

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Lucas Silvestre Guedes de Oliveira
Mariana Araújo Jorge



PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA LIMPEZA E
PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

RIO DE JANEIRO

2024

Lucas Silvestre Guedes de Oliveira
Mariana Araújo Jorge

PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA LIMPEZA E PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

Monografia apresentada à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Marcelo Mendes Viana

Rio de Janeiro

2024

CIP - Catalogação na Publicação

G48p Guedes de Oliveira, Lucas Silvestre
Processos industriais para limpeza e purificação
de biogás / Lucas Silvestre Guedes de Oliveira. --
Rio de Janeiro, 2024.
67 f.

Orientador: Marcelo Mendes Viana.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2024.

1. Purificação de biometano. 2. Biogás. 3.
Energia Renovável. I. Mendes Viana, Marcelo,
orient. II. Título.

Lucas Silvestre Guedes de Oliveira

Mariana Araújo Jorge

PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA LIMPEZA E PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro(a) Químico.

Aprovado em 19 de julho de 2024.

Marcelo Mendes Viana, D. Sc., UFRJ

Armando Lucas Cherem da Cunha, D. Sc., UFRJ

Ronei de Almeida, D. Sc., UERJ

Rio de Janeiro
2024

Esta monografia é dedicada ao Deus Eterno pela sua ajuda, direção e provisão. Assim diz a Palavra de Deus: "..., porque sem mim nada podereis fazer" (João 15:5).

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus por ter me direcionado nesta jornada e por ter me dado forças e sabedoria para chegar até aqui.

Aos meus pais, Antônio e Maria, que sempre me incentivaram, investiram na minha educação e fizeram questão de que eu tivesse mais oportunidades do que eles. Hoje, colho os frutos desse esforço.

Agradeço especialmente ao meu marido Jonatan pelo apoio inabalável mesmo nos momentos mais difíceis, por sempre acreditar em mim e estar ao meu lado. Aproveito para agradecer ao fruto desse amor, Eloá, que mesmo tão pequena, foi meu combustível nesta reta final.

Agradeço ao meu orientador, Marcelo Mendes Viana, por toda a paciência, compreensão, auxílio, pelos insights preciosos e pela dedicação ao orientar esta monografia.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro e aos professores da Escola de Química que proporcionaram um ensino de qualidade e contribuíram de forma inigualável para minha formação acadêmica e profissional.

Agradeço aos meus amigos e colegas de curso pelas trocas de conhecimentos e ideias, e por tornarem esta caminhada mais leve e alegre, especialmente ao Lucas Silvestre pelo companheirismo e comprometimento na escrita dessa monografia.

Gratidão a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação.

“A eternidade o transforma enfim naquilo que ele era.”

(Stéphane Mallarmé)

RESUMO

OLIVEIRA, Lucas Silvestre Guedes de; JORGE, Mariana Araújo. **Processos industriais para limpeza e purificação de biogás**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A demanda por tecnologias de limpeza e purificação de biogás têm aumentado pela busca de fontes energéticas sustentáveis e sem emissão de gases de efeito estufa (GEE). Neste trabalho, foram abordadas as duas principais fontes de biogás, as especificações legais para a produção de biometano e suas características. Além disso, houve uma discussão sobre os métodos de produção de biogás (descrição dos biodigestores e seus tipos e descrição do aterro sanitário), seus principais microcontaminantes, bem como as tecnologias utilizadas para a remoção desses compostos, denominadas tecnologias de limpeza. Com relação às tecnologias para o aumento do poder calorífico do biogás, denominadas tecnologias de purificação, foram abordadas as três principais tecnologias: absorção (com foco na tecnologia *Water Scrubber*), adsorção e permeação em membranas, contemplando uma revisão bibliográfica da teoria que embasa cada tecnologia, bem como um descritivo de processo, além da integração com processos de limpeza. Por fim, foi realizada uma comparação entre as tecnologias com relação à pureza final de produto, recuperação de metano CH_4 e custos operacionais. Concluiu-se que a purificação de biogás a biometano tem um grande potencial de substituir a matriz energética para uma fonte de energia limpa e renovável. A tecnologia de purificação VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*) possui mais vantagens comparativas quando aplicada a biogás com alto teor de nitrogênio e oxigênio.

Palavras-chave: biogás; biometano; purificação; energia renovável; resíduos.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Lucas Silvestre Guedes de; JORGE, Mariana Araújo. **Processos industriais para Limpeza e Purificação de Biogás**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The demand for biogas cleaning and purification technologies has increased due to the search for sustainable energy sources. In this work, the two main sources of biogas, the legal specifications to produce biomethane and their characteristics are addressed. Furthermore, there was a discussion on biogas production methods (description of biodigesters and their types and description of the landfill), its main microcontaminants, as well as the technologies used to remove these compounds, referred to as cleaning technologies. Regarding technologies for increasing the calorific value of biogas, indicated purification technologies, the three main technologies were addressed: absorption (focusing on Water Scrubber technology), adsorption and permeation in membranes, including a bibliographical review of the theory that underpins each technology, as well as a process description, in addition to integration with cleaning processes. Finally, a comparison of technologies was held regarding the final purity of the product, CH₄ recovery and operational costs. The purification of biogas to biomethane has great potential to replace the energy matrix with a clean and renewable energy source. VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*) technology has more comparative advantages when applied to biogas with high nitrogen and oxygen content.

Keywords: biogas; biomethane; upgrading; renewable energy; residue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Participação dos setores nas emissões de gases do efeito estufa no Brasil.	20
Figura 2 – Infraestrutura existente de gasodutos.	22
Figura 3 – Etapas da digestão anaeróbia.	23
Figura 4 – Esquema das principais partes de um Aterro Sanitário.	24
Figura 5 – Fases na produção de biogás de aterro sanitário.	25
Figura 6 – Biodigestor modelo indiano.	26
Figura 7 – Biodigestor modelo chinês.	27
Figura 8 – Biodigestor modelo canadense.	28
Figura 9 – Biodigestor modelo (CSTR, do inglês, <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>)	29
Figura 10 – Reator modelo UASB.	29
Figura 11 – Corrosão provocada por H ₂ S em equipamentos de processo.	32
Figura 12 – Esquema típico abatimento biológico de H ₂ S	34
Figura 13 – Exemplo Típico de sistema <i>Lead Lag</i> .	36
Figura 14 – Exemplo de moléculas de siloxanos (linear e cíclico)	38
Figura 15 – Incrustação de Siloxanos	39
Figura 16 – Esquema típico para desumidificação do biogás por condensação.	41
Figura 17 – Esquema típico de ajuste de umidade relativa do biogás por reaquecimento.	42
.....	
Figura 18 – Esquema típico de secagem por adsorção.	43
Figura 19 – Necessidade de tratamento do biogás conforme seu uso final.	44
Figura 20 – Recheio aleatório tipicamente utilizado em colunas de absorção.	47
Figura 21 – Crescimento microbiológico no recheio da coluna.	48
Figura 22 – Fluxograma Típico de Processo <i>Water Scrubbing</i> .	49
Figura 24 – Mecanismo de sorção-difusão.	50
Figura 26 – Polímero de fibra oca a base de poli-imida.	52
Figura 27 – Arranjo típico de membranas para alta pureza e recuperação de CH ₄ .	52
Figura 28 – Fluxograma típico para processo de purificação de biogás por membranas.	54
.....	
Figura 30 – Isotermas de adsorção de dois adsorventes distintos.	56
Figura 31 – Etapas de um processo VPSA	57
Figura 32 – Saturação do leito adsorvente e ciclo da VPSA.	58
Figura 33 – Fluxograma típico para processo de purificação de biogás por VPSA.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica do biogás por sua fonte geradora.	21
Tabela 2 – Especificação do biometano segundo a RANP 886/2022.	31
Tabela 3 – COV típicos encontrados em biogás de Aterro Sanitário.	37
Tabela 4 – Composição típica de siloxanos em biogás de Aterro Sanitário e ETE.....	39
Tabela 5 – Vazões típicas de água para purificar 1000 Nm ³ /h de biogás.....	45
Tabela 6 – Permeabilidade e seletividade de materiais poliméricos	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COV	Compostos Orgânicos Voláteis
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
TSA	<i>Temperature Swing Adsorption</i>
VPSA	<i>Vacuum Pressure Swing Adsorption</i>
MMM	Materiais de Matriz Mista
UPGN	Unidades de processamento de gás natural
GEE	Gases de Efeito Estufa

LISTA DE SÍMBOLOS

I_W	Índice de Wobbe (kJ/m ³)
PCS	Poder Calorífico Superior (kJ/m ³)
G_S	Densidade Relativa (-)
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de carbono
N_2	Nitrogênio
O_2	Oxigênio
H_2O	Água
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
H_2	Hidrogênio
SO_2	Dióxido de enxofre
S	Enxofre elementar
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
$NaOH$	Hidróxido de sódio
N_2O	Óxido nitroso
$Fe(OH)_3$	Hidróxido de ferro (III)
Fe_2S_3	Sulfeto de ferro (III)
Fe_2O_3	Óxido de ferro (III)
ZnO	Óxido de zinco
ZnS	Sulfeto de zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	15
1.2 OBJETIVOS	16
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	16
2 TEORIA E REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 EFEITO ESTUFA NATURAL E EXACERBADO	17
2.2 DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂) X METANO (CH ₄)	18
2.3 BRASIL NO CONTEXTO DE EMISSÕES	19
2.4 BIOGÁS	20
2.4.1 Biogás de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) – Aterro Sanitário.....	23
2.4.2 Biogás oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais.	26
2.5 BIOMETANO	30
3 DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA A LIMPEZA (CLEANING) DO BIOGÁS.....	32
3.1 SULFETO DE HIDROGÊNIO (H ₂ S)	32
3.1.1 Tecnologias para abatimento de sulfeto de hidrogênio (H₂S)	33
3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)	36
3.3 SILOXANOS	38
3.3.1 Tecnologias para abatimento de compostos orgânicos voláteis (COV) e siloxanos.	40
3.4 UMIDADE	40
4 DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA A PURIFICAÇÃO (UPGRADING) DO BIOGÁS	44
4.1 ABSORÇÃO	44
4.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS.....	50
4.3 ADSORÇÃO	55
4.4 REMOÇÃO DE N ₂ E O ₂	60
5 COMPARAÇÃO ENTRE AS TECNOLOGIAS.....	61
5.1 CAPACIDADE DE PURIFICAÇÃO	61
5.2 CUSTOS OPERACIONAIS	61
5.3 PERDAS DE METANO	62
6 CONCLUSÕES.....	63
7 REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Duas questões são centrais no debate contemporâneo sobre fontes de energia: seu caráter renovável e a emissão de gases de efeito estufa (GEE). Dessa forma, a humanidade necessita de fontes de energia renováveis para substituir as fontes de matriz fóssil.

A queima desses combustíveis libera dióxido de carbono (CO_2) para atmosfera, contribuindo para o aumento do efeito estufa. O principal acordo internacional relacionado à redução de emissões de gases de efeito estufa é o Acordo de Paris, adotado em 2015, cujo objetivo central é limitar o aumento da temperatura média global em menos de 2°C acima dos níveis pré-industriais e buscar esforços para limitar o aumento a $1,5^\circ\text{C}$. (BRASIL, 2016).

Para alcançar esses objetivos, os países signatários do Acordo de Paris devem estabelecer e cumprir metas nacionais de redução de emissões, conhecidas como Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDCs). As NDCs são revisadas e atualizadas a cada cinco anos, visando aprimorar as ambições e esforços de cada país. Além disso, várias outras metas e iniciativas têm sido estabelecidas para impulsionar a redução global de gases de efeito estufa. Por exemplo, o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) lançou a Iniciativa de Neutralidade de Carbono até 2050, incentivando os países a alcançar emissões líquidas zero até meados do século (BRASIL, 2016).

Outra questão ambiental relevante é a emissão de gás metano (CH_4) gerado na decomposição anaeróbia de parte dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e agrossilvopastoris, como dejetos bovinos e suínos. O CH_4 é cerca de 28 a 34 vezes superior ao CO_2 em contribuição ao aquecimento global (UNECE, 2020). Desta forma, quando lançado diretamente para a atmosfera, o CH_4 causa um grande impacto ambiental. Por isso é importante que CH_4 seja convertido em CO_2 antes da sua emissão para atmosfera (PECORA, 2006).

Um dos destinos possíveis para evitar a emissão de metano (CH_4) para atmosfera é o aproveitamento energético do biogás por meio da queima em motogeradores, ou da produção de biometano (COELHO *et al.*, 2018).

O biometano é o gás combustível produzido a partir do biogás, sendo equivalente ao gás natural. Como é feito a partir de resíduos orgânicos, não há emissão líquida de carbono para atmosfera a partir desse combustível, de modo que o biometano é considerado uma fonte de energia renovável e não emissora de GEE. Por outro lado, o gás natural é uma fonte fóssil que será esgotada nos próximos anos, a qual compactua com o aumento das emissões de gases de efeito estufa quando queimado. (ABIOGAS, 2015)

1.2 OBJETIVOS

Há poucos trabalhos que analisam e contextualizam os processos de limpeza (*cleaning*) e purificação (*upgrading*) de biogás, comparando as diversas rotas tecnológicas. Em face disso, esta monografia se propõe a descrever detalhadamente esses dois processos, apontando vantagens e desvantagens, sendo um possível ponto de partida para embasar estratégias para otimizar a produção de biometano, ajudando a torná-lo uma alternativa viável na substituição dos combustíveis fósseis.

Objetivo geral: descrever o estado da arte das principais tecnologias utilizadas comercialmente para limpeza e purificação de biogás

Objetivo específico: elencar as vantagens e limitações das tecnologias de limpeza e purificação do biogás

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está estruturado em seis capítulos principais, além de um capítulo de Referências Bibliográficas:

Capítulo 1: Introdução abordada neste capítulo

Capítulo 2: Teoria e revisão bibliográfica, onde são abordados, os conceitos de efeito estufa (natural e exacerbado), aquecimento global, mudanças climáticas e as definições de biogás e seus componentes, bem como a especificação e definição de biometano dada pela legislação brasileira

Capítulo 3: Definição e descrição dos principais contaminantes presentes no biogás, bem como as principais tecnologias para a sua limpeza (*cleaning*).

Capítulo 4: Descrição das principais tecnologias para a purificação (*upgrading*) do biogás a biometano.

Capítulo 5: Comparação entre as rotas tecnológicas *Water Scrubber*, VPSA e Membranas.

Capítulo 6: Conclusão.

2 TEORIA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 EFEITO ESTUFA NATURAL E EXACERBADO

O efeito estufa é um fenômeno natural do planeta Terra, que regula a temperatura ideal para que haja vida no planeta. Ele ocorre porque a atmosfera terrestre possui gases que absorvem radiação do infravermelho como vapor d'água, CO₂, CH₄ e N₂O, os quais são capazes de reter a energia solar.

Quando a radiação solar incide sobre a Terra, após passar pela atmosfera ela chega na superfície, que reflete parte da energia e absorve o restante. Essa energia refletida é absorvida pelos gases de efeito estufa, nuvens e aerossóis existentes na atmosfera. Esse processo é fundamental para o surgimento e continuidade da vida, pois caso o efeito não ocorresse, a Terra teria temperatura média de -18°C, que é o esperado pelo equilíbrio térmico da irradiação do Sol e a perda radiativa para o espaço, ao invés dos 15°C que é a temperatura média global na superfície aproximadamente (LINDEN, 2005).

O CO₂ sempre esteve em constante troca entre a atmosfera, os oceanos e a superfície terrestre, sendo produzido e absorvido por diversos microrganismos, plantas e animais. As emissões e a remoção natural de CO₂ por esses processos costumam se equilibrar na ausência de intervenções humanas. Desde o início da Revolução Industrial por volta de 1800, as atividades econômicas, como por exemplo a queima de combustíveis fósseis e o aumento da criação de gado têm desempenhado um papel significativo na mudança climática, introduzindo mais CO₂, CH₄, e outros gases de efeito estufa à atmosfera, agravando a magnitude desse efeito natural, causando assim o efeito estufa exacerbado, ou antropogênico.

O aquecimento global, fenômeno que se caracteriza pela elevação das temperaturas em escala global, e o efeito estufa estão intimamente ligados e desempenham um papel crucial na configuração do clima terrestre. Enquanto o efeito estufa é um fenômeno natural que regula a temperatura do planeta, as atividades humanas intensificaram esse processo (efeito estufa exacerbado), resultando no aquecimento global e seus impactos associados, que incluem eventos climáticos mais frequentes e severos, derretimento de calotas polares e geleiras, maior frequência de incêndios, aumento do nível do mar e interrupções nos ecossistemas e na biodiversidade, dentre outros.

A *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) define as mudanças climáticas como aquelas atribuídas direta ou indiretamente à atividade humana e que ocorre além do esperado de uma variabilidade natural, ou seja, mudança climática não se trata apenas de mudança de temperatura, mas inclui também salinidade do oceano, eventos extremos

como secas, ondas de calor, intensidade de incêndios, quantidade de precipitação, perdas na produção agrícola, gerando dificuldade no acesso a alimentos, entre outras. Logo, os impactos para a sociedade e ecossistemas são sentidos em diversas áreas como economia, clima, saúde e biodiversidade.

