Dessulfurização de biogás por processo fotossintético com microalgas e absorção por

lavagem com água

Biogas desulfurization by photosynthetic process with microalgae and absorption by washing with water

Desulfuración de biogás por proceso fotosintético con microalgas y absorción por lavado con agua

Recebido: 12/07/2022 | Revisado: 25/07/2022 | Aceito: 27/07/2022 | Publicado: 05/08/2022

Aline Antonia Castro ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5583-9506 Universidade do Vale do Taquari, Brasil E-mail:alineantoniacastro@yahoo.com.br **Estevan Luiz Junges** ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8662-2980 Universidade do Vale do Taquari, Brasil E-mail:estevanjunges@gmail.com **Munique Marder** ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1388-4306 Universidade do Vale do Taquari, Brasil E-mail: mmarder@univates.br Joice Mörs ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0738-9429 Universidade do Vale do Taquari, Brasil E-mail:Joice.mors@universo.univates.br **Odorico Konrad**

Odorico Konrad ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6968-7969 Universidade do Vale do Taquari, Brasil E-mail: okonrad@univates.br

Resumo

O biogás apresenta alto potencial para ser usado na geração de eletricidade e de calor e em substituição ao combustível veicular, favorecendo a diminuição da dependência por combustíveis fósseis. Para que o biogás possa ser utilizado com segurança e eficácia, o H₂S precisa ser removido a níveis toleráveis para o fim a que se destina. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de um purificador em escala piloto para promover a dessulfurização do biogás, usando o processo fotossintético com microalgas e o processo de absorção por lavagem com água à pressão atmosférica. Os resultados das análises de cromatografia gasosa do biogás bruto mostraram concentrações de H₂S acima de 1.000 ppm. Para o sistema fotossintético com microalgas, o teor de H₂S no biogás purificado foi reduzido para 11 ppm com 30 minutos de operação e aos 180 minutos houve a remoção completa, permanecendo assim até o final do ciclo diário de funcionamento. Para o sistema de lavagem com água, apesar do gás sulfídrico no biogás purificado ter diminuído consideravelmente no intervalo estudado, percebeu-se o aumento do teor ao longo do tempo, com as leituras variando de 37,8 ppm a 188,4 ppm, indicando a possibilidade de ocorrência de saturação total deste componente, caso o sistema trabalhe ininterruptamente. Assim, a remoção do gás sulfídrico por meio do processo biológico com microalgas foi realizada com sucesso em purificador em escala piloto, sendo seu desempenho classificado como promissor, fornecendo condições apropriadas para dessulfurização do biogás. **Palavras-chave:** Biogás; Dessulfurização; Microalgas; Purificador.

Abstract

Biogas has high potential to be used in the generation of electricity and heat and as a replacement for vehicular fuel, favoring the reduction of dependence on fossil fuels. In order for biogas to be used safely and effectively, H_2S needs to be removed at levels tolerated for its intended purpose. The objective of this work was to evaluate the potential of a pilot scale scrubber to promote biogas desulfurization using the photosynthetic process with microalgae and the absorption process by washing with water at atmospheric pressure. The crude biogas presented H_2S concentration above 1.000 ppm, by gas chromatography analysis. For the photosynthetic system with microalgae, the concentration of H_2S in the purified biogas was reduced to 11 ppm with 30 minutes of operation and at 180 minutes it was completely removed, remaining so until the end of the daily cycle of system operation. For the water washing system, despite the concentration of hydrogen sulphide in the purified biogas having decreased considerably in the studied

interval, an increase in the content was noticed over time, with readings ranging from 37.8 ppm to 188.4 ppm, indicating that there may be total saturation of this component, if the system works uninterruptedly. Thus, the removal of hydrogen sulphide through the biological process with microalgae was successfully performed in a pilot scale purifier, and its performance was classified as promising, providing appropriate conditions for desulfurization of biogas.

Keywords: Biogas; Desulfurization; Microalgae; Purifier.

Resumen

El biogás tiene un alto potencial para ser utilizado en la generación de electricidad y calor y como sustituto del combustible vehicular, favoreciendo la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles. Para que el biogás se use de manera segura y efectiva, el H₂S debe eliminarse a niveles tolerados para el propósito previsto. El objetivo de este trabajo fue evaluar el potencial de un lavador a escala piloto para promover la desulfuración de biogás mediante el proceso fotosintético con microalgas y el proceso de absorción por lavado con agua a presión atmosférica. El biogás crudo presentó concentración de H₂S superior a 1.000 ppm, por análisis de cromatografía de gases. Para el sistema fotosintético con microalgas, la concentración de H₂S en el biogás purificado se redujo a 11 ppm con 30 minutos de operación y a los 180 minutos se eliminó por completo, permaneciendo así hasta el final del ciclo diario de operación del sistema. Para el sistema de lavado de agua, a pesar de que la concentración de sulfuro de hidrógeno en el biogás purificado disminuyó considerablemente en el intervalo estudiado, se notó un aumento en el contenido con el tiempo, con lecturas que van desde 37,8 ppm a 188,4 ppm, lo que indica que puede haber total saturación de este componente, si el sistema funciona ininterrumpidamente. Así, la remoción de sulfuro de hidrógeno a través del proceso biológico con microalgas se realizó con éxito en un purificador a escala piloto, y su desempeño fue catalogado como prometedor, brindando las condiciones adecuadas para la desulfuración del biogás.

Palabras clave: Biogás; Desulfuración; Microalgas; Purificador.

1. Introdução

O biogás é um produto decorrente da digestão anaeróbia de material orgânico, com potencial de ser usado na geração de eletricidade e de calor e em substituição ao combustível veicular, favorecendo a diminuição da dependência por combustíveis fósseis (Dewil et al., 2006; Zhang et al., 2020). O biogás é composto principalmente de metano (40-75%), gás carbônico (25–50%) e outros componentes em menores teores, como o gás sulfídrico (0,005–2%), oxigênio (<1%), nitrogênio (<2%), siloxanos (<0,02%), amônia (<1%) e hidrocarbonetos halogenados (<0,6%) (Aziz et al., 2020; Konrad et al., 2016; Ryckebosch et al., 2011).

