

RENATA DE BELLO SOLCIA GUERRERO

Biodessulfurização do biogás gerado no processo de digestão anaeróbia da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cervejeira.

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutorado em Química

Orientadora: Profa. Dra. Denise Bevilaqua

**Araraquara
2015**

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Nascimento: 18 de julho de 1987

Nacionalidade: brasileira

Naturalidade: Araraquara, SP

Estado Civil: casada

Filiação: Renato Bento Solcia e Odette de Bello Solcia

Documento de Identidade: RG. 41.260.669-0

Cadastro de Pessoa Física: 366.050.228-66

Formação Acadêmica

Curso de Bacharelado em Química Tecnológica, concluído em 2008 pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Mestrado em Química pelo Programa de Pós-Graduação em Química, concluído em 2011 pelo Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Doutorado em Química pelo Programa de Pós-Graduação em Química, concluído em 2015 pelo Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Trabalhos Publicados

SOLCIA, R. B.; RAMIREZ, M.; CANTERO, D.; BEVILAQUA, D.; GARCIA JÚNIOR. Hydrogen sulphide removal from air by biotrickling filter using open-pore polyurethane foam as a carrier. **Biochemical Engineering Journal**, v. 84, p. 1-8, 2014.

GUERRERO, R. B. S.; BEVILAQUA, D. Biotrickling filtration of biogas produced from the wastewater treatment plant of a brewery. **Journal of Environmental Engineering**, p. 04015010-1-04015010-7, 2015.

SOLCIA, R. B.; RAMIREZ, M.; CANTERO, D.; BEVILAQUA, D.; GARCIA JÚNIOR, O. Remoção de H₂S de ar por *Thiobacillus denitrificans* utilizando biofiltro percolador. In: XXIV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2011, Salvador.

SOLCIA, R. B.; RAMIREZ, M.; CANTERO, D.; BEVILAQUA, D.; GARCIA JÚNIOR, O. Removal of hydrogen sulfide from air by *Thiobacillus denitrificans* using a biotrickling filter. In: WORKSHOP ON BIOPROCESS FOR THE MINING INDUSTRY AND ENVIRONMENT, 2011, Araraquara.

SOLCIA, R. B.; RAMIREZ, M.; CANTERO, D.; BEVILAQUA, D. El uso del *Thiobacillus denitrificans* para la eliminación de H₂S de aire por biofiltración. In: CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA Y INGENIERÍA QUÍMICA, 2012, Habana.

BORGES, M. S.; SOLCIA, R. B.; BEVILAQUA, D. Thiosulphate oxidation by strains of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. In: 20th INTERNATIONAL BIOHYDROMETALLURGY SYMPOSIUM, 2013, Chile.

RENATA DE BELLO SOLCIA GUERRERO

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 23 de abril de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Profª. Drª. DENISE BEVILAQUA (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. ARNALDO SARTI
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Profª. Drª. RENATA PIACENTINI RODRIGUEZ
Universidade Federal de Alfenas / UNIFAL / Poços de Caldas - MG



Prof. Dr. CLAUDIO AUGUSTO OLLER DO NASCIMENTO
Escola Politécnica / USP / São Paulo - SP



Profª. Drª. MÔNICA CRISTINA TEIXEIRA
Escola de Farmácia / UFOP / Ouro Preto - MG

Dedico este trabalho à Deus por sempre me conceder sabedoria para as escolhas dos melhores caminhos, coragem para acreditar, força para não desistir e proteção para me amparar.

Ao meu marido Juan, pelo apoio, confiança e motivação incondicional, sempre me impulsionando em direção a novos desafios;

Ao meu filho, por renovar minha alegria de viver a cada dia.

Aos meus pais pelo exemplo de perseverança e força de vontade e por todo suporte que foram imprescindíveis para a conclusão de mais esta etapa. Sem eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha orientadora Dra. Denise Bevilaqua, por acreditar que eu seria capaz e que durante esses anos de convívio me ensinou muito. Agradeço também pelo apoio e compreensão nas dificuldades encontradas por esse caminho, principalmente após o nascimento do Théo.

Aos meus pais, Odette e Renato que sempre primaram pela minha educação, e meus irmãos, Roberta e João Paulo, que sempre estiveram presentes.

Ao meu marido, Juan, por acreditar que valeria a pena e ao meu filho, Théo Lucas, simplesmente por estar presente.

Aos meus amigos e companheiros do grupo de “Bioprocessos aplicados à mineração e ao meio ambiente”:

Íris, uma amiga mais que especial, muito obrigada pelo incentivo e por acreditar que tudo daria certo mesmo quando eu já estava sem esperanças. Você foi essencial.

Ana Laura, Josi, Maiara e Fabi. Amigas e companheiras, sempre dispostas a ajudar, vocês foram fundamentais nesses anos de trabalho.

Raquel, que tanto me ajudou quando eu mais precisei. Serei eternamente grata.

Maurício, Milena, Laíze, Stella, Rodolfo e Waldenir, obrigada pelo apoio, ajuda e amizade.

Aos amigos do grupo de “Reactores Biológicos y Enzimáticos”:

Prof. Dr. Domingo Cantero, Dr. Martín Ramírez Muñoz e Dr. Maikel Fernández pela assessoria e apoio incondicional em todos os momentos que necessitei.

Aos amigos de longa data:

Flávio Caires e Thiago Pugliesi, amigos especiais que seguiram seus destinos mas sempre estiveram presentes quando precisei.

Aos amigos e companheiros da Heineken:

Renato, Anderson, Jaime, Ricardo, Ricardo Lima e Jeferson por me receberem no laboratório da Heineken e por estarem sempre dispostos a me ajudar.

À Capes e ao CNPq pelo auxílio concedido, que foi de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Atualmente a utilização de gases ricos energeticamente, como o biogás gerado em estações de tratamento de águas residuárias, está se tornando cada vez mais interessante devido ao aumento das restrições ambientais e econômicas associadas aos combustíveis fósseis. No entanto, o aproveitamento desses gases está claramente limitado pela presença de compostos reduzidos de enxofre e principalmente pelo sulfeto de hidrogênio (H_2S), presente em concentrações relativamente altas (500 – 20.000 ppmv).

Neste trabalho foram realizados ensaios para o estudo da remoção do H_2S contido no biogás produzido no reator anaeróbio da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cervejeira (Araraquara, SP) utilizando um biofiltro percolador em escala de laboratório em condições anóxicas. Para isto, um consórcio de micro-organismos nitrato-redutores e sulfeto-oxidantes obtido a partir do lodo anaeróbio do mesmo reator anaeróbio foi imobilizado sobre espuma de poro aberto de poliuretano. Foram estudadas algumas variáveis operacionais, tais como, o efeito da temperatura, da concentração de nitrato (receptor final de elétrons) no meio líquido, do tempo de residência (EBRT) e da velocidade superficial do meio líquido (TLV). A inoculação do biofiltro percolador com o consórcio de micro-organismos obtidos a partir do lodo anaeróbio do reator UASB da indústria cervejeira demonstrou ser altamente eficiente para o desenvolvimento de uma comunidade de microbiana oxidante de enxofre. O esgotamento do nitrato e do nitrito (receptores finais de elétrons) do meio líquido resultou numa notável desestabilização do sistema, com consequente diminuição da eficiência de remoção (RE), que chegou a cair para 0%. O biofiltro percolador apresentou melhor desempenho em temperaturas no intervalo de 31 a 42 °C ($\text{RE} = 91,8 \pm 5,5\%$), sendo que a 22 °C, a RE caiu para 39% (carga de alimentação (L) = $5,3 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, EBRT = 2,9 min). O efeito da TLV (4,4; 7,4 e 11 m h^{-1}) foi significativo apenas para o EBRT de 1,6 min, no qual a RE diminuiu de 50,9% ($4,4 \text{ m h}^{-1}$) para 33,7% ($7,3 \text{ m h}^{-1}$). Também foi observado que é possível aumentar a RE fragmentando-se a corrente gasosa em duas partes e alimentando-a em diferentes pontos do biofiltro. Para uma corrente de biogás/ H_2S com velocidade de $17,5 \text{ m h}^{-1}$ fragmentada em duas partes e alimentada no ponto 0 e a 19,7 cm deste ponto a RE aumentou de 51% para 98%.