2.2 DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) X METANO (CH₄)

Metano (CH₄) é um gás incolor, inodoro e altamente inflamável, é o segundo maior contribuinte para o aquecimento global, ficando atrás somente do CO₂. O relatório de novembro de 2023 do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), diz que as emissões de metano são responsáveis por cerca de 30% do aquecimento global desde a era pré-industrial, contudo, quando comparado ao CO₂, o CH₄ tem uma vida atmosférica mais curta, em torno de uma década, enquanto o CO₂ pode permanecer por séculos.

Apesar disso, o CH₄ é mais eficiente na captura de radiação infravermelha do que o CO₂, sendo 28 a 34 vezes mais potente na captura de calor na atmosfera, tendo como base os últimos 100 anos. Quando medido durante o período dos últimos 20 anos, essa proporção cresce para 84 a 86 vezes (UNECE, 2020), devido principalmente as atividades antropogênicas. Portanto, embora o CH₄ seja mais potente em termos de aquecimento global de curto prazo, as emissões contínuas de CO₂ têm um impacto cumulativo maior ao longo do tempo devido à sua persistência na atmosfera, concentração relativa aos outros gases e taxa de crescimento de emissão.

As emissões de CH₄ podem ser reduzidas realizando a combustão deste a CO₂ em ambientes controlados, como em um *Flare*, em uma reação 1:1 mol de CH₄ e CO₂. Dessa forma, apesar da geração de CO₂, o impacto é diminuído de 28-34 vezes. Pesquisas identificaram que a elevação dos níveis de CO₂ na atmosfera é equivalente à magnitude do aumento da temperatura global (CHEN; SUZUKI; LACKNER, 2017).

Segundo o relatório da Agência Internacional de Energia (AIE), a indústria dos combustíveis fósseis não está conseguindo minimizar as emissões de CH₄. Em 2022, a indústria global de energia lançou aproximadamente 135 milhões de toneladas de metano na atmosfera, superando os níveis de 2020 e 2021 e chegando próximo à quantidade recorde liberada em 2019. Cerca de 60% das emissões globais de CH₄ são causadas por atividades humanas, predominantemente na agricultura, gestão de resíduos e produção de combustíveis fósseis. Atualmente, sua concentração na atmosfera está aumentando a uma taxa de cerca de 1% ao ano, conforme relatado pela Agência Espacial Europeia.

A formação geológica do petróleo pode resultar na formação de grandes reservatórios de CH₄, que são liberados durante as atividades de perfuração e extração. Além disso, a produção, refino, transporte e armazenamento de petróleo são responsáveis por emissões de CH₄, assim como a combustão incompleta de combustíveis fósseis. Devido à natureza não completamente eficiente dos processos de combustão, todas essas atividades que envolvem o uso de combustíveis fósseis para gerar eletricidade, calor ou propulsão de veículos contribuem significativamente para as emissões de CH₄.

De acordo com as pesquisas realizadas pela Global Carbon Project, as emissões globais de CO₂ aumentaram 1,1% em 2022, sendo o uso de combustíveis fósseis o maior responsável (dois terços das emissões) estima o PNUMA. Os Estados Unidos e a China juntos foram responsáveis por 41% das emissões de gases com efeito de estufa em 2021.

De 1850 a 2021, estima-se que os Estados Unidos – com apenas 4% da população mundial – foram responsáveis por 19% do aquecimento global, sendo o maior emissor per capita do mundo de CO₂, com 16,6 t/habitante em 2018, sendo a nação com maior responsabilidade quanto aos possíveis impactos que as mudanças climáticas poderão causar no mundo, seguidos pela China (12%) e pela União Europeia (10%).

A União Europeia, os Estados Unidos e seus parceiros lançaram o Compromisso Global de Metano com o objetivo de promover a redução imediata das emissões desse gás. Mais de 100 países, que representam 70% da economia global, já se uniram a esse compromisso e se comprometeram a diminuir as emissões globais de CH₄ em pelo menos 30% até 2030, em relação aos níveis de 2020.

Para alcançar a meta de limitar o aquecimento global a 1,5°C, é crucial reduzir as emissões de metano em 40-45% até 2030. Essa redução significativa poderia evitar aproximadamente 0,3°C de aumento da temperatura até 2045, fortalecendo assim os esforços contínuos de mitigação das mudanças climáticas no longo prazo.

2.3 BRASIL NO CONTEXTO DE EMISSÕES

Segundo os dados do relatório “Sistema de Estimativa de Emissões de Gases do Efeito Estufa do Observatório do Clima”, o SEEG, o Brasil registrou queda de 8% nas emissões de gases estufa em 2022, atingindo a terceira maior marca desde 2005, ficando atrás somente de 2019 e 2021. Isso se deve principalmente a uma redução na taxa de desmatamento da Amazônia e ao grande volume de chuvas, que diminuíram a necessidade do acionamento de termelétricas fósseis.

De acordo com o SEEG, o Brasil emitiu 9,4 bilhões de toneladas brutas de gases do efeito estufa entre 2019 e 2022 e é o sexto maior poluidor climático global (3%), ficando atrás da China, EUA, Índia, Rússia e Indonésia. Também em 2022, houve um aumento recorde de 3% nas emissões geradas pelo setor de agropecuária, como é possível ver na Figura 1.

Figura 1 – Participação dos setores nas emissões de gases do efeito estufa no Brasil.



Fonte: SEEG/Observatório do Clima, 2023.

A devastação dos biomas brasileiros correspondeu a 1,12 bilhões de toneladas de gás carbônico emitidas, ou seja, 48% do total registrado, contra 52% em 2021, essa queda se dá devido à redução de 11% do desmatamento na Amazônia. No entanto, para cumprir a meta estabelecida no Acordo de Paris, as taxas de emissão geradas do desmatamento na Amazônia precisam diminuir em 49% até 2025, isso significa reduzir o desmatamento nessa região em 33%. Tratando-se das emissões geradas por resíduos, praticamente não houve redução das emissões de 2021 para 2022, ou seja, foram emitidos cerca de 92 milhões de toneladas de gás carbônico.

2.4 BIOGÁS

Biogás é o gás bruto obtido da decomposição biológica de resíduos orgânicos, sendo composto principalmente de CH_4 e CO_2 , obtidos diretamente da decomposição microbiológica. Pode possuir, também, N_2 e O_2 oriundos do ar atmosférico, bem como água, visto que os microrganismos necessitam desse composto para realizar suas atividades metabólicas. (ANP, 2022).

O biogás comumente possui outros componentes presentes em baixas concentrações, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), amônia (NH_3), compostos orgânicos voláteis (COV) e siloxanos.

Pode ser produzido a partir de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto (ETE), ou a partir de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais. A principal diferença entre esses dois tipos de biogás é que o primeiro possui COV e siloxanos em sua

composição, conforme será explicado nos itens 3.2 e 3.3, e o segundo comumente possui teores mais elevados H_2S e NH_3 em sua composição (ANP, 2022).

Na Tabela 1, é identificada a composição típica desses dois tipos de biogás. Geralmente, o biogás de fonte agrossilvopastoril é produzido em um biodigestor, não sendo esperado a presença de N_2 e O_2 oriundos do ar atmosférico em sua composição.

Tabela 1 – Composição típica do biogás por sua fonte geradora.

Componente	Biogás de Aterro e ETE	Biogás de fonte agrossilvopastoril	Unidade
Metano (CH_4)	40 a 60%	50 a 70%	% (mol)
Dióxido de Carbono (CO_2)	30% a 50%	30 a 50%	% (mol)
Nitrogênio (N_2)	0,5% a 15%	0% a 1%	% (mol)
Oxigênio (O_2)	0% a 3%	0% a 0,2%	% (mol)
Água (H_2O)	Saturado (@T,P)	Saturado (@T,P)	% (mol)
Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)	50 a 600	700 a 7200	ppmv
Compostos Orgânicos Voláteis (COV)	10 a 500	0	ppmv
Siloxanos	5 a 30	0	ppmv

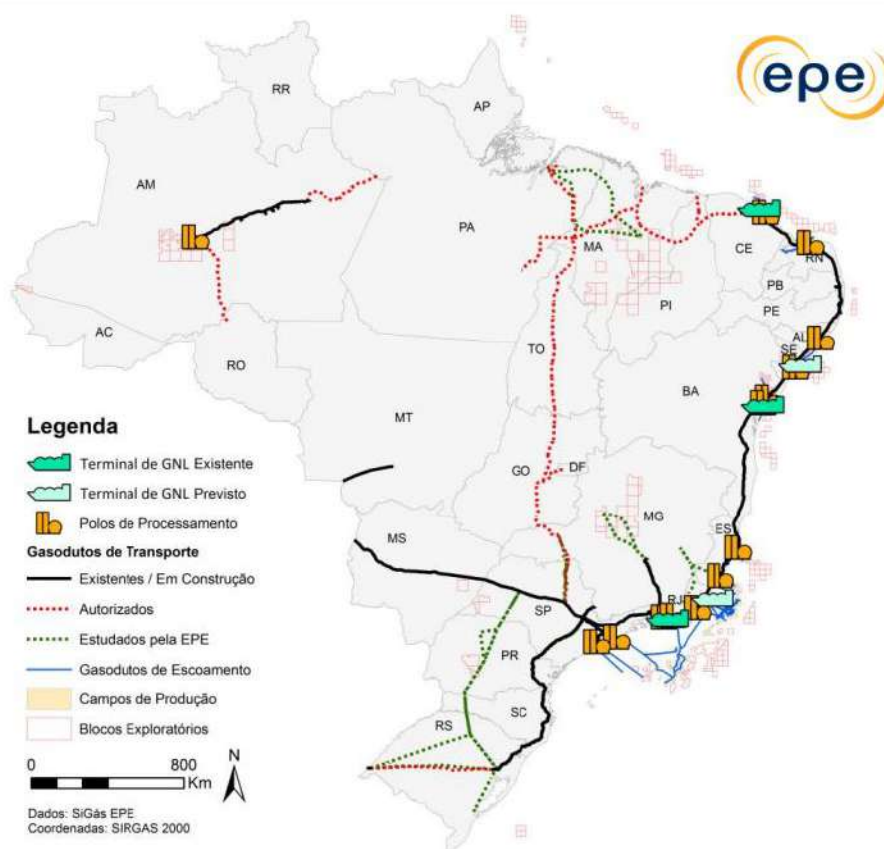
Fonte: COELHO et al., 2018

No caso de biogás de aterros sanitários e ETE, é esperado que haja maiores concentrações de N_2 e O_2 , além de ser esperada perda de CH_4 para o ambiente (denominado metano fugitivo). Além disso, o H_2S formado acaba reagindo com o O_2 presente no meio, sendo esperado que sua concentração seja menor em comparação com o biogás de fonte agrossilvopastoril (COELHO *et al.*, 2018).

Define-se metano fugitivo como a molécula de CH_4 que não é succionada pelo sistema de captação do aterro sanitário. Um estudo realizado no aterro sanitário de Caieiras estimou uma emissão fugitiva de 31,4% do total emitido de gás metano no aterro sanitário, ou seja, a eficiência de captação ficou em torno de 68,6%. No geral, estima-se que em média, aproximadamente 30% a 40% do metano gerado nos aterros pode escapar para a atmosfera antes que seja coletado e queimado (CANDIANI, G.; e VIANA, E. 2017).

Estrategicamente, o biogás como fonte de energia apresenta a excelente vantagem de não competir com a produção alimentar, ao contrário de outras fontes renováveis, como o álcool da cana-de-açúcar e o biodiesel. Além disso, é um insumo energético que possui pegada de carbono negativa em seu ciclo, apresentando-se como uma excelente alternativa de energia sustentável, além de poder ser consumido no próprio local de produção, não necessitando de redes de transporte ou distribuição, fator importante para as regiões do interior do Brasil que ficam distantes da rede de gasodutos (Figura 2).

Figura 2 – Infraestrutura existe de gasodutos.



Fonte: EPE, 2019.

É válido ressaltar que o CH_4 formado no biogás é produto de uma digestão (decomposição) anaeróbia, sendo sua produção prejudicada em meios que possuem O_2 elevado e que, portanto, favorecem as reações aeróbias. A digestão anaeróbia (biodigestão) ocorre em quatro etapas:

1. Hidrólise: etapa na qual ocorre a decomposição de compostos orgânicos complexos, como carboidratos, proteínas, lipídios, em substâncias mais simples, como aminoácidos, açúcares e ácidos graxos, por enzimas liberadas por bactérias hidrolíticas;

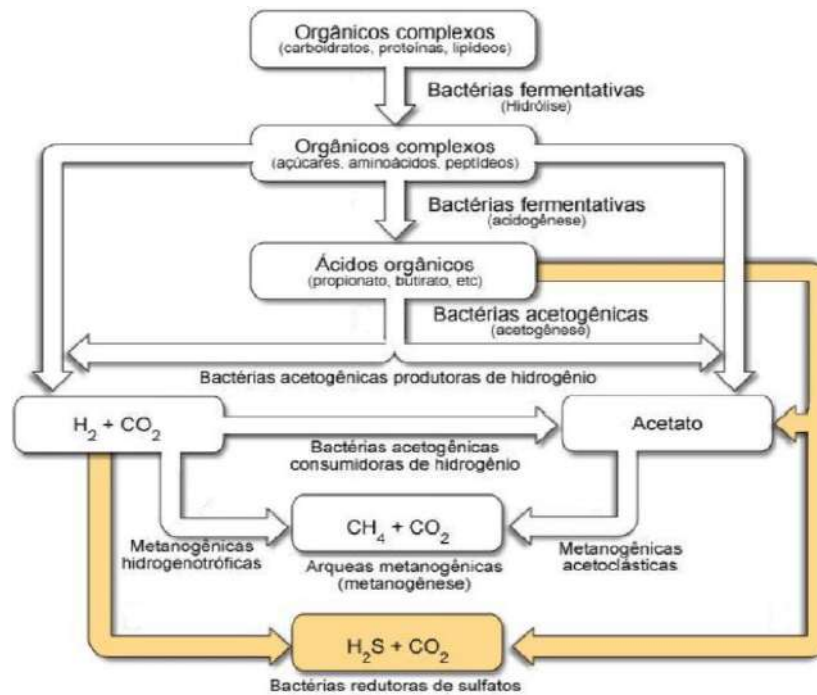
2. Acidogênese: etapa em que as bactérias fermentativas acidogênicas convertem os compostos hidrolisados na etapa passada em ácidos graxos voláteis e outros compostos, como ácido lático e álcoois;

3. Acetogênese: etapa em que ocorre a oxidação dos compostos gerados na acidogênese, gerando ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, substratos apropriados para serem consumidos pelos microrganismos metanogênicos, precursores do biogás;

4. Metanogênese: conversão dos compostos gerados na Acetogênese em CH_4 . As bactérias que atuam nesta fase são estritamente anaeróbias.

As bactérias das duas primeiras etapas são favorecidas em um pH na faixa de 5,2 a 6,3. Já as bactérias acetogênicas e metanogênicas são favorecidas por um ambiente com pH estritamente neutro, entre 6,5 e 8. As bactérias redutoras de sulfatos (sulfetogênicas) concorrem com as bactérias metanogênicas pelos mesmos substratos, produzindo H_2S e CO_2 . A Figura 3 apresenta um esquema com as etapas da digestão anaeróbia. (COELHO *et al.*, 2018)

Figura 3 – Etapas da digestão anaeróbia.



Fonte: ENERGIA E BIOGÁS, 2023.

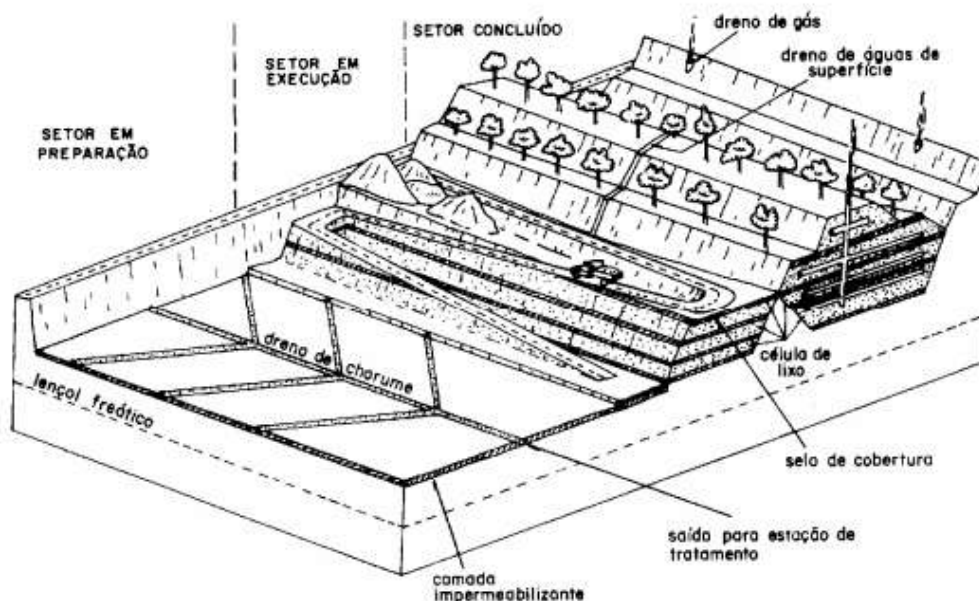
2.4.1 Biogás de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) – Aterro Sanitário

A construção de um Aterro Sanitário começa a partir do escavamento de uma grande área, a qual deve ter no mínimo dois metros de distância do lençol freático. Para impermeabilizar esse buraco e impedir que o “chorume” (líquido proveniente da decomposição dos resíduos e infiltração de águas pluviais) infiltre no solo, uma manta é colocada no fundo, juntamente com uma camada de pedras pequenas que permite a passagem de líquidos e gases liberados pela decomposição dos resíduos. Essa manta é recolocada a cada 5 metros de lixo acumulados verticalmente. (FILHO, 2005).

