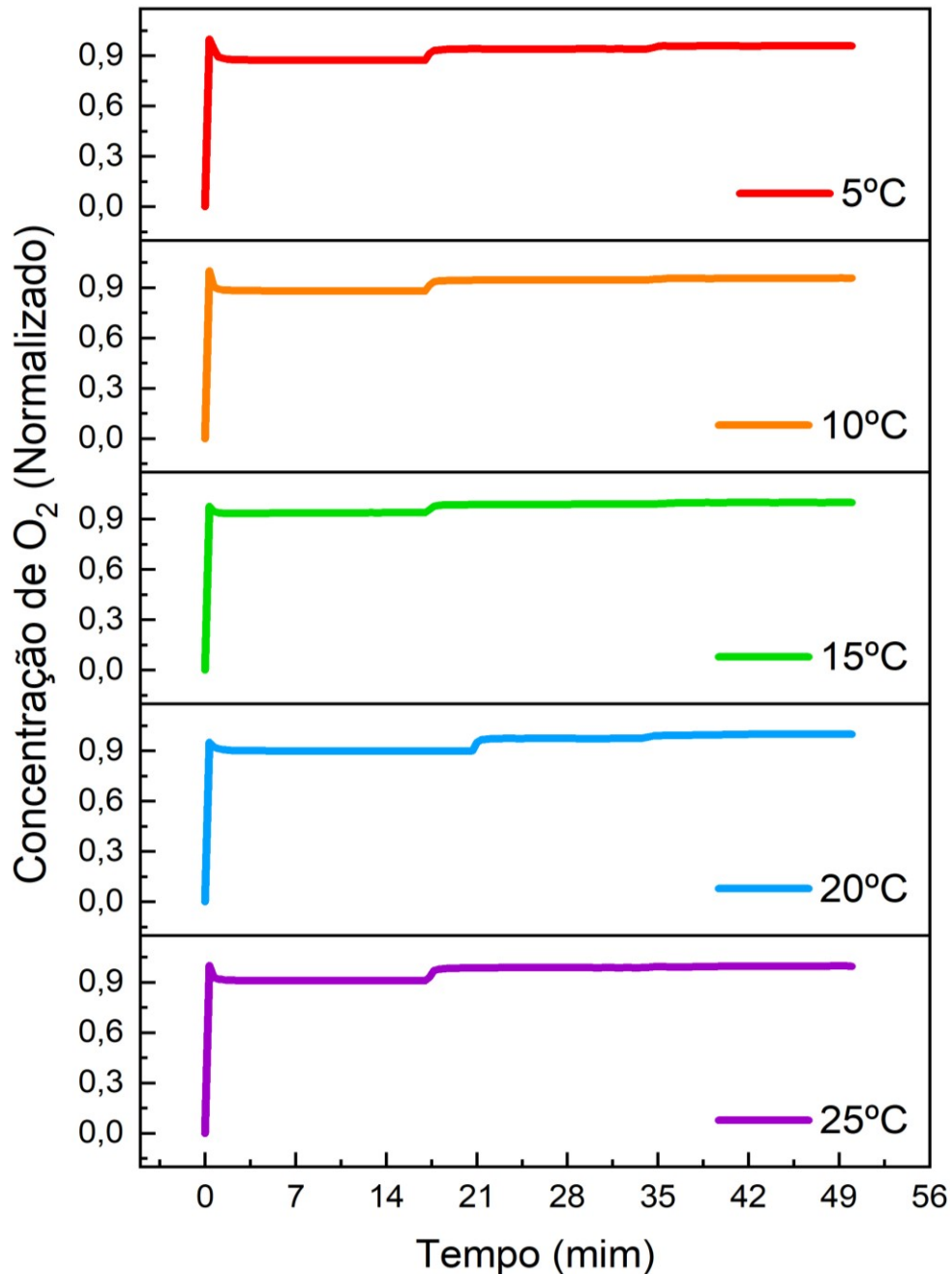
Legenda: Concentração normalizada pelo valor máximo de CH<sub>4</sub> de cada ensaio.