O metano (CH₄) é o principal componente de interesse do biogás e os demais são apontados como impurezas (Rodero et al., 2018). O gás sulfídrico (H₂S) é um tipo de gás tóxico, incolor, solúvel em água, corrosivo e inflamável, podendo causar enormes prejuízo à saúde humana (Cai et al., 2017; Vikrant et al., 2018). Ainda que em baixa quantidade, o H₂S presente no biogás é considerado um dos poluentes mais prejudiciais ao ambiente, além de causar corrosão grave em máquinas e equipamentos, tais como motores, dutos, bombas, tanques de armazenamento, compressores e válvulas (Cristiano et al., 2020; Jiang et al., 2020).

Além do mais, o dióxido de enxofre (SO₂), formado pela combustão de H_2S , configura-se ainda mais perigoso do que o H₂S, pois sua inalação pode desencadear problemas respiratórios e cardiovasculares. O resultado das reações químicas que acontecem entre SO₂ com o vapor de água na atmosfera é a formação dos ácidos sulfúrico, nítrico e nitroso, provocando a chamada chuva ácida (Noorain et al., 2019b).

Assim, para que o biogás possa ser utilizado com segurança e eficácia, o H_2S precisa ser removido. Os requisitos de aproveitamento energético do biogás determinam concentração de H_2S com valores máximos de 1.000 ppm para aquecimento em caldeiras, 150 ppm para motores de combustão interna, 3,5 ppm para combustíveis veiculares e injeção em rede de gás natural, e 0,1 ppm para células a combustível (Cristiano et al., 2020; Rasi et al., 2011).

Para atender as exigências de aplicação de biogás, os principais métodos de remoção de H₂S incluem métodos físicoquímicos e biológicos (Jiang et al., 2020). As tecnologias atualmente mais utilizadas para a retirada do gás sulfídrico e siloxano, está focada principalmente na absorção gás-líquido (Huttenhuis et al., 2007; Schweigkofler & Niessner, 2001),

adsorção de carvão ativado (Cabrera-Codony et al., 2018; Pipatmanomai et al., 2009) ou materiais à base de óxido de ferro (Cherosky & Li, 2013; Cristiano et al., 2020) e degradação biológica (Arespacochaga et al., 2014; Li et al., 2014; Popat & Deshusses, 2008; Tu et al., 2016).

A tecnologia de absorção gás-líquido por lavagem com água em alta pressão é o método comercialmente mais utilizado para purificação do biogás, devido à simplicidade da metodologia e segurança dos resultados (Ghaib & Ben-Fares, 2018). Neste processo, a água é utilizada como solvente para retirada das impurezas gasosas, especialmente o gás carbônico (CO_2) e o H₂S, por meio de técnicas de absorção (Van der Heyden et al., 2016). Assim, os elementos do biogás com solubilidade maior, como o CO_2 e o H₂S, são dissolvidos e retirados juntos com a água. Apesar deste sistema apresentar elevada eficiência de remoção, são verificadas algumas desvantagens como alto custo despendido com produtos químicos oxidantes, elevado consumo de energia e exigência de tratamento ou disposição final adequada para o efluente gerado (Awe et al., 2017).

Por sua vez, a lavagem com água à pressão próxima à atmosférica necessita de um consumo menor de energia. Porém, é uma tecnologia que ainda não está disponível comercialmente, limitando-se às instalações de pequeno porte (Budzianowski et al., 2017). Outra limitação deste método é o baixo desempenho de purificação (Noorain et al., 2019b).

Os métodos de degradação biológica apresentam benefícios como custos operacionais mais baixos, menor emissão de materiais poluentes secundários e não necessitam do uso de reagentes químicos (Cano et al., 2018). Neste processo, os microrganismos têm a possibilidade de conversão separadamente do H₂S em um coproduto, que é o enxofre elementar, que pode ser reciclado com facilidade, pois é um produto químico importante para determinadas utilizações, podendo ser comercializado ou usado como fertilizante agrícola. Entre os reatores biológicos para tratamento de H₂S, o biofiltro, o filtro de biogotejamento e o biolavador têm sido largamente usados (Li et al., 2015; Valle et al., 2018).

O filtro de biogotejamento tem a capacidade de retirar elevada concentração de H_2S (Zhou et al., 2015). O enxofre elementar gerado não é solúvel em água, acumulando-se gradativamente nos elementos de embalagem, diminuindo a eficiência do método, pois causa maiores quedas de pressão e entupimento do leito. Para garantir a eficiência desta tecnologia, existe a necessidade de retro lavagem do enxofre junto ao leito (Vikrant et al., 2018). No entanto, devido ao enxofre elementar permanecer aderido ao biofilme filtrante, a sua lavagem para fora do leito torna-se muito difícil, impossibilitando a sua reciclagem (Jiang et al., 2020).

Uma possível alternativa sob a ótica ambiental e econômica, está baseada na purificação fotossintética do biogás em fotobiorreatores contendo consórcio de microalgas e bactérias (Ángeles et al., 2020). As microalgas usam a luz para fixar o CO₂ do biogás liberando O₂. O H₂S é então oxidado a sulfato usando o O₂ produzido pela fotossíntese. O sulfato, por sua vez, é utilizado como fonte de nutrição para o crescimento das microalgas (Rodero et al., 2018; Toledo-Cervantes et al., 2017). Ainda, a biomassa microalgal produzida no processo pode ser usada como biofertilizante ou matéria-prima para geração de biogás (Esther Posadas et al., 2017).

Sendo assim, a purificação fotossintética do biogás, em fotobiorreatores fechados, associada ao aproveitamento da biomassa de microalgas, consiste em uma opção econômica e sustentável, no formato de economia circular. No entanto, faltam estudos dedicados a avaliar e otimizar o desempenho a longo prazo dessa tecnologia (Ángeles et al., 2020).

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de um purificador em escala piloto do tipo tanque interligado à coluna de absorção para dessulfurização do biogás, usando o processo fotossintético com microalgas e o processo de absorção por lavagem com água à pressão atmosférica.

2. Material e Método

2.1 Microrganismos e biogás

Um consórcio de microalgas e bactérias, aqui chamado apenas por microalgas, foi utilizado nos experimentos. Os microrganismos foram coletados em uma lagoa de tratamento de efluente de uma indústria alimentícia localizada no Vale do Taquari - RS. As microalgas foram transportadas em baldes até o local do experimento. A Figura 1 mostra a microscopia dos microrganismos usados.