Para captar os gases gerados pela fermentação e decomposição da matéria orgânica, são instaladas calhas de concreto e tubos verticais. Os aterros sanitários devem conter um sistema de drenagem pluvial, muito importante para impedir o contato entre a água da chuva e o lixo, evitando contaminação (FILHO, 2005).

A Figura 4 apresenta um esquema com as principais partes de um aterro sanitário.

Figura 4 – Esquema das principais partes de um Aterro Sanitário.



Fonte: FILHO, 2005.

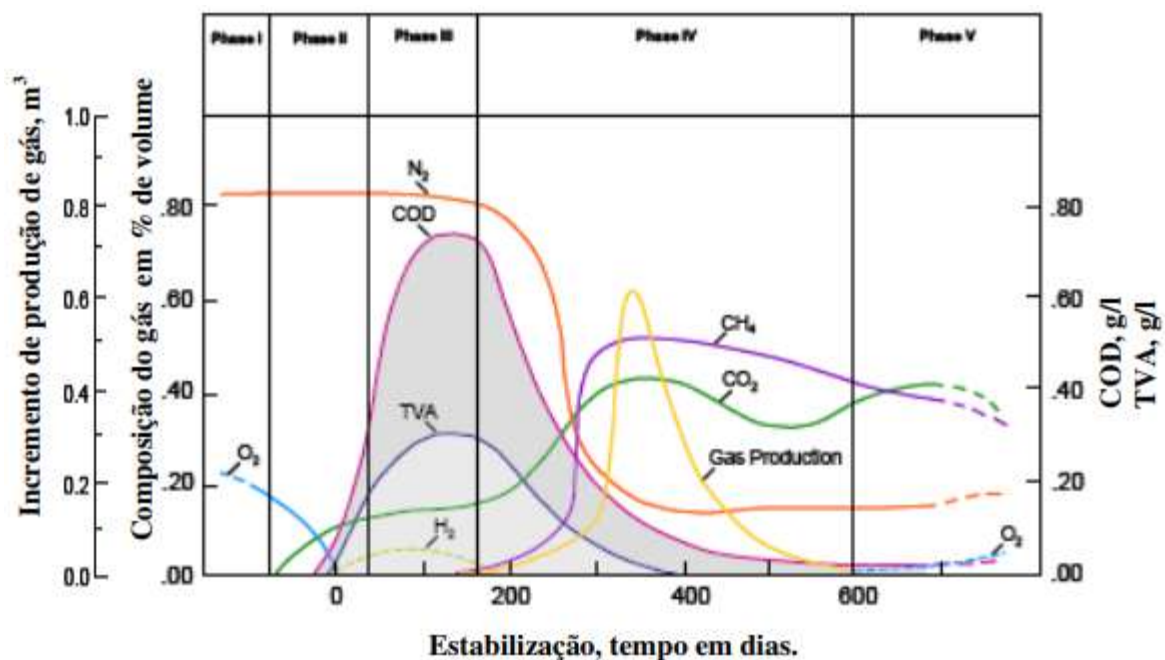
O vácuo para captar o biogás é gerado por meio de sopradores. A pressão de operação geralmente é definida empiricamente por meio da operação dos poços, cuja válvula é aberta ou fechada de acordo com o teor de inertes desejados no biogás (N_2 e O_2).

A decomposição dos resíduos sólidos pode ser dividida 5 fases. Devido à natureza heterogênea dos aterros e ao fato de que os resíduos são depositados em momentos diferentes, as fases mencionadas abaixo ocorrem simultaneamente em diversas áreas e profundidades de um aterro ativo ou recentemente encerrado. Durante a operação ativa do aterro, a distinção entre essas fases muitas vezes se confunde, especialmente quando novos resíduos são adicionados aos já existentes. (FILHO, 2005).

A Figura 5 mostra como a composição do gás se comporta em relação ao tempo.

Na Fase I (fase de ajuste inicial), o processo começa com a deposição dos resíduos e o aumento da umidade. É uma fase de adaptação das bactérias dos resíduos ao aterro. Com uma grande quantidade de substrato e nutrientes disponíveis, os microrganismos que necessitam de O_2 começam a decompor os resíduos, resultando na produção de água, CO_2 , ácidos orgânicos e inorgânicos. A decomposição aeróbia ocorre devido à presença de O_2 nos resíduos. Como a Fase I é breve e envolve principalmente a decomposição aeróbia, às vezes é combinada com a Fase II, sendo frequentemente referidas juntas como Fase aeróbia. (FILHO, 2005).

Figura 5 – Fases na produção de biogás de aterro sanitário.



Fonte: FILHO, 2005.

Na Fase II (fase de transição), há uma redução na concentração de O₂ presente no aterro, resultando em uma mudança do ambiente aeróbio para anaeróbio. Esta fase pode variar de alguns dias a alguns meses, devido à quantidade limitada de O₂ retido. Quando o O₂ acaba, ocorre uma condição redutora onde os nitratos e sulfatos substituem o oxigênio como aceptadores de elétrons. Esta mudança leva à produção de N₂ e H₂S (gás sulfídrico). Além disso, o aumento do CO₂ resulta na formação de ácido carbônico, contribuindo para a redução do pH do chorume para a faixa ácida. Durante esta fase, as temperaturas nos resíduos aumentam, atingindo entre 54 a 71°C (FILHO, 2005).

Na Fase III (fase ácida), ocorre a decomposição anaeróbica dos resíduos. Em primeiro lugar, ocorre a hidrólise, onde moléculas orgânicas maiores são quebradas em moléculas menores e solúveis, além da produção de hidrogênio (H₂). As bactérias acidogênicas então convertem esses compostos hidrolisados em ácidos orgânicos voláteis (AOV). Nesta fase, há uma biomassa significativa associada às bactérias metanogênicas, que consomem rapidamente substratos e nutrientes disponíveis. O CO₂ é o primeiro gás produzido nesta fase (FILHO, 2005).

Na Fase IV (fase de produção do metano), as bactérias metanogênicas convertem os AOV e o hidrogênio produzidos na Fase acidogênica em metano. Tanto a produção de ácidos quanto a produção do CH₄ ocorrem durante esta fase, assim como as mais altas taxas de geração de gás. A medida em que os AOV são consumidos, o pH do chorume aumenta a valores

próximos ao neutro. Sulfatos e nitratos são reduzidos para sulfetos e amônia. A temperatura dos gases fica em torno de 38 a 54°C. (FILHO, 2005).

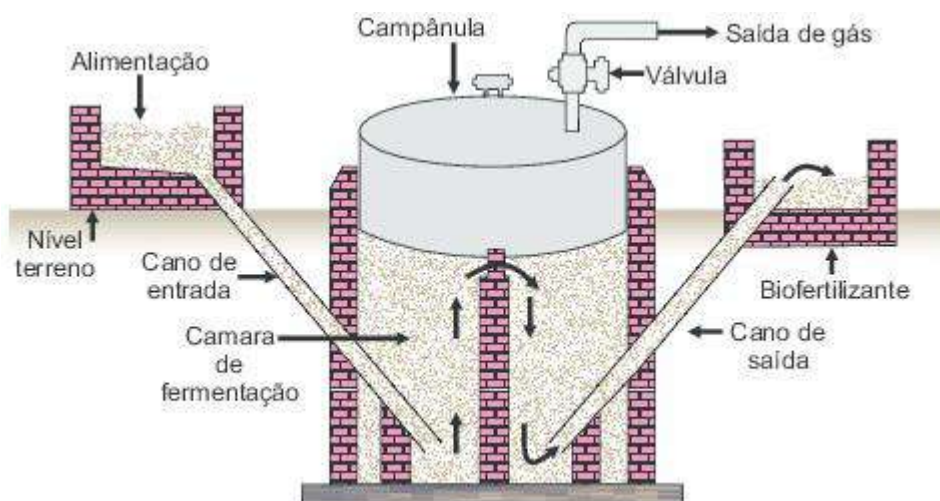
Na Fase V (Fase de maturação), o material de rápida biodegradabilidade já foi convertido para CH₄ ou CO₂. A biodegradação é limitada pela falta de substratos facilmente biodegradáveis e nutrientes, logo a atividade biológica reduz. Assim, a taxa de produção de gás também decresce. Ambos, CH₄ e CO₂ são gerados em taxas menores do que na Fase IV. Na última parte desta fase, o aterro pode retornar à condição aeróbia (FILHO, 2005).

2.4.2 Biogás oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais

O biodigestor é um reservatório fechado, que reproduz as condições adequadas para a digestão anaeróbia de matéria orgânica. Uma das suas funções é tratar efluentes e resíduos sólidos, ricos em matéria orgânica, possibilitando uma destinação adequada e com menor impacto ambiental, além de produzir biogás. (COELHO *et al.*, 2018).

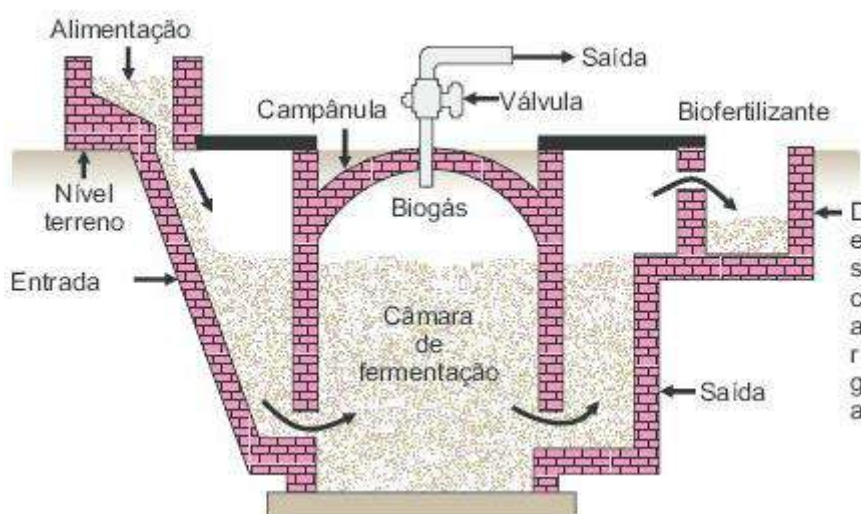
Há diversos modelos e configurações de reatores anaeróbios. Podem ser classificados de acordo com o seu grau de complexidade e capacidade. Por exemplo, os modelos de biodigestores indiano e chinês são tipicamente utilizados em unidades de baixa capacidade (Figura 6 e Figura 7).

Figura 6 – Biodigestor modelo indiano.



Fonte: FONSECA *et al.*, 2009.

Figura 7 – Biodigestor modelo chinês.

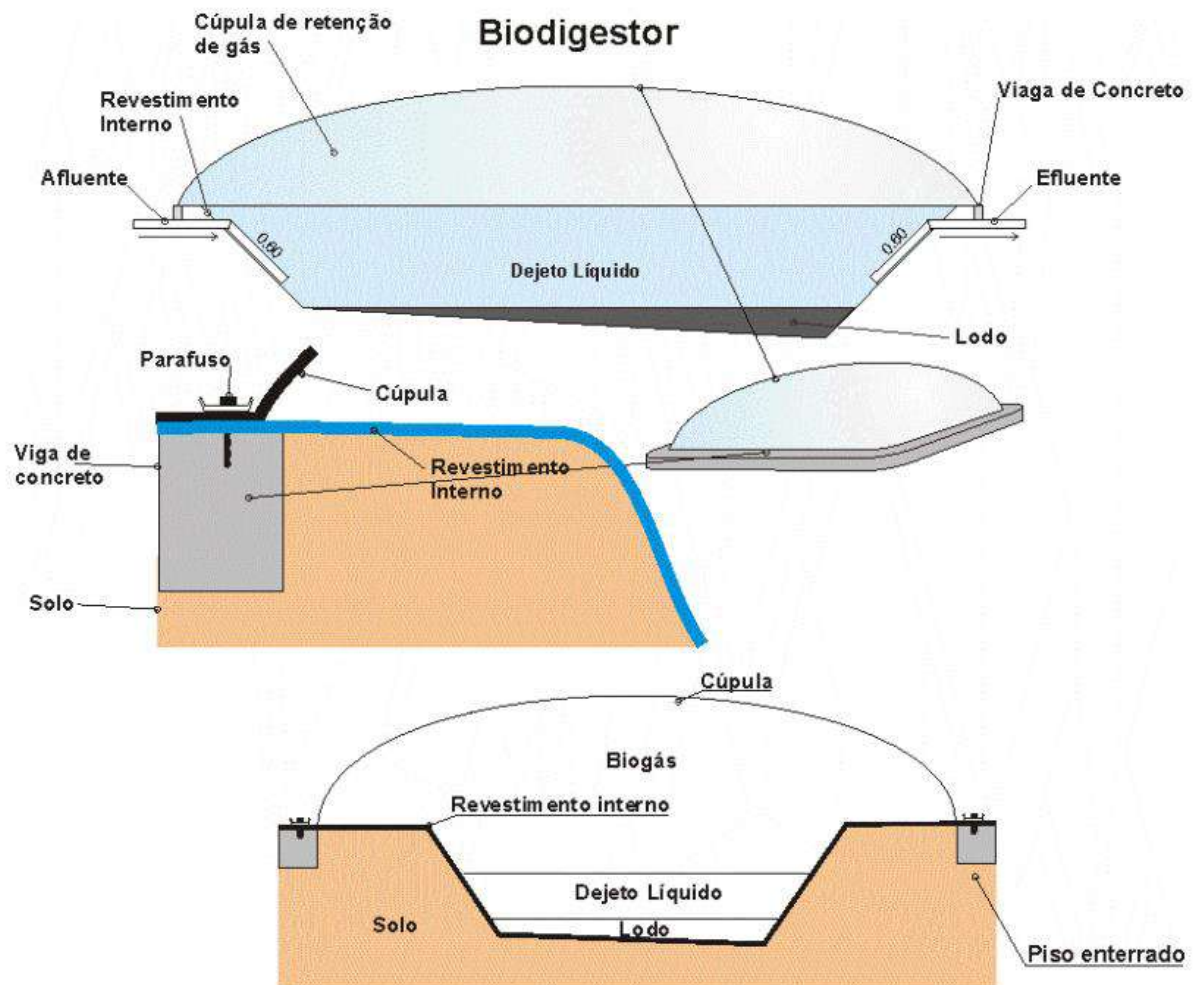


Fonte: FONSECA et al, 2009.

Em geral, dois biodigestores são mais comuns para a produção de biogás em volume apreciável: o modelo canadense e reatores do tipo tanque perfeitamente agitado (CSTR, do inglês *Continuous Stirred Tank Reactor*).

O modelo canadense (Figura 8), ou modelo LAFA (lagoas cobertas de fluxo ascendente) é o mais comum para tratamento de rejeitos rurais. A principal desvantagem desse sistema é que a temperatura é controlada pelo ambiente, de modo que, em dias frios, a produção de biogás diminui. Entretanto, em regiões tropicais, o clima ajuda a manter a temperatura no biodigestor. (COELHO *et al.*, 2018).

Figura 8 – Biodigestor modelo canadense.



Fonte: SANTANA, 2021.

Já os reatores do tipo CSTR (Figura 9) possuem um grau de automação maior, costumando estar associadas a plantas de produção de biometano, justificando o investimento realizado ao construí-los.

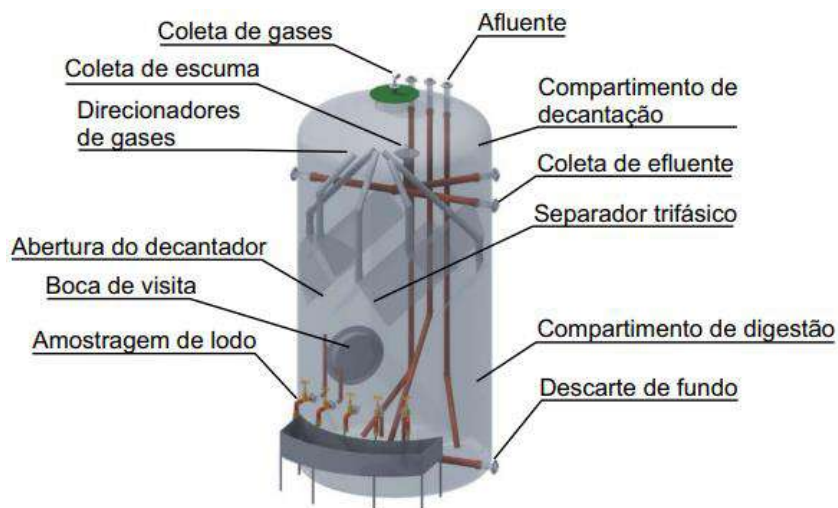
Figura 9 – Biodigestor modelo (CSTR, do inglês, *Continuous Stirred Tank Reactor*)



Fonte: Energia e biogás, 2020.

Para tratamento de esgoto sanitário em ETE, são utilizados reatores do tipo UASB (*Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*), conforme a Figura 10.

Figura 10 – Reator modelo UASB.



Fonte: COELHO *et al.*, 2018.

O efluente alimenta o reator pela parte inferior e passa por uma manta de lodo com alta densidade microbiana, que permite a remoção de matéria orgânica. Na parte lateral do reator há placas defletoras que coletam o biogás funcionam como sedimentadores. No topo, há um separador trifásico, que separa as fases sólida, líquida e gasosa, garantindo uma maior retenção de biomassa no interior do reator (COELHO *et al.*, 2018).