Palavras-chave: Biodessulfurização; Biogás; Biofiltro percolador; Espuma de poliuretano.

ABSTRACT

Currently, the use of energy-rich gases such as biogas generated in wastewater treatment plants is becoming more attractive due environmental and economic constraints associated with fossil fuels. However, the use of such gases is clearly limited by the presence of reduced sulfur compound, such as, hydrogen sulfide (H_2S), present in relatively high concentrations (500-20,000 ppmv).

In this work, experiments were carried out in order to study H_2S removal from biogas produced from an anaerobic reactor of the wastewater treatment plant of a Brewery Industry (Araraquara, SP) using a lab-scale biotrickling filter, in anoxic conditions. A consortium of nitrate-reducing, sulfide-oxidizing microorganisms, obtained from the anaerobic sludge of the same anaerobic reactor was immobilized on open-pore polyurethane foam. Some operational parameters were investigated, such as, the effect of temperature, nitrate concentration (final electron acceptor) in the trickling medium, the empty bed residence time (EBRT), and the trickling liquid velocity (TLV). The development of biofilm utilizing microorganisms from UASB reactor showed a high performance. The results showed that nitrate and nitrite (final electron acceptors) depletion on the trickling medium resulted in remarkable instability of the system, with consequent decrease on the removal efficiency (RE), which came to drop to 0%. The biotrickling filter showed better performance in the temperature range between 31 – 42 °C (RE) = $91.8 \pm 5.5\%$), wherein at 22 °C, RE dropped to 39% (inlet load (L) = $5.3 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, EBRT = 2.9 min). The TLV effect (4.4, 7.4 and 11 m h^{-1}) was significant only for EBRT of 1.6 min, in which RE decreased from 50.9% (4.4 m h^{-1}) to 33.7% (7.3 m h^{-1}). It was also observed that it is possible to increase the RE fragmenting the gas stream into two parts and feeding at different points of the biofilter. For a biogas/ H_2S gas stream of 17.5 m h^{-1} fragmented into two parts and fed at point 0 and at 19.7 cm from this point, RE increased from 51% to 98%.

Keywords: Biodesulfurization; Biogas; Biotrickling filter; polyurethane foam.

SUMÁRIO

DADOS CURRICULARES	2
AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVO	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Digestão Anaeróbia no tratamento de águas residuárias.....	21
3.2 O Biogás e seu Uso.....	22
3.3 A presença do H ₂ S no biogás e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente	25
3.4 Tecnologias Físico-Químicas para remoção de H ₂ S de Biogás.....	28
3.4.1 <i>Remoção do H₂S durante o processo de digestão anaeróbia</i>	28
3.4.2 <i>Remoção do H₂S após o processo de digestão anaeróbia envolvendo adsorção em sólidos adsorventes</i>	28
3.4.3 <i>Remoção do H₂S após o processo de digestão anaeróbia envolvendo a absorção do H₂S em soluções aquosas</i>	30
3.4.4 <i>Remoção do H₂S após o processo de digestão anaeróbia via separação por membranas</i>	31
3.5 Tecnologias Biológicas para remoção de H ₂ S de Biogás.....	31
3.5.1 <i>Micro-organismos envolvidos</i>	32
3.5.2 <i>Biodessulfurização durante a digestão anaeróbia por Injeção de ar/oxigênio no sistema</i>	36
3.5.3 <i>Biodessulfurização após a digestão anaeróbia</i>	37
3.5.3.1 <i>Biolavadores</i>	37
3.5.3.2 <i>Biofiltros</i>	39
3.5.3.3 <i>Biofiltros percoladores</i>	41
3.5.4 <i>Biolavadores para a dessulfurização de biogás</i>	46

3.5.5	<i>Biofiltros percoladores aeróbios para a dessulfurização de biogás</i>	47
3.5.6	<i>Biofiltros percoladores anóxicos para a dessulfurização de biogás</i>	49
3.5.7	<i>Processos combinados</i>	51
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1	Sistema experimental	53
4.2	Micro-organismos	56
4.3	Meio de cultivo	56
4.4	Características do suporte	57
4.5	Desenvolvimento do biofilme	57
4.6	Estudo das principais variáveis operacionais sobre a eficiência do processo	58
4.6.1	<i>Estudo da concentração inicial nitrato no meio de cultivo</i>	60
4.6.2	<i>Estudo do efeito da deposição de enxofre sobre a espuma de poro aberto de poliuretano</i>	60
4.6.3	<i>Estudo do efeito da temperatura</i>	61
4.6.4	<i>Estudo do efeito do EBRT e da TLV em diferentes alturas do biofiltro percolador</i>	61
4.6.5	<i>Balanço de massa acumulativo</i>	62
4.7	Métodos de análise	62
4.7.1	<i>Determinação da concentração celular em suspensão</i>	62
4.7.2	<i>Determinação da concentração celular imobilizada</i>	63
4.7.3	<i>Determinação da concentração de tiosulfato</i>	64
4.7.4	<i>Determinação da concentração de sulfato</i>	64
4.7.5	<i>Determinação da concentração de nitrato</i>	65
4.7.6	<i>Determinação da concentração de nitrito</i>	66
4.7.7	<i>Determinação da concentração de gás sulfídrico</i>	66
4.7.7.1	<i>Método Tutweiler</i>	67
4.7.7.2	<i>Sensor</i>	68
4.7.8	<i>Preparação das amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	Desenvolvimento e adaptação do biofilme do consórcio de micro-organismos nitrato-redutores e sulfeto-oxidantes sobre espuma de poliuretano	70
5.2	Estudo do efeito de algumas variáveis operacionais	77
5.2.1	Efeito da concentração de nitrato no meio líquido	77

5.2.2	Variação diária da composição do biogás	79
5.2.3	Efeito da temperatura	80
5.2.4	Efeito do EBRT e da TLV em diferentes alturas do biofiltro percolador	82
5.3	Balanço de Massa Acumulativo	85
5.4	Desempenho do biofiltro percolador no tratamento do H ₂ S	86
6.	CONCLUSÕES	89
	PERSPECTIVAS FUTURAS	90
	REFERÊNCIAS	91
	ANEXO	98
	APÊNDICE	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama simplificado do processo de digestão anaeróbia.	22
Figura 2 – Efeitos toxicológicos à saúde pela exposição ao H ₂ S.	27
Figura 3 – Esquema representativo do ciclo do enxofre.	32
Figura 4 – Representação de um Biolavador.	38
Figura 5 – Representação de um Biofiltro.	39
Figura 6 – Representação de um Biofiltro Percolador.	42
Figura 7 – Inóculos para biofiltros percoladores.	44
Figura 8 – Esquema de uma curva típica de capacidade de eliminação versus carga, para um biofiltro percolador.	45
Figura 9 – Esquema do processo Bio-SR.	51
Figura 10 – Imagem do mini-laboratório montado na Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria Cervejeira (Araraquara, SP).	53
Figura 11 – Esquema do sistema experimental. 1. Reservatório de água; 2. Bomba a Vácuo; 3. Rotâmetro de biogás/H ₂ S; 4. Biofiltro percolador; 5. Difusor; 6. Bomba de recirculação de nutrientes; 7. Banho térmico; 8. Rotâmetro de recirculação de nutrientes; 9. Controlador de pH; 10. Depósito de NaOH.	54
Figura 12 – Imagem do sistema experimental montado e operado na Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria Cervejeira (Araraquara, SP).	55
Figura 13 – Cubos de espuma de poro aberto de poliuretano.	57
Figura 14 – Condições operacionais utilizadas durante os 388 dias de ensaio.	59
Figura 15 – Câmara de Neubauer.	63
Figura 16 – Bureta Tutweiler.	68
Figura 17 – Evolução da concentração de tiosulfato (■), sulfato (▲) e nitrito (●) durante o período de imobilização dos micro-organismos. A união dos pontos não representa continuidade.	70
Figura 18 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura Convencional do biofilme desenvolvido sobre a espuma de poliuretano após 388 dias de experimento, com diferentes aumentos.	73