Figura 1. Consórcio de microalgas/bactérias.



Fonte: Autores (2022).

A utilização do consórcio de microalgas/bactérias foi devido à sua grande disponibilidade na região local, evitando gastos com a aquisição de cepas de microalgas isoladas. Além disso, a partir da análise da literatura atual internacional, ótimos resultados de pesquisas foram obtidos quanto à viabilidade de purificação do biogás usando esta forma de consórcio (Franco-Morgado et al., 2021; Meier et al., 2018; Posadas et al., 2015; Rodero et al., 2019; Xu et al., 2020).

O potencial da simbiose microalgas/bactérias para a purificação do biogás foi demonstrado eficiente em fotobiorreatores, onde o oxigênio liberado para o meio de cultivo pela fotossíntese é usado pelas bactérias para oxidação do H₂S em enxofre (Ángeles et al., 2020).

O digestato, que é um subproduto resultante da digestão anaeróbia do digestor na produção de biogás, foi usado como fonte de nutrição para o crescimento das microalgas. Sua escolha foi devido ao baixo custo, à facilidade de obtenção, e principalmente por promover a sustentabilidade no processo.

Em sua composição, o digestato possui elementos essenciais para o desenvolvimento dos microrganismos, apresentando macronutrientes como o nitrogênio, fósforo e potássio, e micronutrientes como cálcio, manganês e cobre. Atualmente o digestato é utilizado como biofertilizante para a agricultura, porém pode causar problemas ambientais em decorrência de formas inadequadas no manuseio, armazenamento e aplicação, como por exemplo, a lixiviação de nitrato, saturação de fósforo e emissão de amônia (Toledo-Cervantes et al., 2017).

O biogás usado nos experimentos foi gerado em um reator de inox com capacidade de 1,0 m³, preenchido com 0,7 m³ de biomassa, mantido em temperatura mesofílica (35 °C). O filtro de carvão ativado instalado no biodigestor, usado para remoção de H₂S, foi retirado durante os ensaios. A finalidade foi aumentar o teor deste componente no biogás bruto.

2.2 Configuração da planta piloto

O protótipo foi instalado no Centro de Pesquisa em Energias e Tecnologias Sustentáveis (CEPTS), Setor D, Prédio 26, TECNOVATES, Univates - Lajeado - RS. A planta piloto foi projetada com a finalidade de permitir o cultivo da maioria das espécies de microalgas e de facilitar o controle dos parâmetros de cultivo, bem como os parâmetros operacionais, como o pH e a injeção do biogás. A facilidade de montagem, o uso de materiais de fácil acesso e de baixo custo também foram levados em conta no desenvolvimento do protótipo.

A planta piloto foi composta por dois conjuntos de purificadores de dois estágios, denominados de Sistema de Purificação 1 (SP1) e Sistema de Purificação 2 (SP2). Para o SP1 foi usado o processo biológico com microalgas, já para o SP2, o processo foi o de lavagem com água à pressão atmosférica. Cada sistema foi constituído por um tanque, denominado de reator, conectado a uma coluna de transferência de massa, denominada de coluna de absorção (Figura 2).



Figura 2. Configuração esquemática da planta piloto.

Os reatores foram confeccionados em vidro temperado com espessura de 8mm, dimensões de 0,50x0,50x0,35 m (largura x comprimento x altura), com tampa contendo uma abertura, com volume total de 87,50 L. As colunas de absorção, foram constituídas em polimetilmetacrilato transparente, com diâmetro de 0,10 m e altura de 1,0 m, com volume total de 8,54 L (Figura 3).



Figura 3. Sistemas de purificação de biogás.

Fonte: Autores (2022).

As partes constituintes foram interligadas por meio de conexões de policloreto de vinila (PVC). Foram instalados filtros nas tubulações internas do reator, na saída de água para as colunas, confeccionados com tela de fios de polietileno de alta densidade, cuja finalidade foi evitar o entupimento e o eventual mau funcionamento das bombas de água.

O líquido do reator foi circulado para a coluna de absorção de forma descendente, retornando para o tanque pela parte inferior da coluna, e retornando ao reator pela parte superior. O biogás foi injetado na coluna de absorção de forma ascendente, ou seja, em contra fluxo ao líquido. O biogás bruto foi coletado para análise antes de passar pela bomba de circulação e o biogás purificado foi coletado na parte superior das colunas de absorção (FIGURA 4). Para garantir a uniformidade e reduzir o tamanho das bolhas geradas pelo biogás, e assim melhorar a transferência de massa gás/ líquido, foi utilizada pedra difusora porosa, localizada na parte inferior das colunas.



Figura 4. Fluxo do líquido e do biogás.

Fonte: Autores (2022).

Para circulação do líquido e do biogás foram usadas bombas do modelo Minibomba D'água Rs-385, de dimensões 90x40x35mm, com diâmetro de saída interno de 6mm e externo de 9mm, com vazão máxima aproximada de 1,5 a 2 L.min⁻¹. Foi usado um equipamento contador de giros denominado de Ritter, modelo TG 0.5, para o monitoramento da vazão do biogás na entrada dos sistemas. A vazão da água foi monitorada medindo-se o volume ao longo do tempo, utilizando becker e cronômetro.

2.3 Condições operacionais

Os sistemas SP1 e SP2 foram operados de forma independente, mantendo-se as mesmas condições quanto ao volume de líquido, vazão de biogás e líquido, e temperatura. O biogás bruto foi fornecido de forma concomitante aos dois sistemas.

As condições de temperaturas ambientes foram usadas para ambos os sistemas. A iluminação fornecida ao SP1 foi composta por 2 lâmpadas tubulares *Light Emitting Diode* (LED), branca de 9W, fluxo luminoso de 900 lúmens, posicionadas diagonalmente em paredes opostas do reator. O fotoperíodo adotado foi de 24 horas. Para o SP2, a iluminação foi a natural.