2.5 BIOMETANO

O Biometano é definido como “gás constituído essencialmente de metano, derivado da purificação do biogás” (ANP, 2022).

Em geral, entende-se como purificação, ou *upgrading*, o processo de aumento do poder calorífico do biogás por meio da separação dos outros constituintes gasosos do biogás (CO₂, H₂O, N₂ e O₂). Portanto, a etapa mais significativa na produção de biometano é a separação do CO₂, visto que é o composto gasoso presente em maior teor (Tabela 1). Para biogás de Aterro Sanitário e ETE, pode haver necessidade de uma etapa adicional para a remoção de N₂ e O₂. (COELHO *et al.*, 2018)

Por questões relacionadas à segurança de processo, saúde e meio ambiente também é necessária a remoção dos microcontaminantes presentes no biogás, como H₂S, VOCs (*Volatile Organic Compounds*) e Siloxanos. Às etapas de remoção desses microcontaminantes, dá-se o nome de limpeza, ou *cleaning* (COELHO *et al.*, 2018).

Uma boa referência de composição de Biometano é dada pelas Resoluções ANP 886/2022 (Tabela 2) e 906/2022, que definem a especificação de biometano oriundo de biogás de aterro sanitário e ETE e de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais respectivamente, apesar de ser possível a comercialização do produto fora da especificação por meio de contratos de fornecimento acordados entre o comercializador do biometano e o comprador.

A concentração mínima de metano definida em ambas as resoluções é igual a 90%, mas este valor não é suficiente para atingir as requisições de Poder Calorífico Superior (PCS) e Índice de Wobbe (I_w). Para tal, é necessário que a concentração de CH₄ esteja tipicamente entre 95,5% e 98%, sendo esse valor definido principalmente pelo teor de CO₂ no produto.

Conforme a Eq. 1, o Índice Wobbe é o indicador mais usado para avaliar a compatibilidade entre gases combustíveis, bem como delimitar as características desses gases nas mais diversas aplicações, sendo usado para comparar a energia produzida pela combustão de diferentes gases, ou seja, é uma forma de densidade energética que ao invés de quantificar a massa que existe num dado volume, avalia a energia gerada na queima desse volume de gás.

$$I_w = \frac{PCS}{\sqrt{G_s}} \quad (1)$$

Segundo a agência Nacional do Petróleo, PCS é a “quantidade de energia liberada na forma de calor, na combustão completa de uma quantidade definida de gás com o ar, à pressão constante e com todos os produtos de combustão retornando à temperatura inicial dos reagentes,

sendo que a água formada na combustão está no estado líquido” e densidade relativa (G_s) é o “quociente entre a massa do gás contida em um volume arbitrário e a massa de ar seco com composição padronizada pela ISO 6976, a qual deve ocupar o mesmo volume sob condições normais de temperatura e pressão”.

Se há mais CO_2 , um gás com peso molecular maior que o CH_4 , a densidade relativa aumenta, diminuindo o Índice de Wobbe, exigindo de um teor maior de CH_4 para aumentar o PCS e compensar essa diminuição do Índice de Wobbe pelo aumento de Densidade Relativa.

É válido ressaltar que as resoluções ANP definem um teor máximo de clorados, fluorados e siloxanos, que precisam ser removidos no processo. A principal diferença entre a resolução ANP 886/2022 e a 906/2022 é que a primeira restringe o teor de siloxanos, clorados e fluorados, ao passo que a segunda não menciona esses compostos, visto que não é esperado esse tipo de contaminantes.

A Tabela 2 trata dos requisitos para atendimento a ANP 886/2022. A partir dessa tabela, pode-se verificar que existe uma exigência com relação a concentração de O_2 de no máximo 0,8% mol. Quanto ao N_2 não existe um requisito direto, no entanto, a somatória de CO_2 , O_2 e N_2 não deve ultrapassar 10% mol.

Tabela 2 – Especificação do biometano segundo a RANP 886/2022.

Característica	Norte	Nordeste	Centro-oeste, Sudeste e Sul	Unidade
Poder Calorífico Superior (PCS)	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000	35.000 a 43.000	kJ/m^3
Índice de Wobbe	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500	46.500 a 53.500	kJ/m^3
Metano (CH_4)	mín. 90,0	mín. 90,0	mín. 90,0	% (mol)
Oxigênio (O_2)	máx. 0,8	máx. 0,8	máx. 0,8	% (mol)
Dióxido de Carbono (CO_2)	máx. 3,0	máx. 3,0	máx. 3,0	% (mol)
$CO_2 + O_2 + N_2$	10	10	10	% (mol)
Enxofre total	máx. 70	máx. 70	máx. 70	mg/m^3
Gás Sulfídrico (H_2S)	máx. 10	máx. 10	máx. 10	mg/m^3
Ponto de orvalho de água a 1 atm	máx. -39	máx. -39	máx. -45	$^{\circ}C$
Siloxanos	máx. 0,3	máx. 0,3	máx. 0,3	$mgSi/m^3$
Clorados	5,0	5,0	5,0	$mgCl/m^3$
Fluorados	5,0	5,0	5,0	mgF/m^3

Fonte: ANP, 2022.

3 DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA A LIMPEZA (*CLEANING*) DO BIOGÁS

3.1 SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S)

O sulfeto de hidrogênio, ou ácido sulfídrico (H₂S), é produto direto da degradação microbológica, produzido por meio das bactérias redutoras de sulfato (Figura 3). As bactérias sulfetogênicas reduzem compostos sulfato (SO₄²⁻) e sulfeto (S²⁻) a H₂S. Algumas bactérias sulfetogênicas também podem oxidar outros compostos, como H₂ e compostos orgânicos, como ácidos graxos e álcoois, para produzir H₂S. (COELHO *et al.*, 2018)

Por ser um composto extremamente corrosivo em presença de água e O₂ (compostos presentes no biogás), o H₂S danifica equipamentos de processo sujeitos a corrosão, como compressores, tubulações e vasos de pressão (Figura 11). Além disso, H₂S é venenoso, além de ser nocivo ao meio ambiente, pois é convertido a dióxido de enxofre (SO₂) durante a combustão (COELHO *et al.*, 2018).

Figura 11 – Corrosão provocada por H₂S em equipamentos de processo.



Fonte: FERRUZZI *et al.*, 2023.

A Resoluções ANP 886/2022 e 906/2022 limitam sua concentração a 10 mg/m³ no biometano, de modo que sua remoção se faz necessária tanto para proteger a instalação de ataques de corrosão, quanto para atender à legislação vigente. (ANP, 2022)

Em biogás de Aterros Sanitários, as concentrações de H₂S variam entre 50 e 600 ppm_v. Para o caso de biogás de biodigestores, seu teor normalmente é maior, podendo atingir valores de até 10000 mg/Nm³ quando o substrato é vinhaça ou dejetos suínos. Nesses casos, é comum haver injeção de O₂ no topo dos biodigestores para reduzir a concentração desse composto, um processo que não pode ser replicado ao aterro sanitário (COELHO *et al.*, 2018).

3.1.1 Tecnologias para abatimento de sulfeto de hidrogênio (H₂S)

As tecnologias para o abatimento de H₂S no biogás são divididas em dois grandes grupos: aquelas que podem ser aplicadas durante o processo de biodigestão (não aplicável para biogás de Aterro Sanitário ou de ETE), ou após o processo de biodigestão.

As principais tecnologias aplicadas durante o processo do biodigestão envolvem a adição de sais e óxidos de ferro ou a injeção de ar ou oxigênio puro no biodigestor. Esses processos possuem uma eficiência de remoção de 80% a 99% de H₂S e precisam ser complementados por uma etapa de polimento realizada após o processo de biodigestão, caso pretenda-se produzir o biometano especificado de acordo com a ANP (COELHO *et al.*, 2018).

Caso o uso seja a geração de energia por meio de CHP (sistema combinado de geração de calor e energia), os fabricantes dessas unidades exigem uma concentração na ordem de 100 a 500 ppm de H₂S, sendo esses processos suficientes para esse objetivo (FERRUZZI *et al.*, 2023).

Também é possível classificar as tecnologias ofertadas em dois grandes grupos: as físico-químicas e as biotecnológicas. Estas últimas realizam uma remoção grosseira, necessitando ser complementada por uma etapa físico-química de polimento final a jusante. O H₂S é convertido a ácido sulfúrico (H₂SO₄) e a enxofre elementar (S) pelas bactérias, sendo um processo com baixo custo operacional que reduz o impacto ambiental e que possui baixa demanda de energia. A Figura 12 apresenta um esquema para o controle ou abatimento biológico do H₂S.

Figura 12 – Esquema típico abatimento biológico de H₂S



Fonte: PAQUES, 2024.

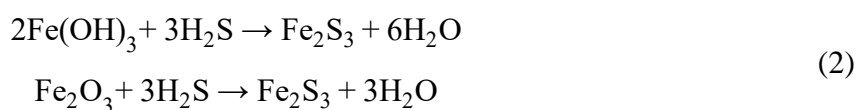
As tecnologias físico-químicas são utilizadas para o abatimento total do H₂S. A principal desvantagem desses sistemas é o seu alto custo operacional, visto que é necessário substituir os leitos saturados periodicamente. São classificadas em dois tipos: de absorção e de adsorção.

Tecnologias por absorção envolvem a absorção do H₂S por mecanismos químicos ou físicos. Podem ou não ocorrer na etapa de purificação de biogás. Absorção química envolve a dissolução e a reação química do H₂S. O método mais comum é a reação com Hidróxido de Sódio (NaOH). Entretanto, devido a altos custos operacionais, esse método não é mais utilizado. Outro método de absorção química é a remoção por Aminas, que também remove o CO₂.

Já a absorção física ocorre em conjunto com processos para remoção de CO₂, mas que acabam removendo o H₂S juntamente por afinidade física. Esses processos são: remoção por Selexol, solventes orgânicos ou remoção por água (*Water Scrubber*). Nesses casos, a remoção do H₂S do biogás ocorre no próprio processo de purificação. Entretanto, a corrente de rejeito precisa ter o H₂S abatido antes de ser emitida para a atmosfera, exigindo nesses casos um abatimento por um processo adsortivo.

A adsorção pode ser realizada por meio de leitos contendo compostos de ferro e zinco, ou carvão ativado. Em geral, carvão ativado necessita que a umidade relativa esteja entre 30% e 80% e possui uma perda de carga menor no leito, ao passo que compostos de ferro e zinco possuem uma perda de carga maior, mas admitem o biogás saturado. A capacidade de adsorção desses compostos é, em geral, de 30% a 50% m/m.

Os compostos de ferro reagem com sulfeto de hidrogênio conforme mostram as equações abaixo (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008):



A remoção de H_2S por adsorção química com zinco se baseia na reação do sulfeto de hidrogênio com óxido de zinco formando sulfeto de zinco (ZnS) e água (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008):



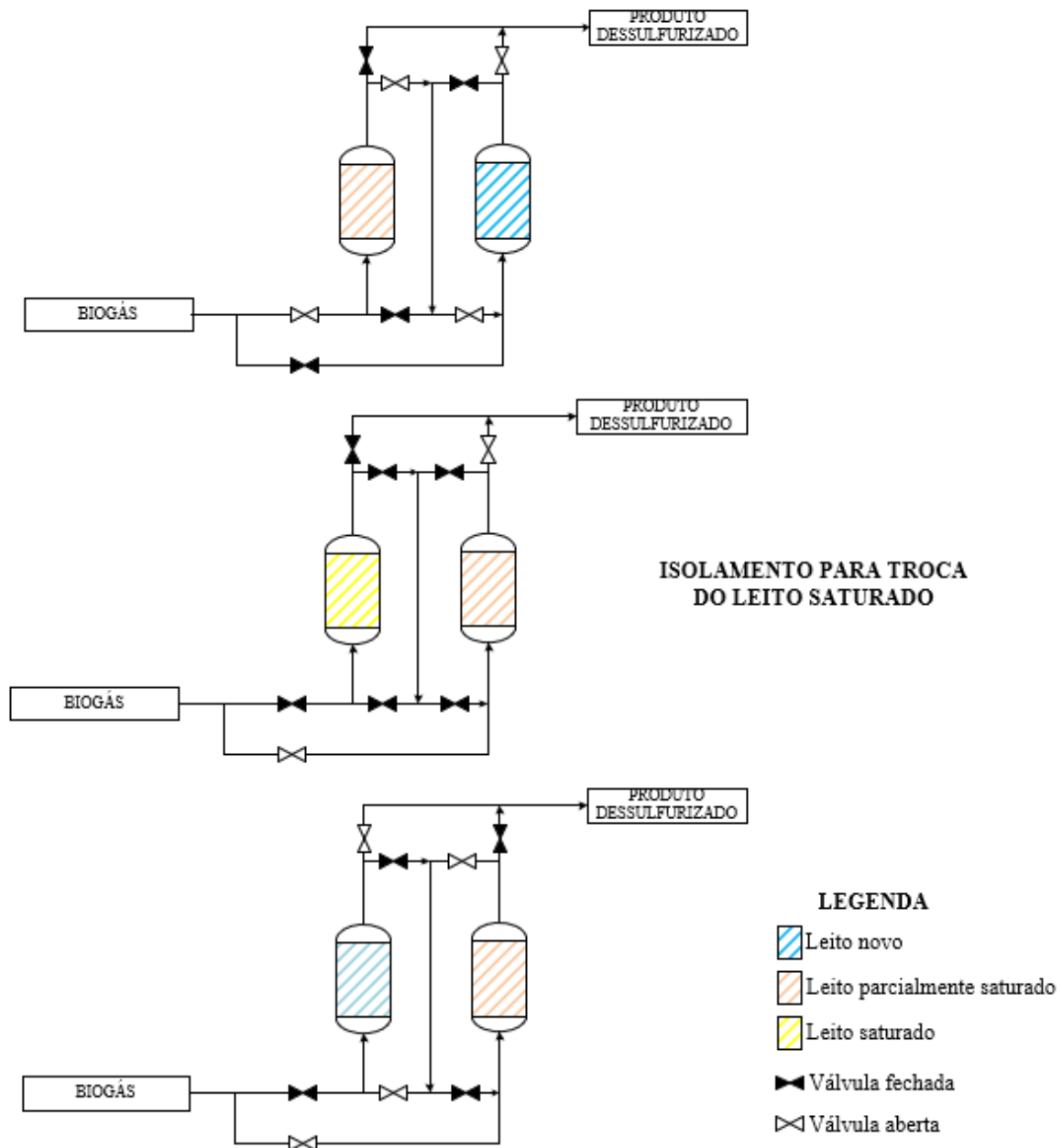
Ambos os leitos convertem o H_2S a enxofre elementar por meio de reações químicas com os princípios ativos contidos no material adsorvente.

Há duas configurações típicas para sistemas de adsorção para abatimento de H_2S : *Single Vessel* e *Lead Lag*. O *Single Vessel* é composto por apenas um vaso, apresentando a desvantagem de ser necessário parar a operação da planta para realizar a troca do leito adsorvente saturado.

O sistema *Lead Lag* (Figura 13) funciona com dois leitos em série. O primeiro leito recebe toda a carga de contaminantes antes, tendendo a se saturar mais rapidamente que o segundo leito. Após a sua saturação, o vaso é isolado e a troca do leito é feita sem parar a produção da planta. Quando o leito é trocado, o fluxo é invertido, e o segundo leito passa a receber a carga de contaminantes primeiro.

Além de haver a vantagem de não precisar parar a produção para realizar a troca do leito, o sistema *Lead Lag* aproveita integralmente todo o leito de carvão, ao passo que o sistema *Single Vessel* exigiria uma troca do leito tão logo a concentração de H_2S na saída excedesse os limites operacionais e/ou definidos na regulamentação (COELHO *et al.*, 2018).

Figura 13 – Exemplo Típico de sistema *Lead Lag*.



Fonte: Autoria Própria

3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)

O termo Compostos Orgânicos Voláteis (COV) é utilizado para descrever uma série de compostos orgânicos que possuem alta pressão de vapor (isto é, volatilidade) e baixa solubilidade em água. (COELHO *et al.*, 2018)

Como supramencionado, esses contaminantes estão presentes apenas em biogás oriundo de Aterro Sanitário ou ETE (ANP, 2022), apesar de haver a formação de alguns COV no processo de decomposição microbológica em si.

Dada a ampla heterogeneidade característica desses resíduos, como produtos químicos, materiais de construção, produtos de limpeza etc., é esperado que haja uma grande variedade na concentração e no tipo desses compostos, que acabam sendo carreados pelo biogás formado na digestão, conforme os dados da Tabela 3 (ENERGIA E BIOGÁS, 2024).

Em geral, os COV são analisados por meio de cromatografia gasosa. Costuma-se expressar a concentração dos COV em mgTo/m³, isto é, COV expressos como tolueno. Na Tabela 3 são apresentados alguns exemplos dos COV mais comuns encontrados no Biogás de Aterro Sanitário.

Tabela 3 – COV típicos encontrados em biogás de Aterro Sanitário.