Figura 19 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (FEG) do biofilme desenvolvido sobre a espuma de poliuretano após 388 dias de experimento, com diferentes aumentos.	74
Figura 20 – Imagens do biofiltro percolador no início dos ensaios (A) e após 73 dias de experimento (B).	75
Figura 21 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (FEG) do biofilme desenvolvido sobre a espuma de poliuretano após 388 dias de experimento; (B) Análise qualitativa de dispersão de energia de raios X (EDS). Os pontos marcados na Figura A se referem aos pontos de análise.	76
Figura 22 – Concentrações de (A) sulfato (●), nitrato (■), e nitrito (▲) no meio de recirculação de nutrientes; (B) carga de alimentação de H ₂ S (◆), tempo de residência (▲), e temperatura (●) e (C) RE (□) e concentração de entrada (●) e saída (○) de H ₂ S.	78
Figura 23 – Temperatura dentro do biofiltro (▲) e RE (■) em função do tempo.	80
Figura 24 – RE em função da temperatura do biofiltro percolador em diferentes valores de EBRT: 1,6 min (▲); 2,9 min (■); 2,9 min, após a deposição de S ⁰ sobre a espuma de poliuretano (□) e 6,2 min (◆).	81
Figura 25 – RE em função da altura do leito preenchido, do biofiltro percolador, em diferentes valores de EBRT: (A) 6,2 (B) 2,9 e (C) 1,6 min e TLV: 4,4 (■); 7,4 (○) e 11 m h ⁻¹ (▲).	83
Figura 26 – RE em função da altura do leito preenchido do biofiltro para uma corrente gasosa com velocidade superficial de 17,5 m h ⁻¹ alimentada a 0 cm (▲) e a 0 e 19,7 cm (■); e para uma corrente de 22,8 m h ⁻¹ alimentado a 0, 5,2 e 26,7 cm (●).	84
Figura 27 – Evolução das principais espécies envolvidas na oxidação do H ₂ S no biofiltro percolador anóxico: (■) H ₂ S consumido; (○) SO ₄ ²⁻ gerado; (Δ) S ⁰ gerado; (▼) NO ₃ ⁻ consumido; (◇) NO ₂ ⁻ gerado. **Durante este período o sistema ficou completamente parado devido à falta de energia; *Durante estes períodos o sistema não foi alimentado com biogás/H ₂ S para que os micro-organismos consumissem o enxofre acumulado.	86

Figura 28 – Capacidade de remoção de H ₂ S em função da carga de entrada em diferentes condições experimentais: (●) T < =28 °C; (●) T entre 29 e 42 °C; (▼) Baixa [NO ₃ ⁻]; (▲) Início dos ensaios; (■) S ⁰ acumulado; (◆) EBRT = 1,6 min; (◆) EBRT = 6,2 min e (□) Outras condições.	87
Figura 29 – Curva padrão de nitrato.....	100
Figura 30 – Curva padrão de nitrito.....	101
Figura 31 – Curva padrão de sulfato.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do biogás em função do substrato utilizado.....	23
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do H ₂ S.	26
Tabela 3 – Exemplos de bactérias oxidantes de enxofre.	34
Tabela 4 – Problemas operacionais associados aos diferentes tipos de bioreator. ...	46
Tabela 5 – Detalhes das condições operacionais estabelecidas durante o estudo da concentração inicial de nitrato no meio de cultivo.	60
Tabela 6 – Detalhes das condições operacionais estabelecidas durante o estudo do efeito do EBRT e da TLV.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists

C_0 : concentração de H_2S na entrada (ppmv)

C_s : concentração de H_2S na saída (ppmv)

$\bar{C}_0$: concentração de H_2S na entrada ($g\ m^{-3}$)

$\bar{C}_s$: concentração de H_2S na saída ($g\ m^{-3}$)

DSMZ: German Collection of Microorganisms and Cell Cultures

EBRT: tempo de residência (s)

EC: capacidade de remoção ($g\ m^{-3}h^{-1}$)

EDS: análise qualitativa de dispersão de energia de raios X

L: carga de alimentação ($g\ m^{-3}h^{-1}$)

ORP: potencial de óxido-redução

ppbv: partes por bilhão em volume ($\mu L\ m^{-3}$)

ppmv: partes por milhão em volume ($mL\ m^{-3}$)

Q: vazão do gás (m^3h^{-1})

R: porcentagem de remoção (%)

M_{I_2} : concentração da solução de I_2 ($mol\ L^{-1}$)

MM: massa molar ($g\ mol^{-1}$)

P: pressão (atm)

T: temperatura ($^{\circ}C$ ou K)

V: volume recheado (m^3)

$V_{biogás}$: volume de biogás coletado na bureta Tutweiler ($0,0001\ m^3$)

V_{I_2} : volume de I_2 gasto na titulação

UASB: Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactor

TLV: trickling liquid velocity

TLV-STEL: Threshold limit value – Short time exposure limit

TLV-TWA: Threshold limit value – Time weight average

1. INTRODUÇÃO

A demanda mundial de energia está aumentando rapidamente, sendo que aproximadamente 88% dessa demanda é proveniente dos combustíveis fósseis, o que gera um grande interesse em alternativas renováveis ao sistema energético atual. Neste contexto, o biogás terá um papel importante no futuro, já que é uma fonte de energia versátil, renovável e que pode ser usado para substituir os combustíveis fósseis na produção de calor e energia, podendo ainda ser utilizado como combustível para veículos (WELLAND, 2010). O uso do biogás ainda auxilia na redução da emissão dos gases estufa, uma vez que o metano contribui diretamente para o efeito estufa, sendo 28 vezes mais poluente do que o dióxido de carbono.

Atualmente, muitas estações de tratamento de efluentes industriais utilizam digestores anaeróbios para a degradação da matéria orgânica, proveniente de alguma etapa do processo. A digestão anaeróbia é um processo biológico, tecnologicamente simples e efetivo para o tratamento de diferentes resíduos orgânicos (KARAKASHEV et al., 2005). É um processo microbiano natural que ocorre espontaneamente e gera uma mistura de gases conhecida como biogás (composto principalmente por metano, dióxido de carbono e traços de outros gases como o H_2S) (AHAMMAD et al., 2008). Devido à grande quantidade de metano, tipicamente 60%, o biogás possui um alto poder calorífico (CHYNOWETH et al., 2001) podendo ser utilizado para geração de calor e eletricidade. No entanto, um fator limitante para a utilização desse biogás é a grande variedade de contaminantes presentes em sua composição, tais como compostos de enxofre, siloxanos, hidrocarbonetos e compostos orgânicos halogenados. O mais prejudicial para os equipamentos de conversão de energia é o H_2S que é muito corrosivo e pode estar presente em concentrações entre 500 ppmv e 20.000 ppmv (2% v/v), podendo provocar a corrosão de peças metálicas, degradar os motores e formar dióxido de enxofre (SO_2) durante sua combustão para produção de eletricidade (FORTUNY et al., 2008).