Fonte: Autoria própria (2023)

Ao analisar o Gráfico 6, é possível observar que a concentração de CH<sub>4</sub> apresenta uma redução no tempo de 15 minutos. A redução é atribuída à introdução de ar atmosférico no sistema, realizada com o objetivo de avaliar a diluição do sistema. Notavelmente, ao introduzir O<sub>3</sub> no tempo de 34 minutos, observa-se a ausência da variação significativa da concentração de CH<sub>4</sub> em todas as temperaturas. Esse resultado pode ser considerado positivo do ponto de vista da recuperação do CH<sub>4</sub>, para conversão posterior em energia térmica e elétrica.



**Gráfico 7- Representação gráfica da concentração normalizada de O<sub>2</sub> ao longo do sistema de fluxo contínuo para biogás e O<sub>3</sub> em diferentes temperaturas**

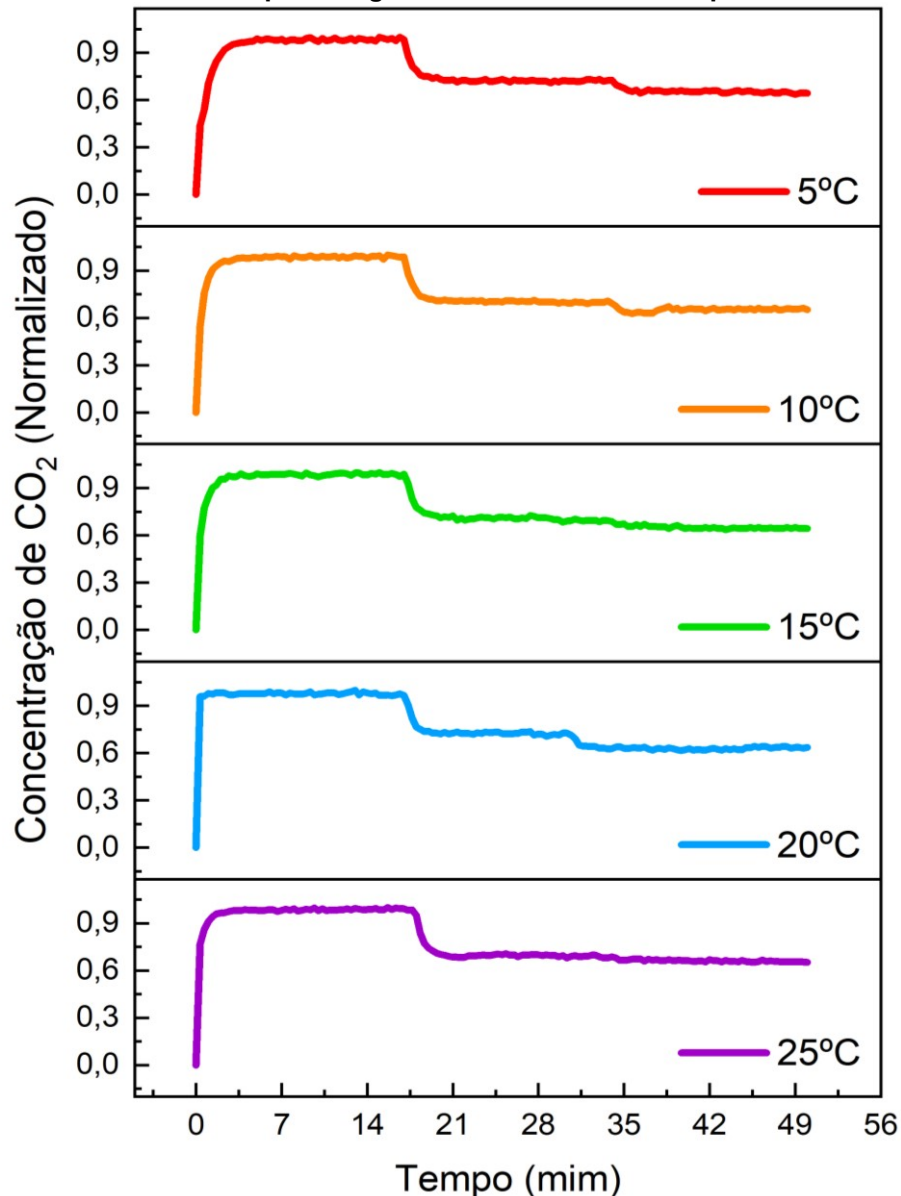


Legenda: Concentração normalizada pelo valor máximo de O<sub>2</sub> de cada ensaio.