COV típicos encontrados em biogás de aterros sanitários		
Acetato de Etila	Dibromoetano	Metil Terc-Butil Éter
Acetato de Vinila	Dibromometano	Naftaleno
Acetona	Diclorobenzeno	n-Butilbenzeno
Acrilato de Etila	Diclorobenzeno	n-Heptano
Acrilato de Metila	Diclorodifluormetano	n-Hexano
Acilonitrila	Dicloroetano	Nitropropano
Benzeno	Dicloroetano	n-Propilbenzeno
Bromobenzeno	Dicloropropano	o-Xileno
Bromoclorometano	Dicloropropanona	Percloroetileno
Bromodiclorometano	Dicloropropeno	p-Isopropiltolueno
Bromofórmio (Tribromometano)	Dioxano	Sec-Butilbenzeno
Bromometano	Estireno	Somatório de Xilenos
Butadieno	Etanol	Terc-Butilbenzeno
Ciclohexano	Etilbenzeno	Tetracloroetano
cis-1,2-Dicloroetano	Hexaclorobutadieno	Tetrahidrofurano
cis-1,3-dicloropropeno	Hexacloroetano	Tolueno
Cloreto de Alila (3-Cloropropeno)	Hexanona (n-Butil Cetona)	trans-1,2-Dicloroetano
Cloreto de benzila	Iodometano	trans-1,4-Dicloro-2-Buteno
Cloreto de Vinila	Isopropanol	Triclorobenzeno
Clorobenzeno	Isopropilbenzeno (Cumeno)	Tricloroetano
Cloroetano	m+p-Xileno	Tricloroetano
Clorofórmio	Metacrilato de Etila	Tricloroetileno
Clorotolueno	Metacrilato de Metila	Triclorofluormetano
Dibromo-3-Cloropropano	Metil Etil Cetona	Tricloropropano
Dibromoclorometano	Metil Isobutil Cetona	Trimetilbenzeno

Fonte: ENERGIA E BIOGÁS, 2024.

Pode-se notar que alguns compostos (como etanol e acetatos), a princípio, também são produtos de decomposição microbiológica. Mas outros compostos, como benzenos, toluenos e xilenos são oriundos do próprio substrato, sendo carreados pela fase gasosa por conta da sua alta volatilidade.

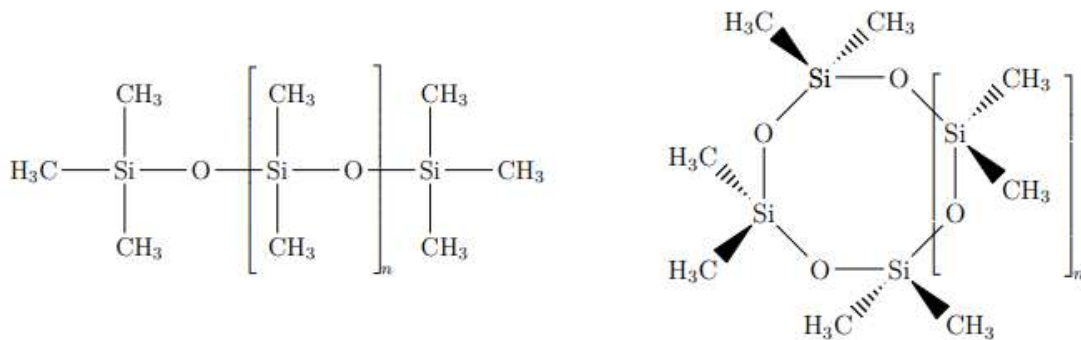
Uma característica importante dos COV é que há uma grande flutuação, tanto em teor, quanto em quantidade de compostos em sua concentração no biogás. Pode-se observar um aumento na concentração desses compostos em dias quentes, e uma diminuição em dias frios, visto que o aumento da temperatura favorece a sua vaporização.

A Resolução ANP 886/2022 (Tabela 2) define somente um teor máximo de clorados e fluorados, ao passo que os COV presentes em maior quantidade são os BTEX (Benzenos, Toluenos e Xilenos). Conforme será descrito nos itens a seguir, esses componentes acabam sendo removidos juntamente com os siloxanos, de modo que não é esperado que estejam presentes no produto, apesar de não haver restrição imposta pela regulação.

3.3 SILOXANOS

Siloxanos (Figura 14) são um conjunto de compostos de silício, oxigênio e radicais orgânicos. Esses compostos são oriundos de compostos utilizados na indústria de cosméticos, de higiene pessoal (pasta de dente, creme de barbear etc.) e de detergentes, os quais estão presentes exclusivamente em biogás de aterros sanitários e estações de tratamento de efluentes doméstico.

Figura 14 – Exemplo de moléculas de siloxanos (linear e cíclico)



Fonte: CERVEIRA, 2016.

Quando ocorre a combustão do biogás, os siloxanos são convertidos em dióxido de silício (SiO_2) ou silicatos (Si_xO_y). Esses minerais depositam-se na forma de microcristais sobre as peças da câmara de combustão (Figura 15), causando incrustações, abrasão, corrosão e avarias, afetando a vida útil dos equipamentos e impactando diretamente na viabilidade técnica e econômica de projetos, principalmente com relação à geração de energia elétrica a partir de motogeradores.

Figura 15 – Incrustação de Siloxanos

Fonte: CONTROLAR, 2016.

Na Tabela 4, é possível encontrar uma composição típica de Siloxanos presentes em biogás de aterro sanitário. Assim como os COV, é observado que há uma grande flutuação, no teor e nos tipos de siloxanos presentes no biogás, sendo observado um aumento na concentração desses compostos em dias quentes, e uma diminuição em dias frios, visto que o aumento da temperatura favorece sua a vaporização.

Tabela 4 – Composição típica de siloxanos em biogás de Aterro Sanitário e ETE

Composto	Gás Verde (ppm_v)	Dois Arcos (ppm_v)	ETE ABC (ppm_v)
Octametil Ciclotetrasiloxano D4	2,83	3,14	2,55
Decametil Ciclopentasiloxano D5	3,01	5,45	24,17
Decametil Tetrasiloxano L4	<0,01	0,04	0,02
Dodecametil Pentasiloxano L5	<0,01	<0,01	0,02
Dodecametil Ciclohexasiloxano D6	0,10	0,14	0,84
Octametil Trisiloxano L3	0,01	0,01	0,02
Hexametil Disiloxano L2	0,08	0,04	<0,01
Hexametil Ciclotrisiloxano D3	0,05	<0,01	<0,01
Pentametil Disiloxano	0,05	<0,01	<0,01

Fonte: MARTINEZ, 2015.

A Resolução ANP 886/2022 (Tabela 2) define 0,3 mgSi/m³ como sendo o teor máximo de siloxanos presentes no biometano. De forma semelhante aos COV, a concentração de siloxanos é comumente expressa em mgSi/m³, isto é, miligramas de siloxanos expressos como silício.

Adicionalmente, a resolução requisita que “os produtores de biometano devem manter ao menos duas barreiras técnicas testadas e independentes para remoção de Siloxanos,

halogenados e dos contaminantes que podem causar danos à saúde pública e ao meio ambiente”. Portanto, qualquer processo de purificação para a produção de biometano especificado de acordo com a RANP 886/2022 deve possuir, no mínimo, duas etapas independentes para a remoção de siloxanos e COV clorados e fluorados.

3.3.1 Tecnologias para abatimento de compostos orgânicos voláteis (COV) e siloxanos

Há três principais métodos para a remoção de COV e siloxanos: absorção, adsorção ou resfriamento. Assim como as tecnologias para abatimento de H₂S, a remoção de COV e siloxanos por absorção ocorre na etapa de remoção de CO₂.

A remoção por adsorção é a mais comum. Há dois tipos principais de tecnologias por adsorção: sistemas com leitos de sacrifício e sistemas regenerativos. O princípio de funcionamento dos sistemas com leito de sacrifício é o mesmo explicado para os sistemas *Single Vessel* e *Lead Lag* na Seção 3.1.1. O leito necessita ser trocado quando ocorre a sua saturação.

Já quando há o uso de sistemas regenerativos, o leito é regenerado periodicamente por meio de uma purga aquecida. É esperado que esse leito possua uma vida útil de 5 anos. Entretanto, esse sistema possui, em geral, menor capacidade de remoção que um leito de sacrifício, necessitando ser complementado por um leito de sacrifício a jusante para atingir a especificação requisitada pela ANP. Apesar disso, a frequência de troca do leito de sacrifício diminui consideravelmente quando precedido por um sistema regenerativo a montante.

As tecnologias por resfriamento se baseiam no fato de que a redução da temperatura favorece a separação dos siloxanos e COV. O grau de remoção desses compostos varia com a redução de temperatura. Para Siloxanos, a -25°C, a eficiência de remoção é aproximadamente 26%, em -30°C, a capacidade de remoção é 27%, já a -70°C, a capacidade de remoção é 99%. Essas eficiências dependem, acima de tudo, dos tipos de COV e siloxanos presentes no biogás. Em virtude do alto custo associado a esses sistemas, eles são menos comuns que sistemas por absorção e adsorção (COELHO *et al.*, 2018).

3.4 UMIDADE

O biogás se encontra sempre saturado em água nas condições de pressão e temperatura da digestão anaeróbia (isto é, se encontra com 100% de umidade relativa). As concentrações, em geral, podem variar em uma faixa de 3% e 15%, variando de acordo com a temperatura ambiente para o caso de Aterros Sanitários (FILHO, 2005).

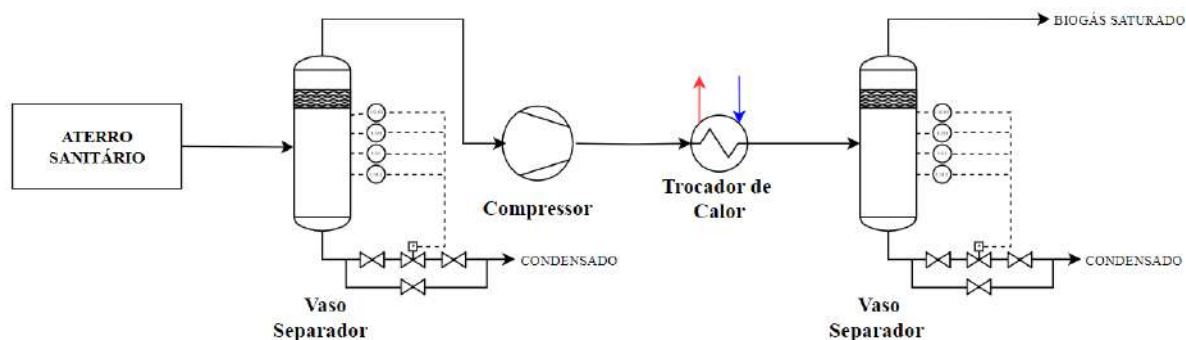
As Resoluções 886 de 2022 e 906 de 2022 definem que o ponto de orvalho máximo seja igual a -39°C para o biometano produzido nas regiões norte e nordeste, e -45°C para as regiões centro-oeste, sudeste e sul.

Entretanto, a condensação de água ao longo de tubulações e equipamentos de processo, principalmente quando há H_2S e NH_3 presentes, geram problemas de corrosão e obstrução, além de poder comprometer a eficiência, e até mesmo danificar, os processos de limpeza e purificação a jusante (FILHO, 2005). Por essa razão, um ajuste de umidade relativa/remoção de água se faz necessário para garantir a performance do processo de limpeza purificação do biogás.

É válido ressaltar que há dois graus distintos de remoção de água do biogás. Em geral, denomina-se desumidificação (Figura 16), as operações unitárias que diminuem a umidade relativa do biogás de forma a evitar condensação nos equipamentos de processo. Essas operações são baseadas em compressão, resfriamento e reaquecimento de modo a forçar a condensação do vapor de água em vasos separadores e diminuir a umidade relativa por meio do aquecimento do gás.

Operações de desumidificação não são suficientes para garantir a especificação de umidade requisitada pela norma. Denomina-se secagem as operações unitárias que reduzem a concentração de água a níveis extremamente baixos, atuando como um polimento final para a etapa de desumidificação. Essas operações são a base de absorção ou adsorção.

Figura 16 – Esquema típico para desumidificação do biogás por condensação.

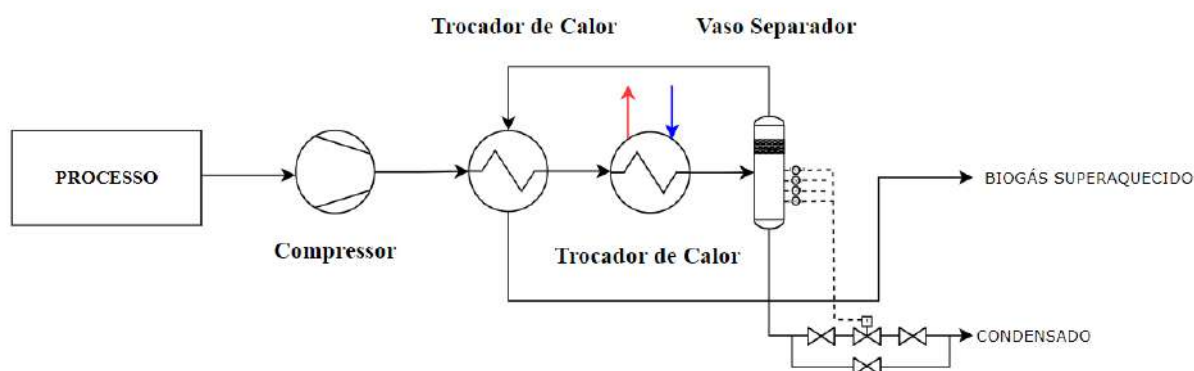


Fonte: Autoria Própria.

O esquemático de desumidificação da Figura 16 possui a desvantagem de sair com o biogás saturado, apesar de possuir uma menor quantidade de água em sua composição. Essa condição ainda é inaceitável para diversas operações unitárias presentes na limpeza e purificação do biogás, uma vez que ainda haver risco de condensação de umidade. Entretanto, essa operação é suficiente para uma queima direta do biogás ou para a alimentação de um compressor de processo.

Dessa forma, é comum fazer um ajuste de umidade relativa como observado na Figura 17. Em geral, costuma-se fazer esse ajuste aproveitando o calor gerado na própria compressão para reaquecer o biogás. Também pode-se utilizar uma resistência elétrica para fazer esse reaquecimento.

Figura 17 – Esquema típico de ajuste de umidade relativa do biogás por reaquecimento.



Fonte: Autoria Própria.

Com relação às secadoras, elas podem operar por meio de adsorventes como sílica gel, peneiras moleculares, alumina ou por absorventes como álcoois e polióis, como soluções de Glicol. Conceitualmente, o funcionamento de uma secadora a base de um absorvente ou adsorvente são semelhantes: eles operam até haver a saturação do leito, cuja operação é substituída por um outro leito previamente regenerado, sendo as operações realizadas a altas pressões e baixas temperaturas, e as regenerações realizadas a baixas pressões e altas temperaturas.

Nas plantas de purificação em geral, costuma-se usar secagem por adsorção, visto que possuem uma pressão de operação mais baixa comparada à secagem por absorção (estas possuem pressão na ordem de 20 a 40 bar g, além de possuírem condições de regeneração mais brandas (COELHO *et al.*, 2018).

Tipicamente, as pressões de operação em secadoras por adsorção são na ordem de 6 a 10 bar g. Já a regeneração do leito é realizada a baixa pressão, com a temperatura na ordem de 120°C a 180°C.

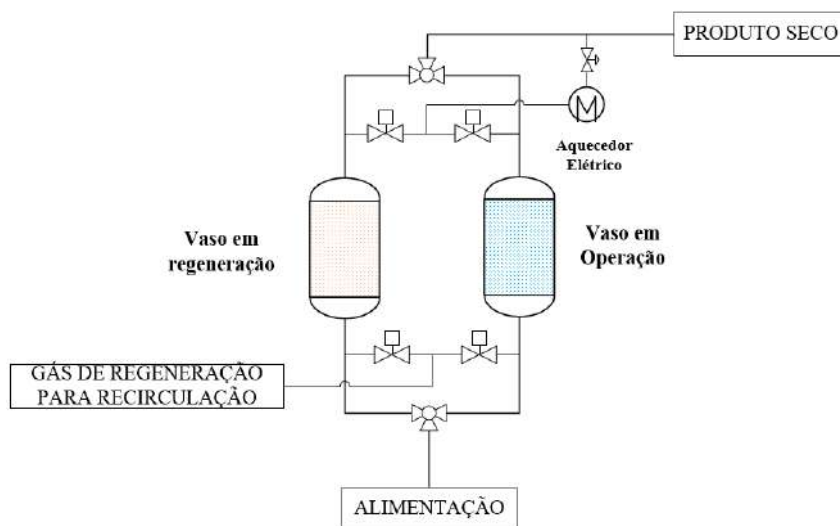
A corrente de purga para regeneração pode ser o próprio produto seco, que é recirculado para o processo. A corrente de purga também pode ser o gás rejeitado nas etapas de remoção de CO₂, N₂ ou O₂. A vantagem do uso do rejeito de outras operações é a economia de energia, visto que não é necessário gastar energia elétrica para comprimir novamente a corrente recirculada para o processo. A desvantagem é que a vazão de recirculação é limitada ao rejeito daquela operação unitária, podendo gerar problemas operacionais.

O calor de aquecimento pode ser fornecido por meio de uma resistência elétrica ou por meio da queima do próprio biogás ou biometano. Em alguns casos, a secadora pode ser dimensionada para ser regenerada simplesmente por uma depressurização seguida por uma purga a frio, tornando desnecessária a etapa de aquecimento, mas exigindo maior quantidade de material adsorvente (CAMPBELL, 1992).