No sistema SP1, o reator foi preenchido com 45,0 L de água de torneira e inoculado com 8,0 L da cultura de microalgas/bactérias, totalizando um volume de 53,0 L. A aclimatação das microalgas foi realizada por 9 dias. Com o objetivo de manutenção da fase exponencial de crescimento, o sistema foi operado em regime contínuo de alimentação, usando o digestato da geração do biogás como meio de nutrição para as microalgas, com fluxo de 1,0 L.dia⁻¹. O digestato foi adicionado sempre ao final do dia, após a realização das leituras, com a retirada simultânea do mesmo volume do caldo de cultivo.

No sistema SP2, o reator foi preenchido com água de torneira, como o mesmo volume total do SP1, ou seja, 53,0 L. O volume do líquido da coluna de absorção foi de 4,6 L para ambos os sistemas.

Tanto para o SP1, quanto para o SP2, a circulação do líquido foi mantida a uma vazão de 52,5 L.h⁻¹ e a circulação do biogás a uma vazão de 15,0 L.h⁻¹, resultando numa relação líquido/biogás de 3,5. Esta relação foi a mesma usada nos estudos de Rodero et al. (2019).

O pH do líquido dos reatores foi monitorado diariamente. Para o SP1, a manutenção do pH foi mantida em torno de 7,6 a 8,0 mediante a adição de NaHCO₃, numa concentração de 4.000 mg.L⁻¹, de acordo com os estudos de Toledo-Cervantes et al. (2016). A correção do pH era realizada anteriormente à ligação do sistema, caso a leitura apontasse valores inferiores ao desejado. A Tabela 1 apresenta o resumo das condições operacionais usadas durante os experimentos.

Tabela 1. Condições operacionais dos experimentos.		
Condições operacionais	Sistema SP1 (microalgas)	Sistema SP2 (água)
Temperatura	Ambiente	Ambiente
Iluminação	LED (2 x 9W)	Natural
Fotoperíodo	24 horas	Natural
Nutrição	Digestato do HomeBiogás (1 L.dia ⁻¹)	-
рН	7,6-8	Sem controle
	(NaHCO3 – 4.000mg.L ⁻¹)	
Vazão do líquido	52,5 L.h ⁻¹	52,5 L.h ⁻¹
Vazão do biogás	15,0 L.h ⁻¹	15,0 L.h ⁻¹
Relação QL/QG (líquido/biogás)	3,5	3,5
Duração do experimento	42 dias	42 dias

Tabela 1. Condições operacionais dos experimentos.

Fonte: Autores (2022).

Os ensaios foram realizados num período de 42 dias, no intervalo de 5 de novembro e 17 de dezembro de 2021. A aclimatação das microalgas no sistema SP1 foi feita no intervalo de 5 a 14 de novembro. A partir do dia 15 de novembro, o biogás foi introduzido nos sistemas SP1 e SP2 e as leituras foram realizadas. O tempo de operação foi de 5 horas diárias.

As coletas para a análise cromatográfica do teor de H_2S foram realizadas duas vezes por semana, por 5 semanas. Portanto, foram feitas 10 amostragens, sendo que cada uma foi realizada com biogás bruto, biogás purificado pelo SP1 e biogás purificado pelo SP2, totalizando 30 resultados.

2.4 Procedimentos analíticos

O aparelho usado para a determinação de pH foi o pHmetro digital da marca DIGIMED, modelo DM-2P. Os valores de pH foram obtidos no período estacionário, anteriormente à ligação do sistema (pH inicial) e depois do seu desligamento (pH final), e os valores apresentados pela média das leituras feitas em triplicata. As temperaturas ambientais diárias foram fornecidas pelo Núcleo de Informações Hidrometeorológicas da Univates, localizado em Lajeado – RS.

Foi usado o cromatógrafo gasoso, modelo Arnel Engineered Solution GC Clarus 580, para a determinação da concentração de H₂S no biogás. O biogás foi coletado em *bags* da marca Thermoareen LB-2. As coletas foram realizadas duas vezes por semana, com amostras do biogás bruto e purificado.

Foi usado o aparelho portátil denominado de Dräger X-am 7000 para determinação da concentração ao longo do tempo do componente H₂S do biogás purificado. O equipamento foi instalado em cada saída dos sistemas SP1 e SP2. As leituras foram realizadas a cada trinta minutos, durante 05 horas diárias, duas vezes por semana, nos mesmos dias da coleta para a cromatografia. Os resultados apresentados foram fornecidos com os valores médios diários, com seu desvio-padrão correspondente.

3. Resultados e Discussões

Os resultados da pesquisa e as discussões foram referentes às análises da concentração de H_2S do biogás afluente e efluente ao protótipo de purificador, analisando a eficiência de dessulfurização pelos processos SP1 e SP2. Os efeitos da temperatura e do pH sobre os sistemas de purificação também foram avaliados.

3.1 Efeito da temperatura

As temperaturas ambientes registradas durante os experimentos variaram de 13,6 °C, durante à noite, e 39,4 °C, durante o dia, enquanto os sistemas estavam em funcionamento. Em climas temperados, essas variações na temperatura são normais em ensaios em condições naturais, oscilando entre 10 e 45 °C, conforme relatos de Ras, Steyer e Bernard (2013) e Salama et al. (2018).

Em processo de purificação fotossintética do biogás, um fator determinante diz respeito à temperatura (Jacob et al., 2020). Quanto maior for a temperatura, maior será a capacidade de fixação do CO_2 presente no biogás pelas microalgas, melhorando a taxa de crescimento da biomassa. Como resultado, também ocorre a redução do teor do H₂S no meio de cultivo (Franco et al., 2012; Meier et al., 2017).

Além disso, a variação da temperatura influencia no equilíbrio entre a vazão de líquido e biogás no processo, pois interfere na taxa de dessorção ou absorção dos componentes do biogás. A transferência de massa e a temperatura são grandezas inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior for a temperatura, menor será a transferência de massa gás/líquido. Assim, as temperaturas mais baixas resultam em maior solubilidade do CO_2 e H_2S e possibilitam aumento de remoção destes componentes do biogás (Meier et al., 2017).

No entanto, se o meio de cultivo apresentar alcalinidade média a alta, o impacto da temperatura não é relevante. Temperaturas mais altas podem ser compensadas pela elevação da alcalinidade, que é um aspecto essencial para garantir melhor transferência de massa entre gás e líquido (Rodero et al., 2018).