Fonte: Autoria própria (2023)

Ao avaliar o Gráfico 7, observa-se um aumento na concentração de O<sub>2</sub> no tempo de 15 e 34 minutos. Esse fenômeno já era esperado, tendo em vista, que no tempo de 15 minutos, uma vazão de 0,5 L min<sup>-1</sup> é introduzido no sistema, e aos 34 minutos, o O<sub>3</sub> é adicionado. O O<sub>3</sub> apresenta maior solubilidade que o O<sub>2</sub>, resultando na dessorção do O<sub>2</sub> do meio líquido. Além disso, O O<sub>3</sub> pode ainda reagir com O<sub>2</sub>, e se dissociar em oxigênio diatômico (O<sub>2</sub>) e oxigênio monoatômico (O) (SILVA *et al.*, 2011; RAKNESS, 2011).

**Gráfico 8- Representação gráfica da concentração normalizada de CO<sub>2</sub> ao longo do sistema de fluxo contínuo para biogás e O<sub>3</sub> em diferentes temperaturas**

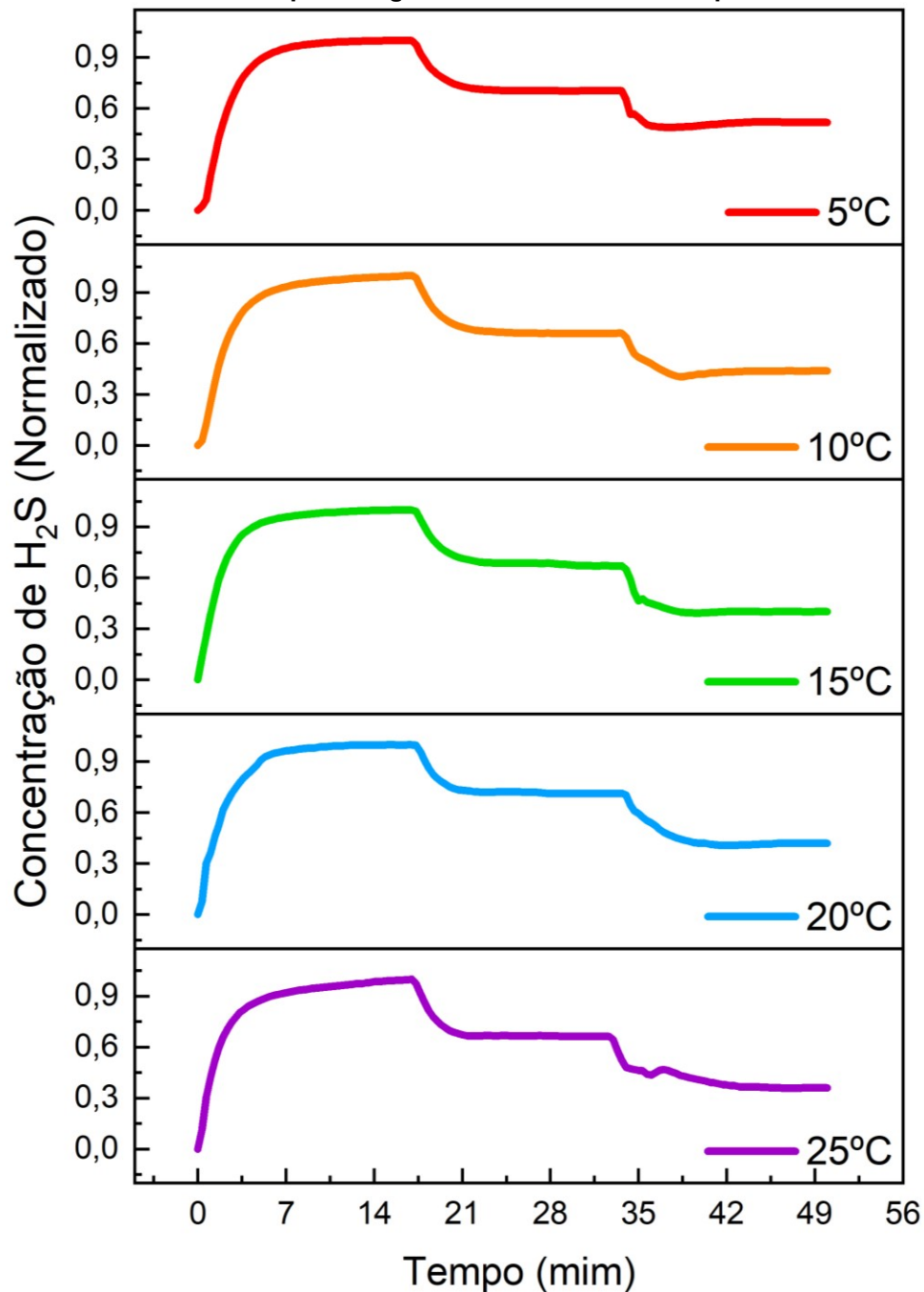


Legenda: Concentração normalizada pelo valor máximo de CO<sub>2</sub> de cada ensaio.

Fonte: Autoria própria (2023)

Ao analisar as curvas das temperaturas de 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C e 25 °C do Gráfico 8, é possível observar duas reduções na concentração de CO<sub>2</sub>. A primeira redução, acontece no tempo de 15 minutos, ocasionada pela diluição do sistema. Por sua vez, a segunda redução, acontece no tempo de 34 minutos, resultado da introdução de O<sub>3</sub> no sistema. A redução ocasionada pela adição de O<sub>3</sub> apresentou valores menores que 12%, indicando que, assim como no sistema de fluxo contínuo fechado para biogás e estacionário para O<sub>3</sub>, o O<sub>3</sub> promoveu uma baixa redução de CO<sub>2</sub>. Esse resultado pode ser interessante do ponto de vista de recuperação do CO<sub>2</sub> para processos industriais.