A Figura 18 mostra um esquema típico de secagem por adsorção. Em geral, os tempos de aquecimento e regeneração são iguais, de modo que quando um vaso termine a sua regeneração, o outro já esteja saturado. Em alguns casos pode-se prever um terceiro vaso, em stand-by, de modo a tornar o processo mais seguro. A etapa de regeneração é subdividida em quatro etapas:

1. Depressurização: é realizada lentamente, de modo a evitar danificar o leito adsorvente;
2. Aquecimento: é realizada até que a temperatura ao final do leito atinja um determinado valor, que garanta que a regeneração foi concluída;
3. Resfriamento: é realizada para resfriar os vasos às condições operacionais que favoreçam a adsorção por meio do desligamento da resistência elétrica;
4. Repressurização: realizada com o mesmo objetivo da depressurização, visando resguardar o leito adsorvente.

Figura 18 – Esquema típico de secagem por adsorção.

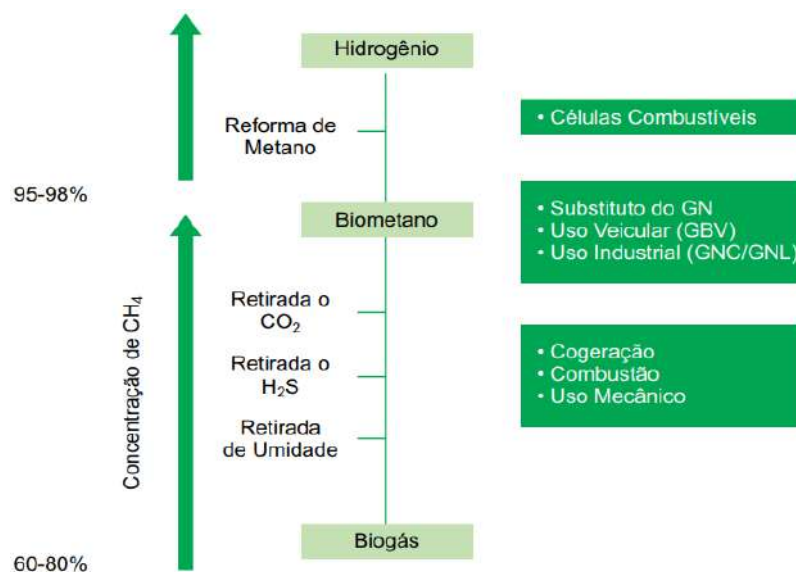


Fonte: Autoria Própria.

4 DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA A PURIFICAÇÃO (UPGRADING) DO BIOGÁS

Para a produção de biometano especificado de acordo com a RANP 886/2022 (Tabela 2), é necessário combinar processos de limpeza e purificação, de modo a remover compostos como H_2S , COV, siloxanos, CO_2 , N_2 e O_2 . Entretanto, para a queima direta do biogás em caldeiras e motores, em geral, apenas o processo de limpeza do biogás é necessário, onde, geralmente, são removidos compostos como vapor d'água, H_2S , Siloxanos e particulados (Figura 19).

Figura 19 – Necessidade de tratamento do biogás conforme seu uso final.



Fonte: COELHO *et al.*, 2018.

Após a etapa de remoção de CO_2 , pode ser necessária uma etapa adicional para a remoção de N_2 e O_2 . Essa etapa, quando necessária, geralmente é usada em biogás de aterro sanitário, visto que ar atmosférico acaba se misturando com o biogás no momento da captação.

É possível controlar o teor desses contaminantes ajustando o vácuo da sucção do biogás. Quanto menor o vácuo, menos ar é captado, tornando desnecessária uma etapa adicional para remover esses contaminantes. Entretanto, aumentar o vácuo minimiza perdas de metano para a atmosfera. Portanto, a decisão de operar com alto N_2 ou baixo N_2 na composição do biogás depende da operação do aterro sanitário. Esses teores também são influenciados por diversos fatores, como o tipo de solo, e a construção do aterro com relação à selagem dos poços (FILHO, 2005).

4.1 ABSORÇÃO

As tecnologias de purificação de biogás baseadas em absorção possuem em comum a característica de passar o biogás em contracorrente com um líquido que possua afinidade com os seus contaminantes em uma coluna de absorção, liberando o CH₄ em alta pressão ao final do processo.

Os três processos mais utilizados são: absorção em aminas, absorção em solventes orgânicos (Selexol) e absorção em água gelada. Os dois primeiros processos são comumente utilizados em unidades de processamento de gás natural (UPGN) para remover CO₂ e H₂S do gás natural.

Entretanto, as aminas são degradadas em presença de O₂, e o Selexol exige condições de pressão e temperatura mais extremas quando comparadas aos processos utilizados em purificação de biogás. Essas características tornam o custo operacional dessas unidades mais elevado quando comparados ao processo de absorção em água gelada, denominada *Water Scrubbing*, ou *Water-wash*. Dessa forma, esta última é a tecnologia mais utilizada em purificação de biogás.

O princípio da tecnologia *Water Scrubbing* é a diferença de solubilidade entre o CH₄ e o CO₂ e outros contaminantes em água. Neste processo, além do CO₂, são absorvidos pela água H₂S, COV e siloxanos. A principal vantagem dessa tecnologia é remover o H₂S, COV e Siloxanos em uma única etapa, unificando as etapas de limpeza e purificação em uma única coluna, exigindo apenas uma etapa de secagem a jusante da coluna para garantir o teor de ponto de orvalho de água, atingindo todas as especificações exigidas pela ANP (BAUER, 2013).

Altas pressões e baixas temperaturas favorecem a absorção de CO₂ e de outras impurezas (Tabela 5). Tipicamente, são adotadas pressões na faixa de 6 a 10 bar a. Os processos mais utilizados no mercado operam com colunas pressurizadas e com baixa temperatura da água por dois motivos: é necessário um baixo teor de CO₂ na saída (entre 1 e 2%) para especificar o Biometano segundo a RANP 886/2022, e as vazões de biogás são mais altas, exigindo que as dimensões da coluna e a vazão de água sejam menores para tornar os projetos economicamente viáveis. Além disso, na saída da coluna, o biometano sai saturado em água, exigindo uma secagem a jusante, cujos processos exigem uma pressão mais elevada e uma temperatura de operação mais baixa, conforme descrito no item 3.4 (COELHO *et al.*, 2018).

Tabela 5 – Vazões típicas de água para purificar 1000 Nm³/h de biogás.

Pressão (bar a)	Temperatura (°C)	Vazão de água (m ³ /h)
8	20	210-230
8	14	180-200
6,5	14	210-230

Fonte: BAUER, 2013.

No fundo da coluna de absorção, a água saturada em contaminantes pode ser descartada ou direcionada a uma etapa de regeneração para reutilização no processo. O mais comum é haver um processo para regeneração da água, que pode ocorrer a partir do direcionamento para um tanque de desgaseificação ou para uma coluna de *stripping*.

Em geral, se usa tanques de desgaseificação quando as colunas operam a baixa pressão, onde a regeneração da água ocorre pela simples transferência de massa promovida pelo gradiente de concentração entre a água rica em CO₂ e o CO₂ presente no ar. Entretanto, processos industriais costumam usar colunas de *stripping* para regenerar a água.

O funcionamento dessas colunas se baseia em água de processo passando em contracorrente com uma corrente de ar atmosférico, saindo regenerada ao fundo da coluna. O CO₂ e os outros contaminantes são arrastados para o topo da coluna, sendo direcionados a uma etapa adicional para tratamento do gás de exaustão (MESQUITA, 2019).

Também é comum a introdução de um vaso flash entre a coluna de absorção e a coluna de *stripping*, havendo uma despressurização para 2,5 a 3,5 bar g, de modo que boa parte do metano absorvido pela água seja liberado, mas a maior parte do CO₂ permaneça na fase aquosa. Essa corrente gasosa é recirculada para o processo, aumentando a recuperação global de metano.

As colunas de absorção geralmente possuem recheio aleatório (Figura 20) para maximizar a área de contato entre a água e os contaminantes, favorecendo a transferência de massa. A altura da coluna e o tipo de recheio determinam a eficiência de separação da coluna, ao passo que o diâmetro determina a capacidade de biogás que ela receberá. Logo, uma coluna mais alta gera um biometano mais puro, ao passo que uma coluna mais larga possui maior capacidade de vazão de biogás.

Figura 20 – Recheio aleatório tipicamente utilizado em colunas de absorção.



Fonte: BAUER, 2013.

Em geral, há três grandes desafios operacionais relacionados ao processo *Water Scrubber*. O primeiro está relacionado ao fato de H_2S ser solubilizado na água, ocasionando corrosão em equipamentos de processo, como bombas e tubulações, especialmente se não forem fabricadas em aço inoxidável, principalmente se a água possuir cloro em sua composição. Por conta disso, é necessário substituir grandes quantidades de água da coluna periodicamente. Pode-se também adicionar alguma substância alcalina à água de modo a neutralizar esse efeito.

O segundo está relacionado à presença de microrganismos, que podem ocasionar espuma na água, além de danificar o recheio da coluna (Figura 21). Em virtude desse fato, tipicamente se adiciona à água agentes antiespumantes. Operar a baixas temperaturas também auxilia na prevenção de microrganismos. Entretanto, o antiespumante prejudica o alcançar baixas concentrações de CO_2 , prejudicando a eficiência da coluna (BAUER, 2013).

Figura 21 – Crescimento microbiológico no recheio da coluna.



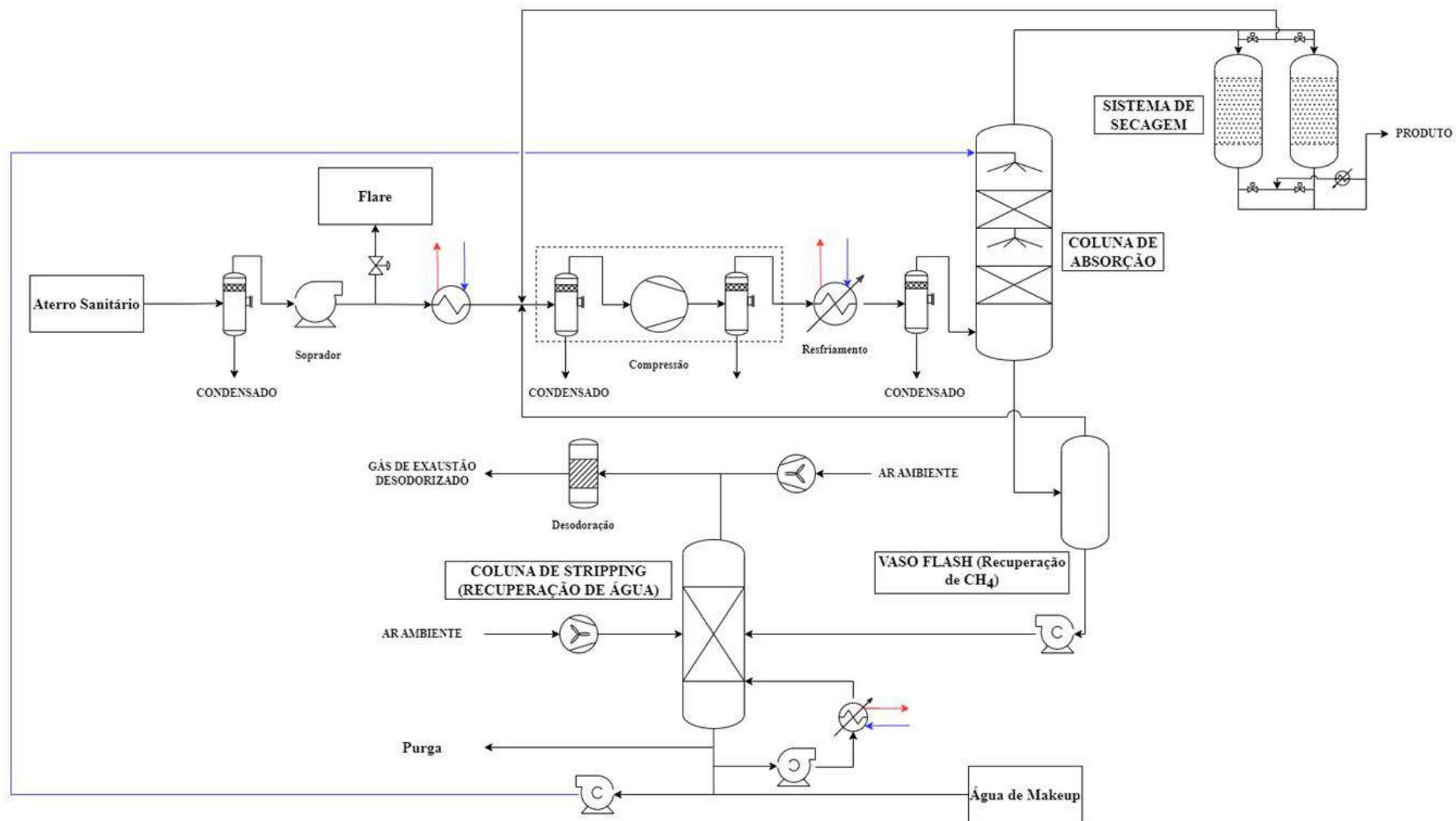
Fonte: BAUER, 2013.

Tipicamente, o processo *Water Scrubber* possui as seguintes etapas:

1. Pré-resfriamento do biogás bruto, com remoção de parte da umidade no vaso separador de condensados a jusante;
2. Compressão e resfriamento para as condições de processo operacionais da coluna de absorção, com separação de umidade no processo;
3. Remoção de CO₂ e outros contaminantes na coluna de absorção;
4. Secagem do biometano úmido e direcionamento à entrega final;
5. Direcionamento da água a um tanque flash, com a recirculação do CH₄ desorvido no processo;
6. Direcionamento da água do tanque flash à coluna de *stripping*, com resfriamento e rebombeamento da água para a coluna de absorção;
7. Tratamento opcional dos gases de exaustão da coluna de *stripping*.

A Figura 22 apresenta o fluxograma típico para o processo *Water Scrubbing*.

Figura 22 – Fluxograma Típico de Processo *Water Scrubbing*.



Fonte: Autoria Própria.

4.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

O princípio da tecnologia de separação por membranas está embasado na diferença de velocidade de permeação dos componentes do biogás. Em misturas contendo CH_4 e CO_2 , ocorre a permeação preferencial do CO_2 , a corrente de permeado é enriquecida em CO_2 e a corrente do concentrado é enriquecida em CH_4 .

Vários materiais poliméricos ou inorgânicos podem ser utilizados no preparo de membranas para a separação CO_2/CH_4 . Em escala industrial, somente materiais poliméricos têm sido utilizados, principalmente, devido ao seu baixo custo. (CERVEIRA, 2016)

A força motriz para a permeação de gases é o gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre a alimentação e a corrente de permeado. Para membranas usadas em purificação de biogás, o transporte se dá pelo mecanismo de sorção-difusão. Esse mecanismo ocorre em três etapas (Figura 23):

1. Solubilização (sorção) da molécula no material da membrana;
2. Difusão da molécula ao longo do material;
3. Dessorção da molécula concluindo o processo de permeação ao longo do material.

Figura 23 – Mecanismo de sorção-difusão.



Fonte: CERVEIRA, 2016.

A separação dos componentes do biogás se dá pela diferença na velocidade de permeação ao longo da membrana. As moléculas que permeiam mais rapidamente são separadas das que permeiam mais lentamente. Logo, dois parâmetros são importantes para definir a permeabilidade de uma molécula em relação a outra: o coeficiente de solubilidade e o coeficiente de difusão das moléculas no material da membrana. (CERVEIRA, 2016)

Moléculas de menor massa molecular possuem um coeficiente de difusão maior que moléculas de maior massa molecular, mas possuem um coeficiente de solubilidade menor.

Dessa forma, a escolha do material da membrana é crucial para otimizar o processo de separação. Polímeros vítreos favorecem o processo de difusão, ao passo que polímeros elastoméricos favorecem o processo de solubilidade das moléculas, de tal forma que a permeabilidade aumenta com moléculas menores para polímeros vítreos e aumenta com moléculas maiores para polímeros elastoméricos. (CERVEIRA, 2016)

Na Tabela 6, são apresentados valores de permeabilidade e seletividade para alguns materiais poliméricos. Há algumas abordagens para otimizar esses valores, como a síntese de membranas de transporte facilitado, em que há reações reversíveis entre os carreadores e o CO₂ nas membranas, favorecendo o processo de difusão do CO₂ em adição ao mecanismo sorção-difusão e o uso de materiais de matriz mista (MMM), nas quais há a introdução de um material inorgânico na forma de partículas, os quais exercem uma espécie de peneiramento molecular, favorecendo ao mesmo tempo a permeabilidade e a seletividade.

Tabela 6 – Permeabilidade e seletividade de materiais poliméricos

Material	Permeabilidade do CO₂ (Barrer)	Seletividade (CO₂/CH₄)
Acetato de celulose	6,3	30
Ésteres celulósicos	26,5	1,4
Policarbonato	4,2	32,5
Polidimetilsiloxano (PDMS)	2700	3,4
Polimida	10,7	42,8
Polimetilpropileno	84,6	5,8
Polióxido de fenileno	75,8	6,9
Polisulfona	5,6	22,4

Fonte: CERVEIRA, 2016.