Além de ser tóxico e corrosivo, o H_2S possui um odor característico e desagradável de ovo podre (TANG et al., 2009). Portanto, a remoção de H_2S de gases ricos em energia é necessária não somente por razões operacionais, mas também por razões ambientais e de segurança (FORTUNY et al., 2008). A maioria dos geradores de energia elétrica que utilizam biogás como combustível requerem um

conteúdo máximo de H_2S de 50 ppmv (MONCAYO ROMERO, 2008). Também é importante considerar que o H_2S não está presente somente no biogás proveniente de digestores, mas também em correntes gasosas diversas, como no gás gerado em aterros, no gás natural, e, portanto deve ser removido antes do seu uso em diferentes aplicações para geração de energia (BASPINAR et al., 2011).

Existem inúmeras tecnologias disponíveis atualmente para a dessulfurização de biogás que podem ser classificadas como processos físicos (absorção e adsorção utilizando fases sólida e líquida), químicos (absorção química utilizando soluções oxidantes ou alcalina), e biológicos (de ARESPACOCCHAGA et al., 2014). As tecnologias físico-químicas necessitam de grandes investimentos e possuem altos custos operacionais; desta forma, as tecnologias biológicas têm ganhado bastante popularidade devido ao seu baixo custo, segurança, pequeno impacto ao meio ambiente e fácil manutenção, além de possuírem um amplo espectro de aplicações (CHEN, 2010).

Duas principais tecnologias biológicas estão disponíveis para a dessulfurização do biogás, os biolavadores e os biofiltros percoladores. Os biolavadores consistem em um processo de duas fases: absorção química do H_2S em uma solução alcalina seguida de um reator biológico para regeneração desta solução. Este complexo sistema tem altos custos operacionais e de capital, sendo limitada a plantas de recuperação de biogás de grande escala. No entanto, nos biofiltros percoladores, todo o processo ocorre em apenas um reator; o que reduz os custos de investimento no equipamento (de ARESPACOCCHAGA et al., 2014). Neste sistema, o H_2S pode ser tratado sem problemas de acidificação do meio, devido ao modo de operação deste reator que possui uma fase líquida em recirculação. Ele pode ser descrito como sendo uma coluna, na maioria dos casos recheada com um suporte inerte, sólido e poroso, sobre o qual micro-organismos ativos são desenvolvidos utilizando os contaminantes da fase gasosa como nutriente e fonte de energia, resultando na biodegradação dos mesmos (REDONDO et al., 2008). Esse tipo de bioreator com células imobilizadas pode manter uma ampla variedade de linhagens bacterianas quimiolitotróficas capazes de metabolizar H_2S como fonte de energia para seu crescimento (KANG et al., 2010).

A biofiltração de H_2S contido em biogás tem sido estudada, principalmente, sob condições aeróbias (CHAIPRAPAT et al., 2011; FDZ-POLANCO et al., 2009; FORTUNY et al., 2008; FORTUNY et al., 2011; MAESTRE et al., 2010; RAMIREZ-

SAENZ et al., 2009; REDONDO et al., 2008), no entanto, recentemente tem sido observado avanços na biofiltração de H_2S de biogás sob condições anóxicas (GUERRERO; BEVILAQUA, 2015; FERNÁNDEZ et al., 2014; BASPINAR et al., 2011; SOREANU et al., 2008a; b; SOREANU et al., 2009). Esses processos anóxicos, utilizam bactérias autótrofas desnitrificantes capazes de crescer na presença de concentrações mínimas de oxigênio e empregando nitrato como receptor final de elétrons. Apresentam como principais vantagens o não requerimento de aeração, baixo consumo de reagentes químicos, uma vez que como fonte de nitrato podem ser utilizadas águas residuárias. Além disso, a biodessulfurização em condições aeróbicas pode representar um problema de segurança (DENG et al., 2009) já que a mistura de biogás em ar (6 – 12%) é explosiva (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Cabe ressaltar que até o presente momento este é o único trabalho documentado na literatura que utiliza um consórcio obtido a partir do lodo anaeróbio do reator UASB da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cervejeira (GUERRERO; BEVILAQUA, 2015).

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a biofiltração, em condições anóxicas, do H_2S presente no biogás gerado na estação de tratamento de efluentes de uma indústria cervejeira (Araraquara, SP), utilizando um consórcio de micro-organismos nitrato redutores e sulfeto oxidantes, imobilizado em espuma de poro aberto de poliuretano.

Os objetivos específicos incluíam:

1. Implantação e operação de um biofiltro percolador recheado com espuma de poro aberto de poliuretano para remoção biológica de H_2S ;
2. Obtenção de um consórcio de micro-organismos nitrato redutores e sulfeto oxidantes a partir do próprio lodo anaeróbio do reator UASB da estação de tratamento de efluentes da indústria cervejeira;
3. Desenvolvimento de um biofilme do consórcio obtido sobre a espuma de poro aberto de poliuretano;
4. Estudo do efeito das principais variáveis operacionais sobre a eficiência do processo (concentração de nitrato no meio líquido, temperatura, tempo de residência do gás e velocidade superficial do meio líquido);
5. Análise da microbiota formada sobre a espuma por Microscopia Eletrônica de Varredura;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Digestão Anaeróbia no tratamento de águas residuárias

Tratamentos anaeróbios são processos biológicos, de degradação de matéria orgânica, no qual ocorre a sua conversão a metano e dióxido de carbono, na ausência de oxigênio. No século 18, o processo anaeróbio de decomposição de matéria orgânica já era conhecido e no meio do século 19, se tornou claro que bactérias anaeróbias estavam envolvidas no processo de decomposição. Há pouco mais de um século que a digestão anaeróbia foi relatada ser um método útil para o tratamento de despejos e resíduos orgânicos (MARCHAIM, 1992).

A decomposição anaeróbia é um processo no qual, micro-organismos derivam energia e crescem metabolizando matéria orgânica presente em ambientes livres de oxigênio (MES et al., 2003). O resultado é a conversão da matéria orgânica biodegradável em metano, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e amônia (GALLERT; WINTER, 2005). A digestão anaeróbia é consequência de uma série de interações metabólicas entre vários grupos de micro-organismos e pode ser dividida nas seguintes etapas (Figura 1):

Hidrólise: Nesta etapa, polímeros orgânicos complexos como polissacarídeos, proteínas e lipídeos, são hidrolisados a produtos solúveis, por enzimas extracelulares. A hidrólise é um processo lento e normalmente é considerada a etapa limitante da digestão completa de polímeros complexos (PAVLOSTATHIS; GIRALDOGOMEZ, 1991).

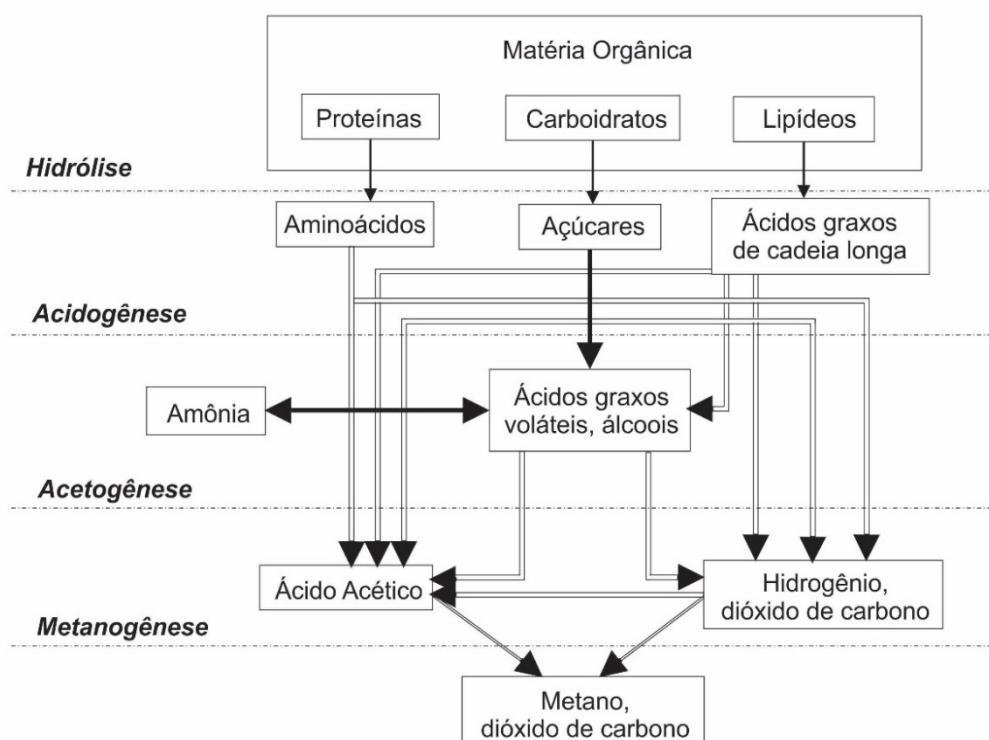
Acidogênese/ Fermentação: A degradação dos monômeros produzidos no processo de hidrólise resulta na produção de dióxido de carbono, hidrogênio, alcoóis e ácidos orgânicos (MONCAYO ROMERO, 2008). O mais importante dos ácidos orgânicos é o acetato uma vez que pode ser usado diretamente como substrato por arqueias metanogênicas.