**Gráfico 9- Representação gráfica da concentração normalizada de H<sub>2</sub>S ao longo do sistema de fluxo contínuo para biogás e O<sub>3</sub> em diferentes temperaturas**



Legenda: Concentração normalizada pelo valor máximo de H<sub>2</sub>S de cada ensaio.

Fonte: Autoria própria (2023)

Ao analisar a concentração de H<sub>2</sub>S do sistema contínuo para biogás e O<sub>3</sub> (Gráfico 9), é possível observar uma diluição de aproximadamente 32% para todas as temperaturas, indicando que a temperatura não influenciou na diluição do sistema. Contudo, ao ser adicionado O<sub>3</sub> no sistema (terceiro estágio), a temperatura passou a influenciar na redução da concentração de H<sub>2</sub>S, alcançando reduções na ordem de 26%, 35%, 37%, 39% e 40% para as temperaturas de 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C e 25°C

respectivamente. Assim como no sistema contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>, as maiores reduções da concentração de H<sub>2</sub>S foram obtidas nas temperaturas de 25 °C e 20°C, o que pode ser atribuído a reação entre H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub> ser endotérmica.

Em sistemas de absorção, o pH do meio reacional pode influenciar a formação de espécies químicas, bem como a solubilidade e a reatividade do O<sub>3</sub> e dos gases que compõem o biogás. Segundo os autores Biñ (2006), Langlais, Reckhow e Brink (1991), Morris (1988) e Ouederni, Mora e Bes (1987) a solubilidade do O<sub>3</sub> apresenta uma relação, inversamente proporcional ao pH. Dessa forma, o sistema foi submetido aos valores de pH de 4, 7 e 10 a 20°C, afim, de avaliar a influência do pH ácido e alcalino na concentração dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, conforme os resultados da Tabela 9.