Apesar de temperaturas mais elevadas favorecerem o desenvolvimento das culturas de microalgas, aumentando a atividade fotossintética, o que poderia ter sido essencial para a fixação do gás sulfídrico no SP1, e tendo em vista que a concentração efluente de H_2S no SP1 foi decrescente ao longo do tempo, chegando a zero, infere-se que o intervalo de temperatura variando entre 13,6 a 39,4°C, foi propício para a dessulfurização no purificador proposto. No SP2, o teor efluente do H_2S foi aumentando gradativamente ao longo do tempo, independente da variação da temperatura registrada no período.

3.2 Efeito do pH

Para o SP1, considerando ser o pH um parâmetro primordial a ser considerado no crescimento das microalgas, quando os valores estavam próximos a 7,5, a adição de NaHCO₃ era feita no fotobiorreator para ajuste em torno de 7,6 a 8,0, necessário para garantir o desenvolvimento da maioria das espécies. Foi este o valor do pH encontrado no ambiente natural da coleta das microalgas. Já para o SP2, por não existir atividade biológica no reator, o pH não foi corrigido.

O Gráfico 1 mostra a variação dos valores de pH medidos diariamente no estado estacionário do SP1.





O Gráfico 1 mostra que houve redução do pH final em todos os dias do experimento, em decorrência da acidificação do meio devido a presença do CO_2 e H₂S contido no biogás. No primeiro dia de leitura, o pH inicial estava em 8,06 e ao final de cinco horas de operação marcava 7,28. Observou-se que o pH era parcialmente restabelecido enquanto o sistema permanecia em repouso. Para Miyawaki et al. (2021), o CO_2 do biogás dissolvido no meio foi absorvido pelas microalgas para realização da fotossíntese, mesmo no período de repouso do sistema, elevando o pH e permitindo a reutilização do meio de cultivo em um novo ciclo de purificação do biogás.

Em decorrência da redução constante do valor do pH registrado, a adição de NaHCO₃ como solução tampão ao SP1 não foi suficiente para manter a alcalinidade alta. De acordo com Ángeles et al. (2020), a alcalinidade mais alta do caldo de cultivo melhora a transferência de massa dos gases ácidos CO₂ e H₂S do biogás para a fase líquida na coluna de absorção, dado que a existência de carbonato/bicarbonato eleva o pH do meio de cultivo.

Fonte: Autores (2022).

Para o SP1, as variações nos valores de pH não influenciaram na remoção do H_2S . Mesmo quando os valores do pH eram mais baixos, a remoção completa do gás sulfídrico foi verificada. Estes resultados diferem dos estudos de Rodero et al. (2018), onde a remoção de H_2S foi obtida nas maiores alcalinidades, correspondendo ao maior pH ao longo da coluna de absorção. Da mesma forma, Franco-Morgado et al. (2017) obtiveram remoção de H_2S de 99,5 ± 0,5% durante a operação de um tanque da microalgas interligado a uma coluna de absorção, usando um meio altamente carbonatado em um pH de 9,5.

Por outro lado, Bahr et al. (2014) demonstraram que o baixo pH no caldo de cultivo, junto com a grande diminuição do pH na coluna de absorção sob baixa alcalinidade, causou a baixa remoção de H₂S, resultando numa redução considerável na remoção de H₂S de 100% para 80% quando o pH na coluna de absorção diminuiu de 7 para 5,4, usando um sistema de coluna de absorção interligada a uma lagoa de microalgas.

O Gráfico 2 apresenta a variação dos valores de pH medidos diariamente anterior e posteriormente à operação do sistema SP2.





O Gráfico 2 mostra que para o SP2, a variação do pH diário medido após a injeção do biogás permaneceu numa faixa entre 4,34 e 5,41. O H₂S dissolvido no meio líquido ao longo do tempo, promoveu apenas dessorção e acúmulo, o que causou a acidificação do meio, e, ao contrário do SP1, não foi restabelecido durante o período de repouso. Uma coloração turva esbranquiçada no reator foi observada, indicando a possível existência de íons sulfurados. Diferentemente do sistema de microalgas, o enxofre não foi absorvido e acumulou-se no reator.

Esta verificação foi coerente com o estudo de Noorain et al. (2019b), que, utilizando um purificador de água embalado com um transportador de esponja para purificar o biogás sob condições atmosféricas, relataram a dificuldade de elevar o pH novamente para 8. Devido à precipitação dos íons HS⁻ e SO₄^{2–} resultante da oxidação de H₂S, a solução líquida se tornava facilmente saturada e mais ácida do que alcalina, com a diminuição do pH. De acordo com os autores, uma alternativa para atingir alta eficiência em termos de recuperação de pH, seria a adição de água doce ao sistema para manter o pH entre 7 e 8.

3.3 Remoção de H₂S

Todos os resultados das análises cromatográficas do biogás bruto indicaram concentrações de H_2S superiores a 1.000 ppm. O mesmo biogás foi usado simultaneamente no SP1 e no SP2.

Fonte: Autores (2022).

Para a análise da remoção de H_2S no SP1, foram usados os resultados da cromatografia do biogás efluente à coluna de absorção, que demonstraram a remoção de 100% de H_2S neste sistema.

No Gráfico 3 estão representados os resultados dos teores de H_2S no biogás purificado no SP1 e SP2, ao longo do tempo. Os valores referem-se às médias das medições diárias e aos desvios-padrão, nos intervalos estudados.



Gráfico 3. Concentração de H2S no biogás purificado

Fonte: Autores (2022).

O Gráfico 3 mostra que houve redução significativa na concentração efluente de gás sulfídrico em ambos os sistemas. Para o SP1, com 30 minutos de operação, a concentração de H₂S foi menor que no SP2, com valores de 11 ppm e 37,6 ppm, respectivamente. A concentração de H₂S no SP1 foi reduzindo ao longo do tempo, e com 180 minutos de operação foi observada a remoção completa deste componente, permanecendo assim até o final do ciclo diário de funcionamento do sistema.

A elevada taxa de remoção verificada, segundo Bahr et al. (2014) e Posadas et al. (2015), pode ter sido decorrente da elevada solubilidade de H₂S no meio de cultivo, devido à sua alta constante adimensional de Henry (2,44 em comparação com 0,83 para CO₂), simultaneamente com a alta concentração de oxigênio dissolvido proveniente da fotossíntese (Bahr et al., 2014; Posadas et al., 2015).