Para diferentes tipos de materiais, a variação de variáveis de processo como pressão, temperatura e composição afetam a permeabilidade e a seletividade. (CERVEIRA, 2016)

Além disso, a partir de uma determinada pressão e em virtude da presença de alguns componentes (como o CO₂), a membrana pode plastificar em virtude do inchamento ocasionado pela difusão. Esse inchamento diminui a temperatura de transição vítrea do polímero, de modo que as características do material mudam, ocasionando em uma perda de seletividade. (CERVEIRA, 2016) Para processos de purificação de biogás, em geral, são utilizadas membranas poliméricas vítreas de fibra oca (Figura 24).

Figura 24 – Polímero de fibra oca a base de poli-imida.



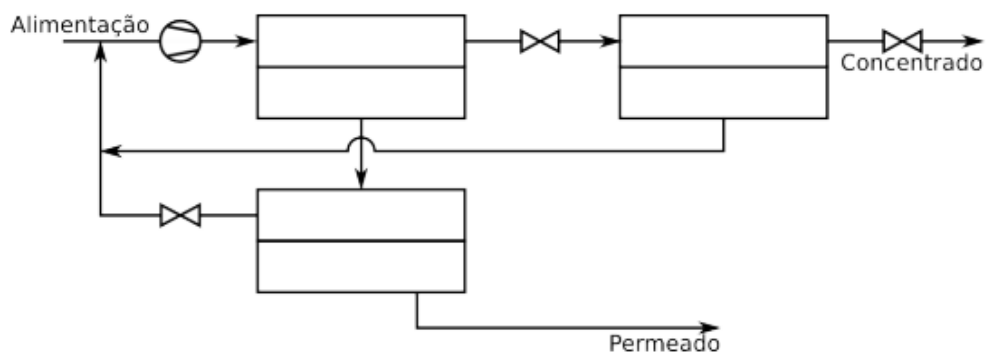
Fonte: Evonik, 2024.

Como supracitado, a força motriz para a permeação de um componente do gás é a diferença de pressão parcial do componente entre os lados da alimentação e permeado. Essa força motriz é fornecida por meio de compressão. O processo de permeação pode ocorrer sem ou com reciclo da corrente de permeado, e em diversos estágios.

Pode-se tanto passar a corrente de concentrado ou de permeado em um segundo estágio de separação por membranas. Para o primeiro caso, busca-se aumentar a pureza do produto, já no segundo caso busca-se aumentar a pureza do permeado, isto é, diminuir as perdas de CH_4 (BAUER, 2013)

Diversos arranjos de membrana são possíveis para diversas condições de pressão, temperatura, composição e requisições de pureza e recuperação. No que se refere a processo de purificação de biogás para o atingimento da especificação dada pela ANP, a Figura 25 mostra um arranjo típico utilizado para a obtenção simultânea de alta pureza (cerca de 98,5%) e alta recuperação de CH_4 (99,5%).

Figura 25 – Arranjo típico de membranas para alta pureza e recuperação de CH_4 .



Fonte: CERVEIRA, 2016.

As membranas possuem capacidade para separar principalmente CO_2 e H_2O , com o produto saindo pressurizado, seco e com alta concentração de metano. Entretanto, a membrana é formada por um material extremamente sensível a contaminantes, os quais tendem a ficar retidos no material, danificando a sua estrutura e, conseqüentemente, sua capacidade de separação. (BAUER, 2013)

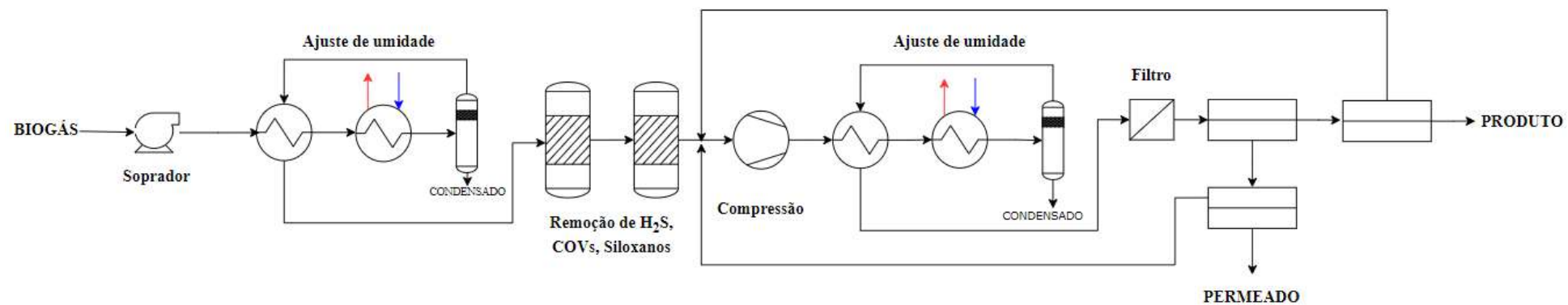
Essa característica introduz um risco maior ao trabalhar com esse tipo de tecnologia com biogás de aterro sanitário e ETE quando comparado a biogás de fonte agrossilvopastoril, por aqueles possuírem COV e siloxanos em sua composição, compostos que podem danificar o material da membrana.

Além disso, a presença de H_2S afeta a permeabilidade do CO_2 , diminuindo a eficiência de separação, e o biogás não pode estar saturado a fim de evitar condensação de água no estado líquido. Por isso, a separação por membrana normalmente requer pré-tratamento do biogás com retirada prévia de H_2S , umidade, COV, siloxanos (estes dois últimos para biogás de aterro sanitário). Um fluxograma de processo de limpeza e purificação de biogás é apresentado na Figura 26.

Tipicamente, o processo de purificação de biogás por membranas possui as etapas:

1. Pré-resfriamento do biogás bruto, com ajuste de umidade relativa;
2. Remoção de contaminantes por meio de uma bateria de filtros de carvão ativado;
3. Compressão e resfriamento, com ajuste de umidade relativa para as condições operacionais adequadas para a membrana;
4. Permeação de H_2O e CO_2 pelas membranas, produzindo biometano especificado.

Figura 26 – Fluxograma típico para processo de purificação de biogás por membranas.



Fonte: Autoria própria.

4.3 ADSORÇÃO

A separação por adsorção é baseada na diferença de capacidade de adsorção entre moléculas do biogás em um sólido adsorvente. Há cinco categorias gerais para classificar adsorventes para esse fim:

1. Bauxita – mineral natural, composto de Al_2O_3 ;
2. Alumina – uma versão pura e processada da bauxita;
3. Géis – a base de sílica ou alumina gel, produzido a partir de reações químicas;
4. Peneiras moleculares (zeólitas);
5. Carvão ativado – carvão tratado e ativado para possuir capacidades adsorptivas.

Tipicamente, o material adsorvente utilizado em processos de purificação de biogás é a base de zeólitas ou carvão ativado. Em geral, o componente adsorvido é o CO_2 , com o CH_4 sendo liberado em alta pressão do processo. Pode-se, também, introduzir uma camada de alumina junto com o outro adsorvente para remover H_2O no mesmo processo.

Há dois tipos de adsorção: fisissorção e quimissorção. A primeira é baseada em forças de interação do tipo Van der Waals, sendo um tipo de interação mais fraca que a quimissorção. Esta última é baseada em uma reação química reversível das moléculas adsorvidas com o adsorvente, gerando uma ligação química covalente, uma interação mais forte que a fisissorção. Em virtude da reação química ser altamente exotérmica, a quimissorção possui aplicações limitadas em processos industriais.

As características principais de um material adsorvente são:

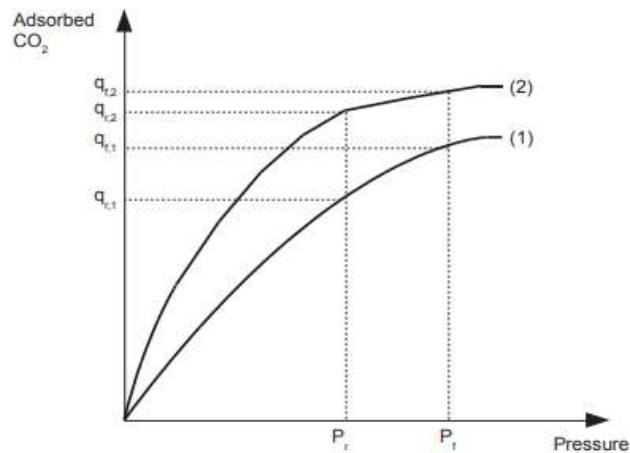
1. Alta área superficial;
2. Afinidade com o componente a ser removido;
3. Alta taxa de transferência de massa;
4. Regeneração fácil e com baixos custos operacionais;
5. Baixo tempo de residência;
6. Baixa perda de carga;
7. Alta resistência mecânica para formar pouca poeira;
8. Não corrosivo, não tóxico, quimicamente inerte;
9. Mudança desprezível de volume durante a adsorção e dessorção, mantendo suas propriedades físicas no processo (CAMPBELL, 1992).

A adsorção é favorecida por meio do aumento de pressão e diminuição de temperatura, ao passo que a dessorção é favorecida por meio da diminuição de pressão e do aumento de temperatura. Nesse caso, um sistema de purificação de biogás baseado em adsorção deve prever

múltiplos vasos, de modo a tornar o processo contínuo. O mecanismo de regeneração do leito pode ser por meio do aumento de temperatura ou da diminuição de pressão.

A Figura 27 mostra duas isotermas de adsorção de dois adsorventes distintos. O ciclo do processo é iniciado em uma pressão P_r , valor no qual o adsorvente possui uma capacidade de adsorção q_r , e termina em uma pressão P_f , com capacidade de adsorver um valor q_f de CO_2 . O valor de Δq informa a quantidade de CO_2 separado do biogás. As isotermas apresentadas mostram que um bom adsorvente deve possuir um alto Δq , sendo, portanto, o adsorvente (1) superior ao adsorvente (2). A imagem também mostra a vantagem de se operar com vácuo na regeneração do leito, pois fornece um alto ΔP (BAUER, 2013).

Figura 27 – Isotermas de adsorção de dois adsorventes distintos.



Fonte: BAUER, 2013.

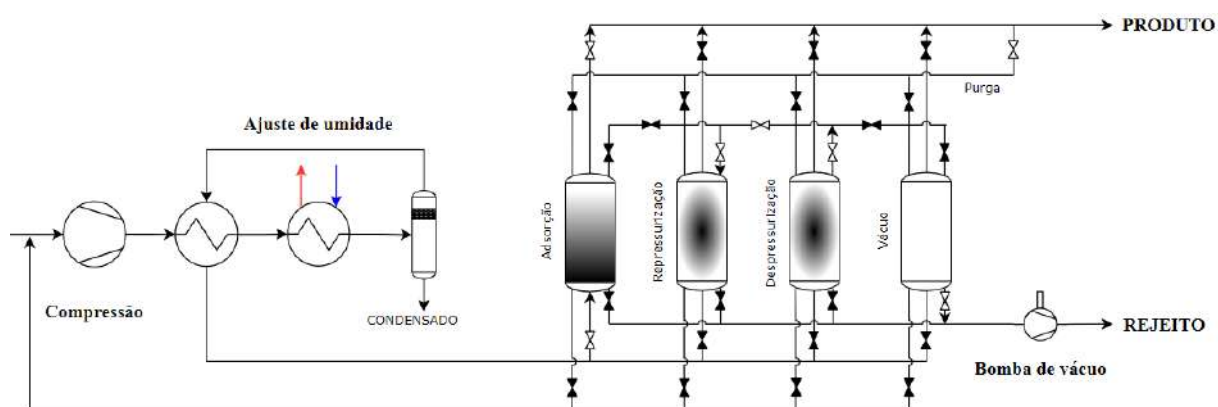
Denomina-se VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*) o processo em que se aplica vácuo ao final do processo de regeneração do leito. Já o termo PSA (*Pressure Swing Adsorption*) é dado ao processo em que não há aplicação de vácuo ao final do processo de regeneração do leito. Quando a regeneração é feita por temperatura, o sistema é denominado TSA (*Temperature Swing Adsorption*). PSA e TSA são comumente utilizados em secadoras, conforme descrito no item 3.4, entretanto, quando se necessita de concentrações extremamente baixas de CO_2 no produto, costuma-se adotar um sistema VPSA seguido de um sistema TSA em série, com este último atuando como um polimento final.

Tipicamente, um processo a base de adsorção funciona com 3 ou 4 vasos, operando em 4 etapas (Figura 28):

1. Adsorção: os contaminantes são adsorvidos no leito, até a sua saturação. Quando o vaso fica saturado, a sua alimentação é cortada e direcionada a um outro vaso previamente regenerado;

2. Despressurização: o vaso é despressurizado por meio da equalização de pressão com outro vaso em etapa de repressurização;
3. Vácuo e/ou Purga: nessa etapa, o vaso é completamente despressurizado e há aplicação de uma purga de modo a remover completamente os contaminantes adsorvidos no leito. O vácuo pode ou não ser aplicado;
4. Repressurização: antes de ser colocado em operação, o vaso é repressurizado por meio da equalização de pressão com outro vaso na etapa de despressurização.

Figura 28 – Etapas de um processo VPSA

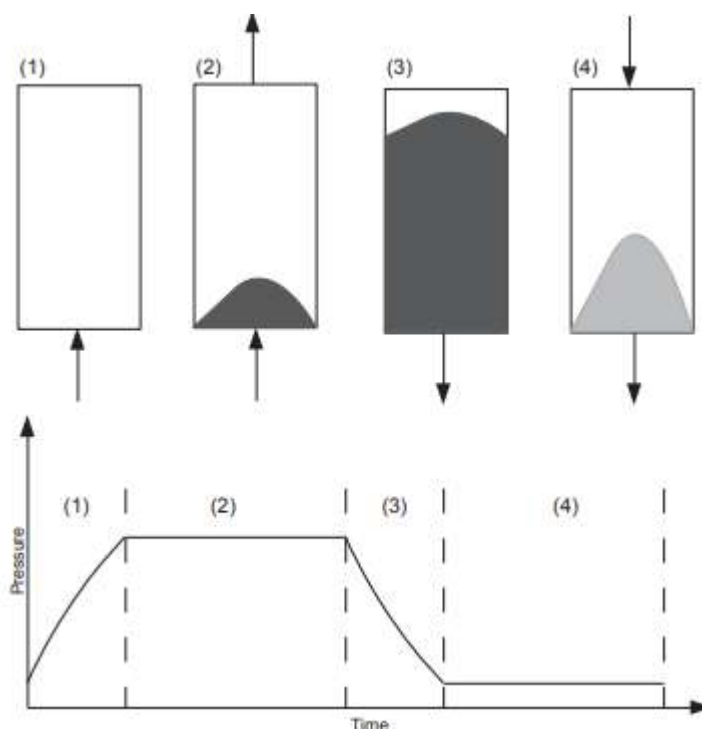


Fonte: Autoria própria.

As moléculas de CH_4 que são perdidas em um processo VPSA permanecem nos espaços vazios do leito, quando ocorre o isolamento do vaso no momento de sua saturação. Costuma-se reduzir essas perdas por meio da equalização de pressão (visto que um vaso previamente regenerado irá receber o biogás não especificado do vaso em regeneração, adsorvendo os contaminantes) e por meio da recirculação da corrente de purga. As perdas de CH_4 aumentam quanto maior for a requisição de pureza.

Essa situação ocorre porque a saturação é dada no sentido do fluxo de biogás. No caso de um fluxo ascendente, o material adsorvente satura-se primeiramente na parte de baixo, com o produto no topo saindo praticamente com 100% de CH_4 de concentração no começo do processo. A medida em que o material mais próximo do topo vai se saturando, o teor de contaminantes na saída começa a aumentar, até que atinja um valor limite, definido no sistema de controle da planta. A Figura 32 apresenta um esquema a respeito da saturação do leito adsorvente no ciclo VPSA.

Figura 29 – Saturação do leito adsorvente e ciclo da VPSA.



Fonte: BAUER, 2013.

Quanto mais material adsorvente for saturado, menos CH_4 permanece no vaso presente nos espaços vazios, aumentando a recuperação do processo, mas fornecendo um produto menos puro (BAUER, 2013).

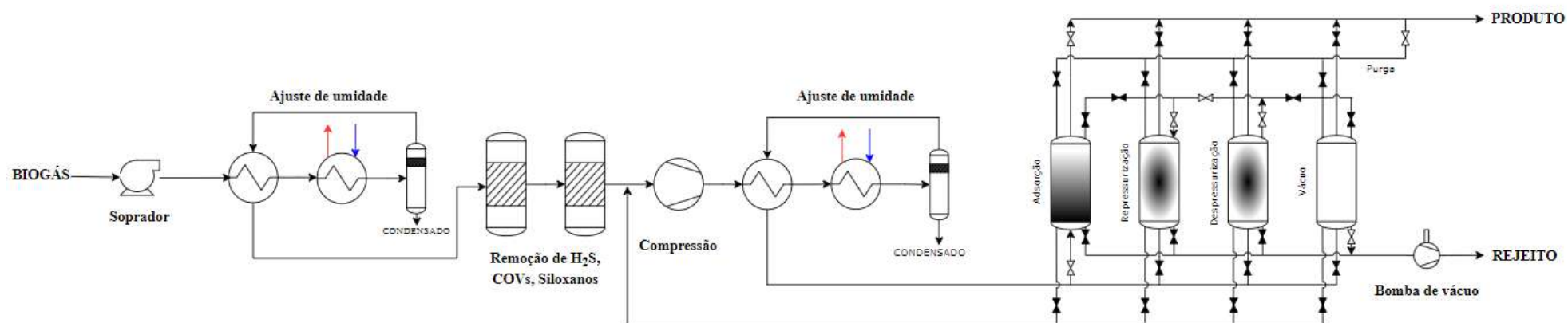
O processo VPSA apresenta uma grande versatilidade quando comparado a outros processos, visto que possui a capacidade de se adaptar ao teor de impurezas presente em sua alimentação variando o seu tempo de ciclo. Caso haja mais impurezas na entrada, o leito tende a saturar-se mais rapidamente, exigindo uma diminuição do seu tempo de ciclo. Igualmente, o leito satura-se mais lentamente se o teor de impurezas for menor, exigindo um aumento em seu tempo de ciclo. Essas alterações de ciclo visam manter constante a concentração do produto.