**Tabela 9- Concentração dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S submetido a pH ácido e alcalino a 20°C**

pH	CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S	
	Diluição (%)	Redução (%)	Diluição (%)	Redução (%)	Diluição (%)	Redução (%)
4,00 ± 0,02	34,45± 2,09	3,72 ± 2,50	24,73 ± 2,44	8,34 ± 0,39	27,80 ± 2,76	16,01± 0,54
7,00 ± 0,02	31,14± 5,25	8,08 ± 6,75	26,72 ± 0,35	10,47 ± 0,38	29,35 ± 2,18	39,00 ± 3,51
10,00 ± 0,02	27,20± 1,02	10,63 ± 2,05	27,32 ± 1,84	6,28 ± 1,13	34,06 ± 3,71	68,02± 8,05

**Fonte: Autoria própria (2023)**

Ao observar os resultados de redução de H<sub>2</sub>S em diferentes valores de pH da Tabela 9, é possível verificar uma significativa dependência da redução de H<sub>2</sub>S em função do valor de pH. Para os ensaios experimentais conduzido em solução de pH 4, houve uma redução de apenas 16%, significativamente menor que os 68% alcançados em pH 10. Esse fenômeno se deve ao fato de o H<sub>2</sub>S ser muito fracamente dissociado em pH ácido (pH ≤ 4), estando presente principalmente na forma de gás. Em pH neutro (pH = 7), o sulfeto está presente 50% em sua forma não dissociada (H<sub>2</sub>S) e 50% na forma dissociada (HS<sup>-</sup> e S<sup>2-</sup>) (RINTALA; PUHAKKA, 1994). O H<sub>2</sub>S se dissocia na água de acordo com as Equações 6 e 7 (GARRELS, ROBERT MINARD; CHRIST, 1965).



Em meio alcalino (pH ≥ 10), ocorre a dissociação completa do H<sub>2</sub>S<sub>aq</sub> em HS<sup>-</sup> e S<sup>2-</sup>, aumentando a reatividade com O<sub>3</sub>, promovendo desta forma uma maior redução

do H<sub>2</sub>S do sistema. Além disso, ainda pode-se observar na Tabela 9, que tanto em meio ácido como alcalino, o sistema apresentou baixa redução (< 11%) de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Ao realizar uma análise aprofundada dos sistemas de dessulfurização de fluxo contínuo aberto para H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub>, fluxo contínuo fechado para biogás e estacionário para O<sub>3</sub>, estacionário para biogás e O<sub>3</sub> bem como contínuo para biogás e O<sub>3</sub>, é evidente que diferentes abordagens são necessárias para otimizar a eficiência em cada caso. Notavelmente, o sistema estacionário demonstra uma notável capacidade de redução de H<sub>2</sub>S em temperaturas menores. Isso é atribuído à solubilidade do O<sub>3</sub> favorecida em menores temperaturas, resultando em maior dissolução de moléculas de O<sub>3</sub> no frasco de absorção, quando comparado ao sistema operando a temperaturas mais altas. No entanto, o sistema contínuo se beneficia de um suprimento contínuo de moléculas de O<sub>3</sub>, o que o torna mais eficaz em temperaturas mais elevadas, devido a reação entre o H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub> ser endotérmica. Esses resultados demonstram a complexidade das interações entre os gases e os sistemas, destacando a importância de selecionar a abordagem certa com base nas condições específicas de operação.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em conclusão, os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a interação entre o  $O_3$  e o  $H_2S$  em meio aquoso apresenta potencial para aplicação industrial no processo de dessulfurização do biogás. A eficácia de abordagens distintas, tanto de sistemas de fluxo estacionário como contínuo, mostrou-se dependente dos parâmetros temperatura, condições de operação e das reações químicas subjacentes. O sistema estacionário demonstrou eficácia superior na redução de  $H_2S$  em menores temperaturas, devido à maior solubilidade do  $O_3$ , enquanto os sistemas contínuos apresentaram maior eficiência em temperaturas mais altas, beneficiando-se da natureza endotérmica da reação. Além disso, nota-se que ambos os sistemas apresentaram baixa influência sobre a concentração de  $CH_4$  e  $CO_2$ , favorecendo a recuperação destes gases em aplicações industriais.