Acetogênese: O acetato pode ser produzido não apenas através da fermentação de compostos orgânicos solúveis, mas também através da acetogênese. Nesta etapa, os ácidos graxos de baixo peso molecular são convertidos em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono por bactéria acetogênicas. Esta conversão pode ser termodinamicamente favorável somente se a pressão parcial de hidrogênio for

mantida baixa (PAVLOSTATHIS; GIRALDOGOMEZ, 1991). Isto é possível graças à relação simbiótica com as arqueias metanogênicas que consomem os produtos finais do meio, minimizando a concentração dos mesmos, ativando assim a reação e a atividade destes micro-organismos (MONCAYO ROMERO, 2008).

Metanogênese: Finalmente, o metano é produzido por arqueias produtoras de metano. Aproximadamente, 66% do metano formado é a partir de acetato por meio da descarboxilação do acetato por arqueias metanogênicas acetoclásticas e 34% a partir da redução do dióxido de carbono por hidrogênio, catalisada por arqueias metanogênicas hidrogenofílicas. Estas bactérias são responsáveis pela baixa pressão parcial de gás hidrogênio nos reatores anaeróbios, criando condições ótimas para as bactérias acetogênicas (METCALF; EDDY, 2003).

Figura 1 – Diagrama simplificado do processo de digestão anaeróbia.



Fonte: MES et al. (2003).

3.2 O Biogás e seu Uso

O biogás tem tido seu valor comercial aumentado por duas razões: (1) porque sua liberação para a atmosfera contribui para o aumento da concentração dos gases estufa, com significantes custos de remediação; e (2) pois seu conteúdo energético é

alto e sua exploração pode trazer altos rendimentos ou economia de custos (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

Fontes sistemáticas de biogás ligadas a atividades antropogênicas incluem: aterros, compostagem comercial, digestão anaeróbia de lodo de esgoto, digestão anaeróbia de esterco animal e digestão anaeróbia de resíduos provenientes da indústria agroalimentar. O biogás gerado nessas atividades é rico em CH_4 (tipicamente entre 35 e 75%) e seu alto poder calorífico fica entre 15 e 30 MJ/Nm^3 (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

A composição do biogás gerado no processo de digestão anaeróbia varia dependendo do tipo de matéria orgânica e tecnologia empregada. A Tabela 1 mostra a composição média em função do substrato utilizado.

Tabela 1 – Composição do biogás em função do substrato utilizado.

Componente	Resíduos Agrícolas	Lodos de Esgoto	Resíduos Industriais
Metano	50-80%	50-80%	50-70%
Dióxido de carbono	30-50%	20-50%	30-50%
Água	Saturado	Saturado	Saturado
Hidrogênio	0-2%	0-5%	0-2%
<i>Sulfeto de Hidrogênio</i>	<i>100-700 ppmv</i>	<i>0-10.000 ppmv</i>	<i>0-80.000 ppmv</i>
Amônia	Traços	Traços	Traços
Monóxido de carbono	0-1%	0-1%	0-1%
Nitrogênio	0-1%	0-3%	0-1%
Oxigênio	0-1%	0-1%	0-1%
Compostos orgânicos	Traços	Traços	Traços

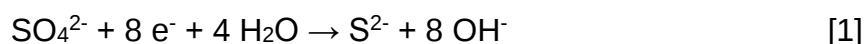
Fonte: COOMBS (1990); ACCETTOLA et al. (2008).

A conversão da energia química contida no biogás para calor ou eletricidade é possível através da combustão, no entanto, a qualidade do biogás é essencial, tanto em termos de conteúdo de CH_4 quanto em termos de pureza. Esta última é altamente afetada pela presença de contaminantes, cuja natureza depende do substrato utilizado. O contaminante mais comum é o H_2S e outros compostos contendo enxofre (como mercaptanos). Como mostrado na Tabela 1, a quantidade de H_2S presente no biogás varia dependendo do tipo de resíduo tratado. Este contaminante, além de ter

um odor desagradável, é altamente indesejável nos processos de recuperação de energia porque ele se converte a SO_2 e H_2SO_4 que são altamente corrosivos, insalubres e prejudiciais ao meio ambiente. Portanto, sua remoção é uma necessidade para qualquer eventual utilização do biogás (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

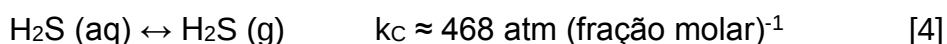
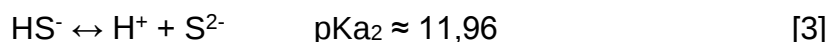
O sulfeto pode ser gerado por micro-organismos como resultado da quebra de proteínas a aminoácidos e posterior degradação dos aminoácidos a sulfeto, ou por meio da redução direta de sulfato a sulfeto, por bactérias sulfato redutoras (TANG et al., 2009).

As bactérias sulfato redutoras abrangem um diverso grupo de micro-organismos anaeróbios que crescem em ambientes anaeróbios, contendo materiais orgânicos e sulfato. Elas utilizam compostos orgânicos ou hidrogênio como doador de elétrons na redução de sulfato a sulfeto, de acordo com a equação [1] (TANG et al., 2009).



Na maioria das vezes o doador de elétrons e a fonte de carbono é o mesmo composto (TANG et al., 2009).

O sulfeto de hidrogênio está presente principalmente como duas espécies de sulfeto, dependendo do pH. Por causa do pH no sistema de digestão anaeróbia, essas duas espécies são H_2S (aq) e HS^- (Equação [2]). A espécie S^{2-} não é considerada devido à sua presença insignificante no valor de pH utilizado na digestão anaeróbia (Equação [3]) (ZHANG et al., 2008).



Onde k_{C} é a constante de Henry a 20°C.

Somente a espécie H_2S (aq) pode ser transferida através da interface gás-líquido (Equação [4]), dando origem às emissões de sulfeto de hidrogênio (ZHANG et al., 2008).

A amônia (NH_3) é outro contaminante comum, corrosivo e que representa riscos à saúde, no entanto, sua combustão apenas aumenta ligeiramente a emissão de

óxidos de nitrogênio (NO_x), não sendo considerado tão prejudicial quanto o H₂S. Todos os outros componentes do biogás (CO₂, H₂O, O₂, N₂) são considerados inofensivos (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

3.3 A presença do H₂S no biogás e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente

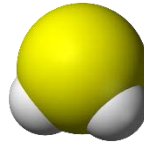
Um dos fatores limitantes para o uso do biogás está relacionado à presença de sulfeto de hidrogênio que é muito corrosivo aos motores de combustão, portanto a quantidade de H₂S no biogás é um fator decisivo de qualidade. Sem a integração de uma etapa de dessulfurização, a concentração de H₂S pode exceder uma quantidade significativa, capaz de causar danos devido a efeitos de corrosão nas tubulações e nos motores de combustão. Atualmente, muitos fabricantes e fornecedores de motores sugerem um limite máximo de 0,05% (v/v) de sulfeto de hidrogênio, para prolongar o tempo de operação desses motores.