Estudos em condições de laboratório realizados por Lebrero et al. (2016), Posadas et al. (2015), Posadas et al. (2017), Serejo et al. (2015) e Toledo-Cervantes et al. (2017) apontaram que a alta solubilidade aquosa de H₂S foi responsável por elevadas taxas de remoção do gás sulfídrico em sistemas de microalgas.

A tecnologia de purificação do biogás em reatores de microalgas/bactérias está embasada na fixação fotossintética de CO_2 por microalgas e na liberação simultânea de O_2 para o meio líquido de cultivo. O oxigênio liberado é utilizado por bactérias oxidantes de enxofre para a oxidação de H₂S em SO₄²⁻ (Bahr et al., 2014; Muñoz et al., 2015; Posadas et al., 2017).

Meier et al. (2018) analisaram um sistema de purificação de biogás composto por um fotobiorreator conectado a uma coluna de absorção, usando a microalga *Chlorella sorokiniana*. O sistema contínuo foi operado com biogás real, com 1.800 a 3.500 ppm_v de H₂S. O resultado apresentou níveis de remoção de 98% e 100% para CO₂ e H₂S, respectivamente. A remoção do H₂S foi devido a oxidação a sulfato, em decorrência da elevada taxa de O₂ dissolvido no meio líquido. Assim, os autores

concluíram que um processo fotossintético de purificação foi eficiente não apenas para remoção de CO_2 com também de H_2S , e que a rápida oxidação do gás sulfídrico impede a inibição da cultura das microalgas.

Para o SP2, o Gráfico 3 mostra que, de acordo com a inclinação da curva tempo x concentração de H_2S , ocorreu o processo inverso ao SP1, onde a concentração do gás sulfídrico foi aumentando ao longo do tempo de operação, apesar da significativa redução da concentração de H_2S no intervalo estudado. No período de 5 horas, o teor passou de 37,6 ppm para 188,4 ppm, ou seja, um aumento de mais de 500% em relação à concentração inicial registrada com 30 minutos, sugerindo saturação do componente no meio líquido, caso o sistema seja operado ininterruptamente.

O aumento da concentração do H₂S no SP2, segundo Summerfelt et al. (2015), deve-se ao fato de que o efluente resultante da purificação de biogás por lavagem com água possui alta saturação de CO₂ e H₂S dissolvidos no meio líquido, reduzindo o pH. Para Noorain et al. (2019a), o gás sulfídrico dissolvido torna a água corrosiva, podendo levar a lixiviação de metais pesados para fora do sistema, causando poluição. Também este efluente pode ser inadequado para fins de regeneração, considerando os maiores efeitos negativos possíveis dos contaminantes dissolvidos.

Os resultados verificados no SP2 foram diferentes dos obtidos por Noorain et al. (2019b), que demonstraram que o biogás artificial foi purificado com sucesso usando a coluna de lavagem de água à pressão atmosférica. O biogás obtido na purificação apresentou concentração maior que 90% (v/v) de CH₄ e remoção simultânea completa de H₂S, com concentrações afluente de H₂S de 400 e 700 ppm no biogás, com pH mantido em 7,3, e taxa mínima de vazão de gás inferior de 50 L.dia⁻¹.

Desta forma, os resultados demostraram que o sistema SP1, baseado no processo fotossintético com microalgas, apresentou melhor desempenho na dessulfurização do biogás do que o sistema SP2, onde foi usado o processo de lavagem com água à pressão atmosférica.

4. Conclusão

Este trabalho avaliou a eficiência de remoção de gás sulfídrico do biogás pelo processo biológico com microalgas e pelo processo de lavagem com água à pressão atmosférica, em protótipo de purificador do tipo tanque interligado à coluna de absorção, em escala piloto.

Com relação ao parâmetro temperatura, foi observado que o intervalo entre 13,6°C a 39,4°C durante os experimentos, foi propício para a dessulfurização no purificador proposto no SP1. Já no SP2, o teor efluente do H₂S foi aumentando gradativamente ao longo do tempo, independente da variação da temperatura registrada no período.

Para o SP1, as variações nos valores de pH não influenciaram na remoção do H₂S. Mesmo quando os valores do pH eram mais baixos, a remoção completa do gás sulfídrico foi verificada. Para o SP2, o H₂S dissolvido no meio líquido ao longo do tempo, promoveu apenas dessorção e acúmulo, o que causou a acidificação do meio, e, ao contrário do SP1, não foi restabelecido durante o período de repouso. Uma coloração turva esbranquiçada no reator foi observada, indicando a possível existência de íons sulfurados. Diferentemente do sistema de microalgas, o enxofre não foi absorvido e acumulou-se no reator, saturando o meio.

As análises da cromatografia gasosa registraram concentrações acima de 1.000 ppm no biogás bruto. Os resultados demostraram que para o sistema operado com microalgas, SP1, a remoção do H₂S foi de 100% a partir de 180 minutos de funcionamento. Assim, esta configuração de purificador demonstrou ser uma tecnologia biológica eficiente para a redução do gás sulfídrico presente no biogás. Com os resultados obtidos, as concentrações de H₂S estão de acordo com as especificações e requisitos para injeção na rede de biogás natural.

Para o sistema de lavagem com água, SP2, apesar dos resultados apresentarem valores relevantes quanto à remoção do gás sulfídrico, foi observado que a concentração foi aumentando ao longo do tempo e, no final de 5 horas, houve um aumento

de mais de 500% em relação à concentração inicial efluente, com forte tendência de aumento, podendo chegar à saturação total caso o funcionamento seja contínuo. Além disso, uma coloração turva esbranquiçada no reator foi observada, indicando a possível existência de íons sulfurados, requerendo cuidados especiais no descarte da água.

Desta forma, a remoção do gás sulfídrico por meio do processo biológico com microalgas foi realizada com sucesso em purificador em escala piloto, sendo seu desempenho classificado como promissor, com remoção total do H₂S presente no biogás. Já para o sistema baseado em lavagem com água, os resultados mostraram ser um processo ineficiente, uma vez que a operação por longo período pode levar a saturação total do gás sulfídrico no meio líquido.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se a verificação da eficiência de remoção do H₂S pelo processo biológico com microalgas com alimentação contínua de biogás; e a avaliação da produção de biogás a partir de biomassa de microalgas cultivadas no fotobiorreator.