Como o processo de absorção com  $O_3$  não remove totalmente o  $H_2S$  do biogás, o processo pode ser acoplado a outros métodos como a microaeração. Porém, vale ressaltar que outras possibilidades podem ser investigadas, incluindo temperaturas mais elevadas, aumento da interação entre gases por meio de agitação mecânica, uso de ultrassom e adição de catalisadores.

Com base nas descobertas do presente trabalho, sugere-se para trabalhos futuros o desenvolvimento de novos sistemas de absorção  $O_3$  com a configuração experimental de duas colunas, operado em diferentes níveis de pressão. Essa abordagem visa diminuir o processo de diluição e otimizar a eficiência do processo de dessulfurização.

## REFERÊNCIAS

- ABDEEN, F. R. H. *et al.* A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 6, p. 693–702, 2016.
- AL SEADI *et al.* **Biogas handbook**. Denmark: University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs, 2008.
- ANP. Resolução ANP N° 906, de 18 de novembro de 2022. **Diário Oficial da União**, v. 221, n. 1, p. 1–7, 2022.
- ASTM. **Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography**, 2019.
- AZIZI, S. M. M. *et al.* A critical review of prospects and operational challenges of microaeration and iron dosing for in-situ biogas desulfurization. **Bioresource Technology Reports**, v. 20, n. September, p. 101265, 2022.
- BECKER, C. M. *et al.* Technologies for biogas desulfurization: An overview of recent studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, n. February, p. 112205, 2022.
- BLEY JR, C. **Biogás: A energia invisível**. 2 edição ed. São Paulo: CIBiogás, 2015.
- BOSEVSKI, I.; GOTVAJN, A. Z. Chemosphere the impact of single step ozonation of antibiotics-contaminated waste sludge to biogas production. **Chemosphere**, v. 271, 2021.
- CAMBOIM, L. F.; NASCIMENTO, F. A.; CALVACANTI, L. A. P. Construção de um protótipo gerador de ozônio de baixo custo. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 1, p. 171–187, 2019.
- CHAEMCHUEN, S. *et al.* Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO<sub>2</sub> adsorption to biogas green energy. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, 2013.
- CHOU, C. H. *et al.* Toxicological profile for hydrogen sulfide and carbonyl sulfide. **U.S. Department Of Health And Human Services Public**, 2016.
- COLLIER, Robert. *Riches Within Your Reach!*. Penguin, 2009.
- ENERGY, B. P. **Statistical review of world energy 2021**. London: BP Energy Outlook, 2021. v. 70
- EPE, E. DE P. E. Relatório síntese 2022: Ano base 2021. **BEN**, p. 1–67, 2022.
- FLAGAN, R. C. .; SEINFELD, J. H. Removal of gaseous pollutants from effluent streams. In: **Fundamentals of air pollution engineering**. [s.l.] Courier Corporation, 2012. p. 479–519.
- FONSECA, C. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Absorção do ozônio em água utilizando coluna de parede molhada com promotor de película. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, 2015.

GARRELS, ROBERT MINARD; CHRIST, C. L. **Solutions, minerals, and equilibria**. 2. ed. [s.l.] Harper & Row, 1965, 1965.

GARRIDO, I. *et al.* Degradation of four pesticides by ozonation under field conditions and assessment of its influence on soil microbial activity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, 2023.

GUERRERO, L. *et al.* Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes: A review. **Environmental Reviews**, v. 24, n. 1, p. 84–100, 2016.

HALES, J. M.; WILKES, J.; YORK, J. L. The rate of reaction between dilute hydrogen sulfide and ozone in air. **Atmospheric Environment**, v. 3, n. 1, p. 657–667, 1969.