O H₂S é altamente tóxico e corrosivo, é mais venenoso que o monóxido de carbono, mas seu odor característico o torna menos perigoso. Irrita as mucosas dos olhos e dos dutos respiratórios e ataca o sistema nervoso. Em condições normais de pressão e temperatura se encontra no estado gasoso, tem uma pressão de vapor de 2026 kPa e uma solubilidade de 0,4% (m/m) a 25,5 °C. É um gás incolor, inflamável a concentrações superiores a 4,3% (v/v) e mais denso do que o ar (MONCAYO ROMERO, 2008). O limite de detecção olfativo varia dependendo do autor, porém segundo Jin et al. (2005) este valor é abaixo de 0,47 ppbv. Soluções aquosas de H₂S são instáveis, uma vez que o H₂S é um ácido diprótico fraco, sendo que seu nível de desprotonação depende do pH da solução (equações [2] e [3]). Na Tabela 2 estão apresentadas as propriedades físico-químicas do H₂S.

A auto-oxidação química do sulfeto a tiosulfato ocorre preferencialmente em ambientes alcalinos com excesso de oxigênio (Equação [5]) (van den BOSCH et al., 2007).



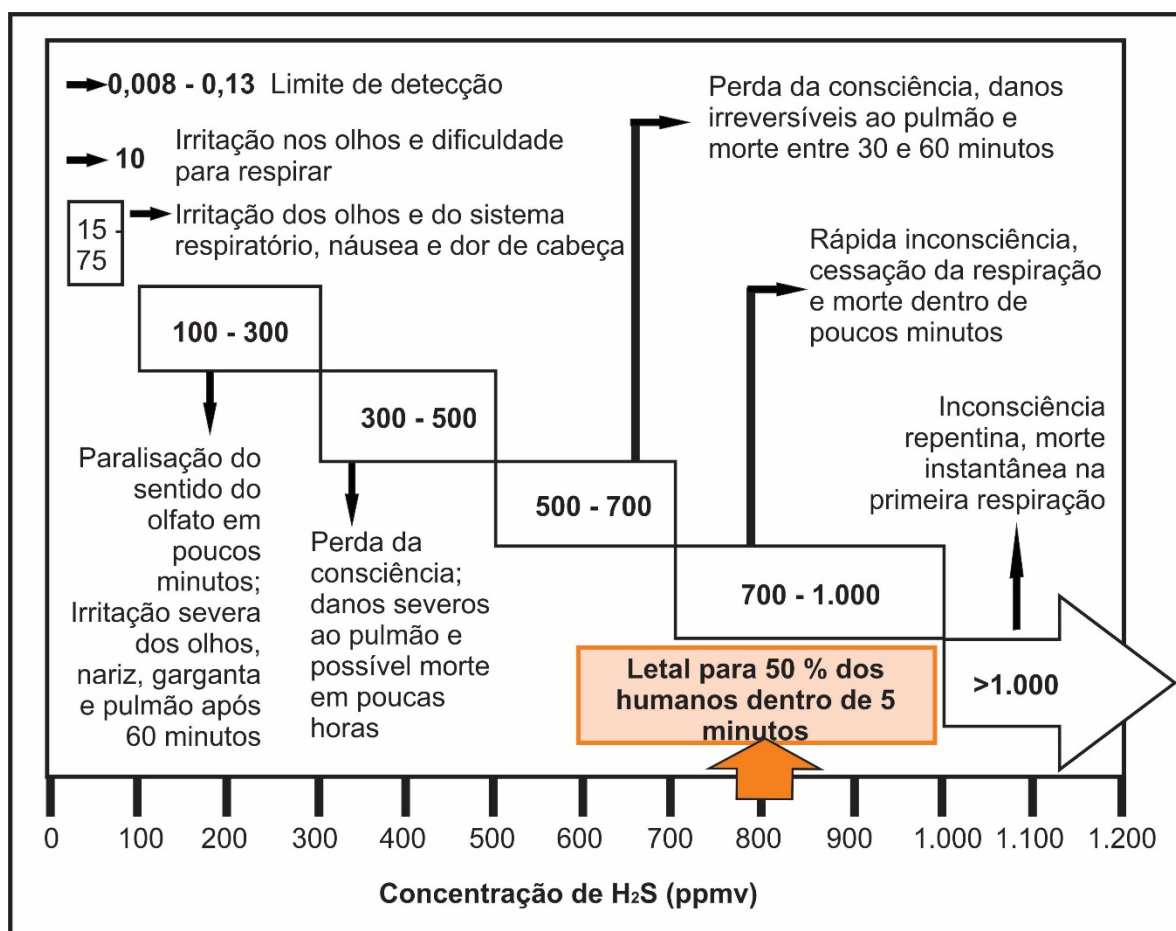
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do H₂S.

Nome comum	Sulfeto de hidrogênio
Fórmula química	H ₂ S
Representação espacial da molécula	
Massa molar (g mol⁻¹)	34,082
Ponto de fusão (°C)	-85,49
Ponto de ebulição (°C)	-60,33
Temperatura de autoignição	260
Limite explosivo inferior (%)	4,30 (em ar)
Limite explosivo superior (%)	45,50 (em ar)
Densidade (g L⁻¹)	1,5392 (0 °C, 760 mmHg)
Densidade relativa em ar	1,192
Solubilidade em água (g L⁻¹)	5,3 (10 °C); 4,1 (20 °C); 3,2 (30 °C)
Pressão de vapor (mmHg)	15.600 (25 °C)

Fonte: AGENCY... (2006); HSDB (2012).

Um conteúdo de 0,05% de H₂S produz riscos de envenenamento em meia hora e uma concentração de 0,1% leva rapidamente à morte. A concentração máxima permitida, em ambientes de trabalho, fixada por muitos países é de 0,002% (v/v) durante uma exposição de 8 horas (MONCAYO ROMERO, 2008). A Figura 2 mostra os danos que o H₂S pode causar à saúde. São por estas razões que o aumento populacional e o desenvolvimento industrial tem levado ao aumento das legislações ambientais impostas pelo governo, obrigando as indústrias adotarem processos de tratamento efetivos a fim de cumprir com as regulamentações.

Figura 2 – Efeitos toxicológicos à saúde pela exposição ao H₂S.



Fonte: U.S. ENVIRONMENTAL... (2003); AGENCY... (2006); HSDB (2012).

Os valores limites de exposição ao H₂S, recomendados pela ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) são de 1 ppmv para a TLV-TWA (Threshold limit value – Time weight average), e de 5 ppmv para a TLV-STEL (Threshold limit value – Short time exposure limit). No Brasil, as Normas regulamentadoras de segurança e saúde no trabalho determinam que para jornadas de até 48 h / semana, os trabalhadores podem estar expostos a no máximo 8 ppmv, sendo seu grau de insalubridade considerado como máximo.

Além de todas as considerações já descritas acima, deve ser lembrado que a emissão de compostos de enxofre, como o dióxido de enxofre (SO₂), resultante da combustão do H₂S, é responsável por danos importantes à vegetação e às propriedades ao redor da fonte de emissão. Isto porque, o SO₂ na atmosfera se transforma em ácido sulfúrico, que logo regressa à superfície com a chuva (Chuva Ácida) (MONCAYO ROMERO, 2008).