Referências

Ángeles, R., Arnaiz, E., Gutiérrez, J., Sepúlveda-Muñoz, C. A., Fernández-Ramos, O., Muñoz, R., & Lebrero, R. (2020). Optimization of photosynthetic biogas upgrading in closed photobioreactors combined with algal biomass production. *Journal of Water Process Engineering*, *38*, 101554.

Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., & Lyczko, N. (2017). A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. Waste and Biomass Valorization 2017 8:2, 8(2), 267–283.

Aziz, M. M. A., Kassim, K. A., ElSergany, M., Anuar, S., Jorat, M. E., Yaacob, H., Ahsan, A., Imteaz, M. A., & Arifuzzaman. (2020). Recent advances on palm oil mill effluent (POME) pretreatment and anaerobic reactor for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *119*, 106215.

Bahr, M., Díaz, I., Dominguez, A., González Sánchez, A., & Muñoz, R. (2014). Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. *Environmental Science and Technology*, 48(1), 573–581.

Budzianowski, W. M., Wylock, C. E., & Marciniak, P. A. (2017). Power requirements of biogas upgrading by water scrubbing and biomethane compression: Comparative analysis of various plant configurations. *Energy Conversion and Management*, 141, 2–19.

Cabrera-Codony, A., Santos-Clotas, E., Ania, C. O., & Martín, M. J. (2018). Competitive siloxane adsorption in multicomponent gas streams for biogas upgrading. *Chemical Engineering Journal*, 344, 565–573.

Cai, W. J., Huang, W. J., Luther, G. W., Pierrot, D., Li, M., Testa, J., Xue, M., Joesoef, A., Mann, R., Brodeur, J., Xu, Y. Y., Chen, B., Hussain, N., Waldbusser, G. G., Cornwell, J., & Michael Kemp, W. (2017). Redox reactions and weak buffering capacity lead to acidification in the Chesapeake Bay. *Nature Communications 2017 8:1*, 8(1), 1–12.

Cano, P. I., Colón, J., Ramírez, M., Lafuente, J., Gabriel, D., & Cantero, D. (2018). Life cycle assessment of different physical-chemical and biological technologies for biogas desulfurization in sewage treatment plants. *Journal of Cleaner Production*, 181, 663–674.

Cherosky, P., & Li, Y. (2013). Hydrogen sulfide removal from biogas by bio-based iron sponge. Biosystems Engineering, 114(1), 55-59.

Cristiano, D. M., de A. Mohedano, R., Nadaleti, W. C., de Castilhos Junior, A. B., Lourenço, V. A., Gonçalves, D. F. H., & Filho, P. B. (2020). H2S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy. *Renewable Energy*, 154, 151–160.

Arespacochaga, N., Valderrama, C., Mesa, C., Bouchy, L., & Cortina, J. L. (2014). Biogas biological desulphurisation under extremely acidic conditions for energetic valorisation in Solid Oxide Fuel Cells. *Chemical Engineering Journal*, 255, 677–685.

Dewil, R., Appels, L., & Baeyens, J. (2006). Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management*, 47(13–14), 1711–1722.

Franco-Morgado, M., Alcántara, C., Noyola, A., Muñoz, R., & González-Sánchez, A. (2017). A study of photosynthetic biogas upgrading based on a high rate algal pond under alkaline conditions: Influence of the illumination regime. *Science of The Total Environment*, *592*, 419–425.

Franco-Morgado, M., Tabaco-Angoa, T., Ramírez-García, M. A., & González-Sánchez, A. (2021). Strategies for decreasing the O2 content in the upgraded biogas purified via microalgae-based technology. *Journal of Environmental Management*, 279, 111813.

Franco, M. C., Buffing, M. F., Janssen, M., Lobato, C. V., & Wijffels, R. H. (2012). Performance of Chlorella sorokiniana under simulated extreme winter conditions. *Journal of Applied Phycology*, 24(4), 693–699.

Ghaib, K., & Ben-Fares, F. Z. (2018). Power-to-Methane: A state-of-the-art review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 433-446.

Huttenhuis, P. J. G., Agrawal, N. J., Hogendoorn, J. A., & Versteeg, G. F. (2007). Gas solubility of H2S and CO2 in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 55(1–2), 122–134.

Jacob, J. M., Ravindran, R., Narayanan, M., Samuel, S. M., Pugazhendhi, A., & Kumar, G. (2020). Microalgae: A prospective low cost green alternative for nanoparticle synthesis. *Current Opinion in Environmental Science and Health*.

Jiang, X., Wu, J., Jin, Z., Yang, S., & Shen, L. (2020). Enhancing the removal of H2S from biogas through refluxing of outlet gas in biological bubble-column. *Bioresource Technology*, 299, 122621.

Konrad, O., Akwa, J. V., Koch, F. F., Tonetto, M., & Jaqueline, L. (2016). Quantification and characterization of the production of biogas from blends of agroindustrial wastes in a large-scale demonstration plant. Acta Scientiarum. Technology, 38(4), 415–421.

Lebrero, R., Toledo-Cervantes, A., Muñoz, R., del Nery, V., & Foresti, E. (2016). Biogas upgrading from vinasse digesters: a comparison between an anoxic biotrickling filter and an algal-bacterial photobioreactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *91*(9), 2488–2495.

Li, L., Zhang, J., Lin, J., & Liu, J. (2015). Biological technologies for the removal of sulfur containing compounds from waste streams: bioreactors and microbial characteristics. World Journal of Microbiology and Biotechnology 2015 31:10, 31(10), 1501–1515.

Li, Y., Zhang, W., & Xu, J. (2014). Siloxanes removal from biogas by a lab-scale biotrickling filter inoculated with Pseudomonas aeruginosa S240. Journal of Hazardous Materials, 275, 175–184.

Meier, L., Barros, P., Torres, A., Vilchez, C., & Jeison, D. (2017). Photosynthetic biogas upgrading using microalgae: Effect of light/dark photoperiod. Renewable Energy, 106, 17–23.