Tipicamente, o processo de purificação de biogás por VPSA possui as seguintes etapas:

1. Pré-resfriamento do biogás bruto, com ajuste de umidade relativa conforme descrito no item 3.4;
2. Remoção de microcontaminantes por meio de uma bateria de filtros de carvão ativado;
3. Compressão e resfriamento, com ajuste de umidade relativa para as condições operacionais adequadas para o adsorvente;
4. Adsorção de H_2O e CO_2 , produzindo biometano especificado;
5. Regeneração do adsorvente, conforme as etapas descritas acima.

A Figura 30 apresenta um fluxograma típico de purificação de biogás por VPSA.

Figura 30 – Fluxograma típico para processo de purificação de biogás por VPSA.



Fonte: Autoria própria.

4.4 REMOÇÃO DE N₂ E O₂

Conforme descrito no item 4 acima, pode haver em algumas circunstâncias a necessidade de remoção de N₂ e de O₂ para especificar o biogás a biometano. Os dois processos mais comuns são o uso de uma VPSA (por meio da adsorção do CH₄ ou da adsorção de N₂ e de O₂) ou de uma separação criogênica pela liquefação do CH₄. Há também a possibilidade do uso de membranas, mas esse processo não costuma ser utilizado pela desvantagem de o CH₄ sair no permeado, a baixa pressão, exigindo a recompressão do produto, causando um alto consumo energético.

A VPSA segue o mesmo processo descrito no item 1.1, entretanto, pode-se optar por um adsorvente que adsorva o CH₄, ou que adsorva o N₂ e O₂. A vantagem de adsorver o CH₄ é que o sistema possui uma tolerância maior a altas concentrações de N₂ e O₂. A desvantagem é que, como o CH₄ é succionado na bomba de vácuo, ele precisa ser recomprimido para a entrega final, aumentando o consumo de energia do processo. Já adsorventes que adsorvem N₂ e O₂ possuem menor tolerância a altas concentrações de N₂ e O₂, mas possuem a vantagem de liberar o produto pressurizado.

Processos de separação criogênica possuem a vantagem de possuir uma alta recuperação de CH₄, e praticamente não há limitação com relação aos teores de N₂ e O₂, entretanto, necessitam de um teor de CO₂ máximo de 50 ppm_v. Dessa forma, precisam ser precedidos por um robusto processo de remoção de CO₂.

Como discorrido acima, processo de remoção de CO₂ impacta diretamente no processo de remoção de N₂ e O₂. Um processo de absorção em água gelada praticamente não remove N₂ e O₂, e costuma ter um teor de CO₂ perto de 2%, ao passo que um processo de membranas remove parte do O₂ e pode, a depender do arranjo adotado, chegar a teores extremamente baixos de CO₂, tornando-o compatível com um processo de separação criogênica a jusante.

5 COMPARAÇÃO ENTRE AS TECNOLOGIAS

5.1 CAPACIDADE DE PURIFICAÇÃO

Com relação à pureza, a purificação de biogás por meio de VPSA possui um potencial para produzir um produto mais puro em comparação à lavagem por água gelada e membrana, visto que o adsorvente pode reter parte do N_2 e do O_2 . Apesar de a membrana possuir capacidade para remover parcialmente O_2 , o N_2 permanece na corrente de retido junto com o CH_4 .

Já a água não possui afinidade nenhuma com N_2 e O_2 , havendo tendência em dobrar a concentração desses compostos em relação à entrada. Isto é, se o biogás entra com 1% de N_2 e 0,15% de O_2 em uma coluna de água gelada, a tendência é que o produto saia com 2% de N_2 e 0,30% de O_2 .

Esse fato gera uma série de desafios relacionados à perda de especificação de produto em biogás de aterro sanitário, pois a concentração desses compostos em sua composição costuma flutuar. Além disso, caso o aterro sanitário opere com altos teores de N_2 e O_2 , o uso de *Water Scrubber* tende a enviar mais contaminantes para o processo de remoção a jusante, tornando-o menos eficiente (mais perdas de CH_4).

Com relação à corrente rejeitada no processo de purificação, o processo a base de VPSA e de membranas libera uma corrente no permeado com alta concentração de CO_2 e isenta de contaminantes (H_2S , COV e Siloxanos), pois são removidos a montante da unidade de purificação, ao passo que a corrente rejeitada no processo *Water Scrubber*, além dos contaminantes dissolvidos na água, possui ar em sua composição. Logo, caso fosse considerado um uso econômico para o CO_2 rejeitado no processo, a *Water Scrubber* teria uma corrente com qualidade pior.

5.2 CUSTOS OPERACIONAIS

Os principais custos relacionados a unidades de limpeza e purificação de biogás são dois: energia elétrica e os consumíveis (por exemplo, água e carvão ativado).

Todas as três rotas tecnológicas supracitadas precisam considerar leitos de sacrifício para a remoção de H_2S , COV e Siloxanos. Apesar da *Water Scrubber* remover esses contaminantes na coluna, eles precisam ser retidos em um filtro antes do gás de exaustão da coluna de *stripping* ser emitida para atmosfera. Além disso, é exigido pela Resolução ANP 886/2022 uma segunda etapa independente para remoção de COV e Siloxanos no processo de

purificação e o processo precisa prever uma reposição de água, que não existe nos outros processos, a qual pode custar um alto valor dependendo da localidade.

Em geral, o uso de membranas consome mais energia elétrica, pois trabalha tipicamente com pressões entre 12 e 16 bar g, e possui uma recirculação contínua para aumentar a recuperação do processo. Já o processo *Water Scrubber* opera com pressões típicas de 6 a 10 bar a, mas há a recirculação da corrente gasosa liberada no vaso flash e a vazão de purga da secadora, além de possuir um gasto energético adicional com a refrigeração e o bombeamento da água gelada. Já a VPSA trabalha com pressões típicas de 4 a 9 bar g, trabalhando com uma menor vazão de recirculação proveniente da etapa da purga, sendo o processo que menos consome energia elétrica.

Com relação à disponibilidade, é esperado que o processo de membranas possua menos falhas, pois possui menos equipamentos rotativos que um processo *Water Scrubber* ou VPSA. Além disso, a VPSA possui um alto número de válvulas, exigindo manutenção e sendo uma fonte de possíveis falhas de operação para além dos equipamentos rotativos, como compressores e bombas de vácuo (BAUER, 2023).

5.3 PERDAS DE METANO

Todas as três tecnologias podem ser dimensionadas para recuperar mais ou menos CH₄. Quando se recupera mais CH₄, há um incremento de CAPEX e OPEX associado. No caso da VPSA, pode-se operar a uma pressão mais elevada, ou prever mais leitos adsorventes. No caso da *Water Scrubber*, pode-se operar a uma temperatura mais baixa, a uma pressão mais alta ou dimensionar uma coluna mais alta. No caso da membrana, pode-se prever mais módulos e mais estágios.

Comercialmente, as unidades *Water Scrubber* operam com 98% a 99% de recuperação de CH₄. A recuperação de unidades VPSA pode variar de 97% a 99,96%. Com relação a membranas, pode-se chegar a uma recuperação esperada acima de 99,5%.

6 CONCLUSÕES

Dados os desafios relacionados à busca de fontes limpas e renováveis de energia, bem como destinação de resíduos sólidos urbanos, resíduos rurais e agroindustriais, além de esgoto sanitário, a produção de biogás e a sua purificação a biometano surgem como soluções para esses desafios.

Há diversos impactos ambientais gerados pela má destinação de resíduos e pela liberação de CH₄ diretamente para atmosfera. Estima-se que o Brasil desperdiça um total de 71 milhões m³/dia, de biometano o equivalente a 44% do diesel ou 73% do gás natural consumido no país (ABIOGÁS, 2015). Aproveitar esse potencial significa combinar projetos de grande potencial econômico à proteção do meio ambiente.

Dentre os usos do biogás, pode-se queimá-lo diretamente em *Flare* para obtenção de créditos de carbono ou queimá-lo em motogeradores para geração de energia elétrica. Plantas de limpeza e purificação de biogás estão em crescimento, visto que são fontes renováveis de energia alternativas ao Gás Natural.

Há dois principais tipos de biogás: de fonte agrossilvopastoril, regulados pela resolução 906/2022 da ANP, e de aterros sanitários e ETE, regulados pela resolução 886/2022 da ANP. Diferem principalmente com relação ao tipo de microcontaminantes presentes em sua composição. Estes últimos possuem COV e siloxanos em sua composição, havendo requisições específicas de suas concentrações, bem como é esperado que haja ar atmosférico presente no biogás de aterro sanitário.

Dentre os principais processos para limpeza do biogás, os processos mais comuns envolvem o uso de leitos de sacrifício para o abate de H₂S, COV e siloxanos, com trocas periódicas no momento da saturação do leito. Há também a remoção de umidade por resfriamento e compressão.

As tecnologias mais comuns para purificação de biogás a biometano presentes no mercado são a absorção em água gelada (*Water Scrubber*), VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*) e membranas. Elas apresentam vantagens e desvantagens, mas todas com investimento específico muito próximos entre si, havendo uma vantagem para a membrana em unidades de menor escala.

Entretanto, para correntes de biogás de aterro sanitário com alto teor de N₂ e O₂, o processo *Water Scrubber* apresenta desvantagem por não conseguir remover N₂ e O₂. Em geral processos a base de VPSA são os mais utilizados para esse caso, tanto para a remoção de CO₂ quanto para remoção de N₂ e O₂, com esta última etapa apresentando uma maior perda de CH₄.

Soluções a base de criogenia possuem elevada recuperação de CH_4 , podendo produzir biometano líquido, entretanto, possuem um alto CAPEX e OPEX associados.

Estudos futuros podem buscar diminuir as perdas de CH_4 em processos para remover CH_4 em biogás de aterro sanitário com alto teor de N_2 e O_2 .

7 REFERÊNCIAS

ABIOGÁS. Associação Brasileira de Biogás e de Biometano. **Proposta de Programa Nacional do Biogás e do Biometano – PNBB**. São Paulo, Vol. 1, novembro, 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução Nº 886, de 29 de Setembro de 2022. Estabelece a especificação e as regras para aprovação do controle da qualidade do biometano oriundo de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto destinado ao uso veicular e às instalações residenciais, industriais e comerciais, a ser comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 set. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução Nº 906, de 18 de Novembro de 2022. Dispõe sobre as especificações do biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinado ao uso veicular e às instalações residenciais e comerciais a ser comercializado em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 nov. 2022.

AIE. Agência Internacional de Energia. **Global Methane Tracker 2023**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-methane-tracker-2023>>. Acesso em 02 de jun. de 2024.
BAUER, F.; **Biogas upgrading – Review of commercial technologies**. (SGC Rapport; Vol. 270). Svenskt Gastekniskt Center AB, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). **Acordo de Paris**. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris.html>>. Acesso em: 28/05/2024.

CAMPBELL, J. M. Gas conditioning and processing. 7. ed. Oklahoma: John M. Campbell & Company, 1992. v. 2.

CANDIANI, G.; VIANA, E. **Emissões fugitivas de metano em aterros sanitários**. Geosp – Espaço e Tempo (Online), v. 21, n. 3, p. 845-857, dez. 2017. ISSN 2179-0892

CERVEIRA, G. S. **Remoção do CO₂ em biogás por permeação em membranas**. Dissertação (mestrado) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 154. 2016.

CHEN, Wei-Yin; SUZUKI, Toshio; LACKNER, Maximilian. **Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation**. 2. ed. Cham: Springer, 2017.

COELHO, S. T. *et al.* **Tecnologias de produção e uso de biogás e biometano : Part. I Biogás; Part. II Biometano**. 1ed. São Paulo: Synergia, 2018.

CONTROLAR. **Biogás**. Disponível em: <<https://controlarfiltros.com.br/biogas>>. Acesso em 01 jun. 2024.

DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources – An Introduction**. Wiley, Mörlenbach, 2008.

ENERGIA E BIOGÁS. **BIODIGESTOR – Modelos e configurações**. Disponível em: <<https://energiaebiogas.com.br/biodigestor-modelos-e-configuracoes>>. Acesso em 10 de maio de 2024.

ENERGIA E BIOGÁS. **O que é sulfetogênese?**. Disponível em: <<https://energiaebiogas.com.br/o-que-e-sulfetogênese>>. Acesso em 10 de maio de 2024.

EPE. **Plano Indicativo de Gasodutos de Transporte**. Disponível em: <https://static.poder360.com.br/2019/10/PIG-Plano-Indicativo-de-Gasodutos-de-Transporte_EPE2019.pdf>. Acesso em 13 de jul. de 2024.

EVONIK. **Gas separation membrane technology for efficient upgrading of biogas to biomethane**. Disponível em: <<https://www.membrane-separation.com/en/upgrading-of-biogas-to-biomethane-with-sepuran-green/membrane-module>>. Acesso em 06 de jun. de 2024.

FERRUZZI, Y.; DE SOUZA, S. N. M.; GNOATTO, E.; DE MELO, D.; MIYADAIRA, A. N. **Identificação do efeito corrosivo da presença de H₂S no biogás em um motogerador a biogás**. Revista Caribeña de Ciencias Sociales, [S. l.], v. 12, n. 6, p. 2755–2765, 2023. DOI: 10.55905/rcssv12n6-018.

FILHO, L. F. B. **Estudo de gases em aterros de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (mestrado) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 218. 2005.

FONSECA, F. S. T.; ARAÚJO A. R. A.; HENDGES, T. L. **Análise de viabilidade econômica de biodigestores na atividade suinícola na cidade de Balsas-MA: um estudo de caso**. In: Congresso Sociedade Brasileira De Economia, Administração E Sociologia Rural, 47, 2009, Porto Alegre, RS. Anais. Porto Alegre, RS: Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2009.

GLOBAL CARBON PROJECT. Disponível em: <<https://www.globalcarbonproject.org/>>. Acesso em 02 de jun. de 2024

LINDEN, Henry. How to Justify a Pragmatic Position on Anthropogenic Climate Change. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 44, ed. 5, p. 1209-1219, 2005.

MARTINEZ, J. S. *et. al*; **P194 – Amostragem e Análise de Biogás e Biometano em Aterros Sanitários e ETE – Ciclo 2014/2015**. Disponível em: <<https://www.arsesp.sp.gov.br/RegistroTecnicoProjetos/comgas/Projeto-194-COMGAS.pdf>>. Acesso em 28 de maio de 2024.

MESQUITA, I. S.; **Modelagem e dinâmica de uma coluna de absorção de CO₂ para purificação de biogás**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

PAQUES. **THIOPAQ**. Disponível em <<https://br.paques.nl/mediadepot/12625f6ee6521/Paques-THIOPAQ.pdf>>. Acesso em 01 de jul. de 2024.

PECORA, V. **Implantação de uma Unidade Demonstrativa de Geração de Energia Elétrica a Partir do Biogás de Tratamento do Esgoto Residencial da USP : estudo de caso**. 2006. 152p. Dissertação (Mestrado em Energia) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo, 2006.

PNUMA. **Emissions Gap Report 2023**. Disponível em: <<https://www.unep.org/resources/emissions-gap-report-2023>>. Acesso em 28 de maio de 2024.

RICHTER, M. F.; LARA, D. M.; ANDREAZZA, R. C. L.; Educação ambiental e gases do efeito estufa (GEE): uma abordagem do papel do metano para educação básica. **Revista Brasileira de Educação Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 431-445, 2021.

SANTANA, T.; Série: Biodigestores | modelo canadense. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/s%C3%A9rie-biodigestores-modelo-canadense-thomas-santana/?originalSubdomain=pt>>. Acesso em 01 de jul. de 2024.

SCHOLZ, M., MELIN, T., WESSLING, M., 2013, **Transforming biogas into biomethane using membrane technology**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 17, pp. 199–212. ISSN: 13640321. doi: 10.1016/j.rser.2012.08.009.

SEEG. **Emissões totais**. Disponível em: <https://plataforma.seeg.eco.br/?highlight=br-net-emissions-by-sector&_gl=1*1b4wwwd*_ga*ODQ2ODAxMjIzLjE3MTg1NjA4NTM.*_ga_XZWSWEJDWQ*MTcxODU2MDg1My4xLjAuMTcxODU2MDg1My4wLjAuMA..>. Acesso em 10 de jun. de 2024.

UNECE. **Methane management: the challenge 2020**. Disponível em: <<https://unece.org/challenge>>. Acesso em: 20 de jun. de 2024

UNEP. **Fatos sobre o metano**. Disponível em <<https://www.unep.org/pt-br/explore-topics/energy/fatos-sobre-o-metano>>. Acesso em 10 de jun. de 2024.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. Fact sheet: **Climate change science - the status of climate change science today**. [S. l.], 2011. Disponível em: <https://unfccc.int/files/press/backgrounders/application/pdf/press_factsh_science.pdf>. Acesso em: 23 de maio de 2024.