3.4 Tecnologias Físico-Químicas para remoção de H₂S de Biogás

A remoção do H₂S por processos físico-químicos é basicamente fundamentada nos fenômenos de adsorção e absorção (acompanhada ou não de reação química), podendo ser aplicados durante ou após o processo de digestão anaeróbia.

3.4.1 Remoção do H₂S durante o processo de digestão anaeróbia

A remoção do H₂S presente no biogás pode ser realizada através da adição de cloreto de ferro (II) ou (III) diretamente no digestor ou no tanque de mistura do efluente, pois ele reage com o sulfeto presente na fase líquida precipitando FeS (equações [6] e [7]).



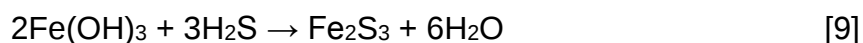
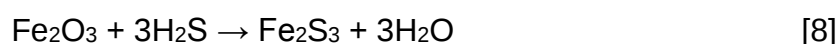
Este método é muito eficiente para remoção de altas concentrações de H₂S, porém pouco eficiente para alcançar baixos níveis de H₂S, necessário para o uso como combustível para veículos (RYCKEBOSCH et al., 2011).

3.4.2 Remoção do H₂S após o processo de digestão anaeróbia envolvendo adsorção em sólidos adsorventes

Esses processos são baseados na adsorção seletiva do H₂S em sólidos adsorventes, podendo ser física ou química. No processo de adsorção física, a interação ocorre por forças intermoleculares do tipo Van der Waals. Já na adsorção química, a união ocorre por meio de ligações químicas (normalmente covalentes). Eles são chamados de métodos por via seca porque não envolvem fases líquidas. Estes processos não são empregados na dessulfurização em larga escala pois a vida útil do adsorvente é relativamente curta (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

O H₂S reage facilmente com óxido de ferro, hidróxido de ferro e óxido de zinco, formando sulfeto de ferro ou sulfeto de zinco, respectivamente. Este processo é normalmente conhecido como “iron sponge” pois lã de aço recoberta com ferrugem é

utilizada para formar o leito de reação. No entanto, a lâ de aço tem uma área superficial relativamente baixa, o que compromete sua aplicabilidade. Por esta razão, lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro tem sido utilizado preferencialmente no leito da reação. Óxidos e hidróxidos de ferro também podem ser ligados à superfície de lama vermelha, um resíduo gerado no Processo Bayer® para obtenção de alumínio a partir de bauxita. As reações do óxido de ferro e hidróxido de ferro com o H₂S presente no biogás ocorrem de acordo com as reações [8] e [9] (RYCKEBOSCH et al., 2011).



Estas reações são levemente endotérmicas: uma temperatura mínima de aproximadamente 12°C é necessária para fornecer energia, sendo que a temperatura ótima é entre 25 e 50°C. O óxido de ferro pode ser regenerado com oxigênio de acordo com a reação [10] (RYCKEBOSCH et al., 2011).



Esta reação é exotérmica e portanto uma grande quantidade de calor é liberada durante a regeneração. Isto pode levar à autoignição das lascas de madeira caso a vazão de ar e a temperatura não sejam cuidadosamente controladas. Normalmente, são instalados dois leitos de reação, pois enquanto um passa pelo processo de regeneração, o outro é utilizado para a remoção do H₂S do biogás. O enxofre elementar formado vai se acumulando no leito com tempo, limitando o número de ciclos que podem ser realizados (RYCKEBOSCH et al., 2011).

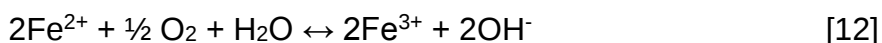
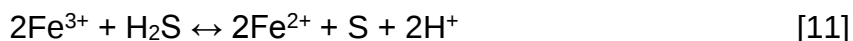
O carvão ativado é largamente utilizado como adsorvente para remoção de H₂S devido à sua alta área superficial específica e estrutura porosa (HAMED-POURZOLFAGHAR et al., 2014). O carvão ativado pode ser impregnado ou dopado com permanganato de potássio (KMnO₄), iodeto de potássio (KI), carbonato de potássio (K₂CO₃) ou óxido de zinco (ZnO) que agem como catalisadores (PETERSSON; WELLINGER, 2009). A regeneração do carvão ativado pode ser realizada através de uma lavagem com água fria/quente ou através de um tratamento

térmico. No entanto, a capacidade de adsorção do H₂S normalmente diminui consideravelmente após a regeneração (HAMED-POURZOLFAGHAR et al., 2014).

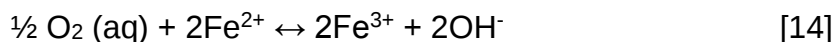
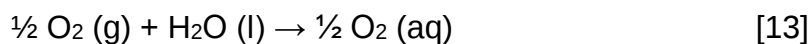
3.4.3 Remoção do H₂S após o processo de digestão anaeróbia envolvendo a absorção do H₂S em soluções aquosas

A absorção do H₂S em soluções aquosas pode ser tanto física como química (RYCKEBOSCH et al., 2011). A afinidade química do H₂S por cátions metálicos é a base dos processos que empregam absorção química, enquanto a absorção física é baseada na captura do sulfeto por soluções aquosas alcalinas que reagem rapidamente com o H₂S. No entanto, esta opção não será muito discutida devido à baixa seletividade deste método para H₂S, já que o CO₂ tem uma alta reatividade com soluções alcalinas (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

Neste processo, o H₂S é inicialmente absorvido fisicamente na solução aquosa e posteriormente é oxidado a enxofre elementar, de acordo com as reações [11] e [12] (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).



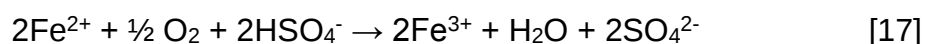
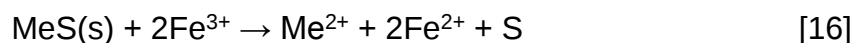
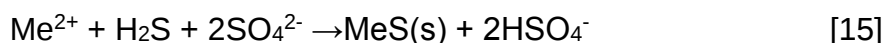
O enxofre produzido pode ser facilmente separado por sedimentação ou filtração. A regeneração da solução quelante de ferro é feita por oxigenação (equação [13]), seguida pela conversão do pseudocatalisador na sua forma ativa (equação [14]) (HORIKAWA et al., 2004).



As vantagens deste processo são: alta eficiência de remoção, seletividade e baixo consumo de reagentes químicos já que essas soluções podem ser regeneradas (HORIKAWA et al., 2004).

As aplicações comerciais deste processo, que atualmente estão disponíveis no mercado são conhecidas como LO-CAT[®] (EUA Filter/Merichem) e Sulferox[®] (Shell/Dow) (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

A remoção seletiva do H₂S do biogás também pode ser realizada através da precipitação do H₂S com íons metálicos (CuSO₄ e ZnSO₄) presentes em uma solução aquosa (equação [15]). Além disto, este método utiliza Fe³⁺ para oxidar o sulfeto metálico formado a S⁰ (equação [16]) enquanto que a solução de Fe²⁺ é regenerada por oxigenação (equação [17]) (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009). Para esta aplicação são utilizados íons metálicos bivalentes pois a solubilidade do sulfeto desses metais é muito baixa (MAAT et al., 2005).



3.4.4 Remoção do H₂S após o processo de digestão anaeróbia via separação por membranas

O H₂S também pode ser separado do biogás através do uso de membranas semipermeáveis, na qual o gás e o absorvente fluem em lados opostos. O H₂S e o CO₂ presentes no biogás permeiam através dos poros da membrana enquanto que o CH₄ não e então o H₂S e o CO₂ são absorvidos no líquido física ou quimicamente, dependendo do absorvente utilizado. O essencial deste método é o uso de membranas hidrofóbicas microporosas que permitem a separação da fase líquida da gasosa (RYCKEBOSCH et al., 2011).