Meier, L., Stará, D., Bartacek, J., & Jeison, D. (2018). Removal of H2S by a continuous microalgae-based photosynthetic biogas upgrading process. *Process Safety and Environmental Protection*, 119, 65–68.

Miyawaki, B., Mariano, A. B., Vargas, J. V. C., Balmant, W., Defrancheschi, A. C., Corrêa, D. O., Santos, B., Selesu, N. F. H., Ordonez, J. C., & Kava, V. M. (2021). Microalgae derived biomass and bioenergy production enhancement through biogas purification and wastewater treatment. *Renewable Energy*, *163*, 1153–1165.

Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I., & Jeison, D. (2015). A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(4), 727–759.

Noorain, R., Kindaichi, T., Ozaki, N., Aoi, Y., & Ohashi, A. (2019a). Integrated biological-physical process for biogas purification effluent treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 83, 110–122.

Noorain, R., Kindaichi, T., Ozaki, N., Aoi, Y., & Ohashi, A. (2019b). Biogas purification performance of new water scrubber packed with sponge carriers. *Journal of Cleaner Production*, 214, 103–111.

Pipatmanomai, S., Kaewluan, S., & Vitidsant, T. (2009). Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H2S removal by activated carbon in small pig farm. *Applied Energy*, 86(5), 669–674.

Popat, S. C., & Deshusses, M. A. (2008). Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: Opportunities and challenges. *Environmental Science and Technology*, 42(22), 8510–8515.

Posadas, E., Serejo, M. L., Blanco, S., Pérez, R., García-Encina, P. A., & Muñoz, R. (2015). Minimization of biomethane oxygen concentration during biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors. *Algal Research*, *12*, 221–229.

Posadas, E., Marín, D., Blanco, S., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2017). Simultaneous biogas upgrading and centrate treatment in an outdoors pilot scale high rate algal pond. *Bioresource Technology*, 232, 133–141.

Ras, M., Steyer, J. P., & Bernard, O. (2013). Temperature effect on microalgae: a crucial factor for outdoor production. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 2013 12:2, 12*(2), 153–164.

Rasi, S., Läntelä, J., & Rintala, J. (2011). Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review. Energy Conversion and Management, 52(12), 3369–3375.

Rodero, M. del R., Lebrero, R., Serrano, E., Lara, E., Arbib, Z., García-Encina, P. A., & Muñoz, R. (2019). Technology validation of photosynthetic biogas upgrading in a semi-industrial scale algal-bacterial photobioreactor. *Bioresource Technology*, 279, 43–49.

Rodero, M. del R., Posadas, E., Toledo-Cervantes, A., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2018). Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. *Algal Research*, *33*, 284–290.

Ryckebosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. Biomass and Bioenergy, 35(5), 1633–1645.

Salama, E. S., Hwang, J. H., El-Dalatony, M. M., Kurade, M. B., Kabra, A. N., Abou-Shanab, R. A. I., Kim, K. H., Yang, I. S., Govindwar, S. P., Kim, S., & Jeon, B. H. (2018). Enhancement of microalgal growth and biocomponent-based transformations for improved biofuel recovery: A review. *Bioresource Technology*, 258, 365–375.

Schweigkofler, M., & Niessner, R. (2001). Removal of siloxanes in biogases. Journal of Hazardous Materials, 83(3), 183-196.

Serejo, M. L., Posadas, E., Boncz, M. A., Blanco, S., García-Encina, P., & Muñoz, R. (2015). Influence of biogas flow rate on biomass composition during the optimization of biogas upgrading in microalgal-bacterial processes. *Environmental Science and Technology*, *49*(5), 3228–3236.

Summerfelt, S. T., Zühlke, A., Kolarevic, J., Reiten, B. K. M., Selset, R., Gutierrez, X., & Terjesen, B. F. (2015). Effects of alkalinity on ammonia removal, carbon dioxide stripping, and system pH in semi-commercial scale water recirculating aquaculture systems operated with moving bed bioreactors. *Aquacultural Engineering*, *65*, 46–54.

Toledo-Cervantes, A., Madrid-Chirinos, C., Cantera, S., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2017). Influence of the gas-liquid flow configuration in the absorption column on photosynthetic biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors. *Bioresource Technology*, 225, 336–342.

Tu, X., Li, J., Feng, R., Sun, G., & Guo, J. (2016). Comparison of Removal Behavior of Two Biotrickling Filters under Transient Condition and Effect of pH on the Bacterial Communities. *PLOS ONE*, 11(5), e0155593.

Valle, A., Fernández, M., Ramírez, M., Rovira, R., Gabriel, D., & Cantero, D. (2018). A comparative study of eubacterial communities by PCR-DGGE fingerprints in anoxic and aerobic biotrickling filters used for biogas desulfurization. *Bioprocess and Biosystems Engineering 2018 41:8, 41*(8), 1165–1175.

Van der Heyden, C., Vanthillo, B., Pieters, J. G., Demeyer, P., & Volcke, E. I. P. (2016). Mechanistic Modeling of Pollutant Removal, Temperature, and Evaporation in Chemical Air Scrubbers. *Chemical Engineering & Technology*, *39*(10), 1785–1796.

Vikrant, K., Kailasa, S. K., Tsang, D. C. W., Lee, S. S., Kumar, P., Giri, B. S., Singh, R. S., & Kim, K. H. (2018). Biofiltration of hydrogen sulfide: Trends and challenges. *Journal of Cleaner Production*, 187, 131–147.

Xu, M., Xue, Z., Sun, S., Zhao, C., Liu, J., Liu, J., & Zhao, Y. (2020). Co-culturing microalgae with endophytic bacteria increases nutrient removal efficiency for biogas purification. *Bioresource Technology*, *314*, 123766.

Zhang, Y., Oshita, K., Kusakabe, T., Takaoka, M., Kawasaki, Y., Minami, D., & Tanaka, T. (2020). Simultaneous removal of siloxanes and H2S from biogas using an aerobic biotrickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, *391*, 122187.

Zhou, Q., Liang, H., Yang, S., & Jiang, X. (2015). The Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas in a Microaerobic Biotrickling Filter Using Polypropylene Carrier as Packing Material. *Applied Biochemistry and Biotechnology 2015 175:8*, 175(8), 3763–3777.