HEIM, C.; GLAS, K. Ozone I: Characteristics/generation/possible applications. **Brewing Science**, v. 64, n. 1–2, p. 8–12, 2011.

HENRY, W. **Elements of experimental chemistry**. 6th editio ed. London: printed for J. Johnson and Co., 1810.

IEA, I. E. A. **Net zero by 2050: A roadmap for the global energy sector**. Paris: International Energy Agency, 2021.

IRENA. **Renewable capacity statistics 2023**. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2023.

JAWAID, M.; TAHIR, P. M.; SABA, N. **Lignocellulosic fibre and biomass-based composite materials: Processing, properties and applications**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2017.

JONA, F. Kinetics of vapor-solvent growth in the system ZnS:HCl. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 23, p. 1719–1728, 1962.

JUNG, H. *et al.* A review of technologies for in-situ sulfide control in anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, 2022.

KRAYZELOVA, L. *et al.* Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 297–302, 2014.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019.

LENNTECH. **Ozone decomposition**. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/library/ozone/decomposition/ozone-decomposition.htm>>.

LEONZIO, G. Upgrading of biogas to bio-methane with chemical absorption process: Simulation and environmental impact. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 364–375, 2016.

MAGALHÃES, E. A. *et al.* Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO<sub>2</sub> contido no biogás. **Acta Scientiarum Technology**, v. 26, n. 1, p. 11–19, 2004.



MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o meio ambiente. II **Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, 2005.

NETZ, P. A. ; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de físico-química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Porto Alegre: Editora Artmed, 2014.

NICOT, J. P.; DUNCAN, I. J. Review: Common attributes of hydraulically fractured oil and gas production and CO<sub>2</sub> geological sequestration. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 2, n. 5, p. 352–368, 2012.

NOCK, W. J. *et al.* Modeling the water scrubbing process and energy requirements for CO<sub>2</sub> capture to upgrade biogas to biomethane. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 32, p. 12783–12792, 2014.

OZONETECH. **Energy efficient H<sub>2</sub>S treatment and enhanced methane upgrade**. Disponível em: <[https://www.ozonetech.com/applications/air\\_treatment/digester\\_chamber\\_ozonation/](https://www.ozonetech.com/applications/air_treatment/digester_chamber_ozonation/)>. Acesso em: 24 jun. 2022.

PRICE, E.; CHEREMISINOFF, P. N. **Biogas: Production and utilization**. [s.l.] Ann Arbor, 1981.

RAKNESS, K. L. **Ozone in drinking water treatment: Process design, operation and optimization**. United States of America: American Water Works Association, 2011.

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. Upgrading landfill gas using a high pressure water absorption process. **Fuel**, v. 115, p. 539–543, 2014.

REVELLO, J. H. P. **Transferência de massa em colunas de absorção: Uma abordagem numérica e experimental**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

RINTALA, J. A.; PUHAKKA, J. A. Anaerobic treatment in pulp- and paper-mill waste management: A review. **Bioresource Technology**, v. 47, n. 1, p. 1–18, 1994.

SILVA, R. C. B. DA. **Físico-Química I**. Fortaleza: UECE, 2019.

SILVA, S. B. *et al.* Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, n. 2, p. 659–682, 2011.

SOULT ALLISON. Chemistry for allied health. In: **University of kentucky chem 103 chemistry for allied health**. United States of America: LibreTexts, 2020. p. 169–171.

VOHRA, K. *et al.* Global mortality from outdoor fine particle pollution generated by fossil fuel combustion: Results from GEOS-Chem. **Environmental Research**, v. 195, n. January, p. 110754, 2021.

YUAN, T. *et al.* A review on biogas upgrading in anaerobic digestion systems treating organic solids and wastewaters via biogas recirculation. **Bioresource Technology**, v. 344, 2022.

ZHOU, Q. *et al.* The control of H<sub>2</sub>S in biogas using iron ores as in situ desulfurizers

during anaerobic digestion process. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n. 18, p. 8179–8189, 2016.