3.5 Tecnologias Biológicas para remoção de H₂S de Biogás

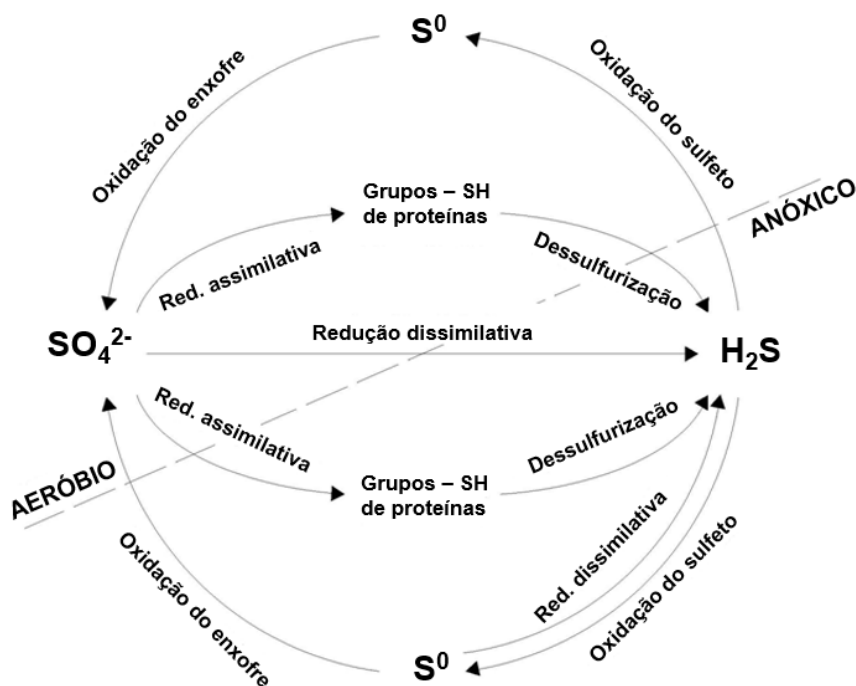
Os tratamentos biológicos têm ganhado grande popularidade devido as muitas vantagens que eles oferecem em comparação com os métodos físicos e químicos tradicionais. Os métodos biológicos não são somente econômicos em comparação

com as técnicas tradicionais, além disso, são mais sustentáveis (MUDLIAR et al., 2010).

3.5.1 Micro-organismos envolvidos

O enxofre elementar ocorre em uma ampla variedade de estados de oxidação que varia desde seu estado completamente reduzido (-2) ao completamente oxidado (+6). No entanto, somente três destes estados de oxidação são abundantes na natureza: -2 na forma de sulfidril (R-SH) e sulfeto, 0 (zero) na forma de enxofre elementar e +6 na forma de sulfato. Estes compostos são constantemente interconvertidos por uma combinação de processos biológicos, químicos e geoquímicos. A conversão dos compostos inorgânicos de enxofre e em menor extensão os compostos orgânicos de enxofre são dominados por transformações microbiológicas. A combinação destes processos resulta no ciclo global do enxofre (Figura 3) (LOMANS et al., 2002).

Figura 3 – Esquema representativo do ciclo do enxofre.

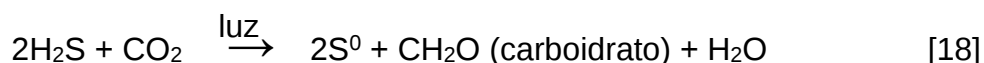


Fonte: LOMANS et al. (2002).

As bactérias do ciclo do enxofre, especificamente as bactérias sulfato redutoras e as oxidantes de sulfeto desempenham um papel importante em muitos segmentos industriais e ambientais. A atividade destas bactérias em alguns casos, pode criar graves problemas ambientais ou de processamento, no entanto seu uso sob condições cuidadosamente controladas pode resolver ou suavizar outros problemas, especialmente aqueles encontrados nas indústrias de petróleo e mineração. Por exemplo, bactérias oxidantes de enxofre desempenham um papel fundamental na biolixiviação de minerais refratários, na remoção “in situ” de H₂S de reservatórios de petróleo e no tratamento biológico de gases ácidos e águas contaminadas com sulfeto (TANG et al., 2009).

A remoção biológica de sulfeto de efluentes líquidos ou gasosos pode ser classificada como direta ou indireta. Na abordagem direta, bactérias oxidantes de sulfeto, fotoautotróficas ou quimiolitotróficas, usam sulfeto como doador de elétrons e o convertem a enxofre ou sulfato. Os fotoautotróficos utilizam CO₂ como receptor final de elétrons, enquanto que os quimiolitotróficos utilizam oxigênio (espécies aeróbias) ou nitrato e nitrito (espécies anóxicas). No método indireto, a oxidação dos compostos reduzidos de enxofre é realizada quimicamente por íons férricos como agente oxidante, e bactérias oxidantes de ferro são usadas para regenerar o íon férrico (TANG et al., 2009).

A oxidação fototrófica do sulfeto é um processo anaeróbio que é realizado por bactérias verdes sulfurosas como a *Chlorobium* e bactérias púrpuras sulfurosas como a *Allochromatium*. Essas bactérias utilizam o H₂S como doador de elétrons para a redução do CO₂ como descrito na equação [18] (MADIGAN; MARTINKO, 2006).



A maior parte das bactérias púrpuras sulfurosas armazenam o enxofre elementar produzido dentro da célula (MADIGAN; MARTINKO, 2006)

As bactérias sulfurosas incolores possuem diferentes propriedades morfológicas e fisiológicas e são capazes de crescer quimiolitotroficamente em compostos reduzidos de enxofre como sulfeto, enxofre e tiosulfato e, em alguns casos, em compostos orgânicos de enxofre como metanotiol, dimetilsulfeto e dimetildisulfeto (MADIGAN; MARTINKO, 2006). Estes micro-organismos incluem

muitos gêneros como *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus*, *Achromatium*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thioplaca*, *Thiomicrospira*, *Thiosphaera*, e *Thermothrix* (TANG et al., 2009). Na Tabela 3 estão apresentados exemplos de bactérias quimiotróficas oxidantes de enxofre.

Tabela 3 – Exemplos de bactérias oxidantes de enxofre.

	Bactéria	Autotrofia	Substrato	pH ótimo
α-Proteo- bacteria	<i>Rhodobacter</i>	F	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	6,5 - 7,5
	<i>Paracoccus versutus</i>	F	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	6,0 - 8,0
	<i>Thiobacillus novellus</i>	F	S ₂ O ₃ ²⁻	6,0 - 8,0
β-Proteobacteria	<i>Thiobacillus thioparus</i>	O	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	6,0 - 8,0
	<i>Thiobacillus denitrificans</i>	O	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	6,8 - 7,4
	<i>Thiomonas thermosulfatus</i>	F	S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	5,2 - 5,6
	<i>Thiomonas cuprinus</i>	F	S ⁰	3,0 - 4,0
	<i>Thiomonas intermedia</i>	F	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	5,5 - 6,0
γ-Proteobacteria	<i>Beggiatoa</i>	F	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	6,0 - 8,0
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	O	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	2,0 - 4,0
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	O	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	2,0 - 3,5
	<i>Halothiobacillus halophilus</i>	O	S ₂ O ₃ ²⁻	7,0
	<i>Halothiobacillus neapolitanus</i>	O	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	6,0 - 8,0
	<i>Thiomicrospira</i>	O	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	6,0 - 8,0
	<i>Thiotrix nivea</i>	F	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	6,0 - 8,0
ε-Proteo- bacteria	<i>Thiovulum</i>	O	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	6,0 - 8,0
	<i>Sulfurimonas denitrificans</i>	O	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	6,0 - 8,0

F: autótrofa facultativa; O: autótrofa obrigatório

Fonte: BRUSER; TRUPER (2004); ROBERTSON; KUENEN (2006); SYED et al. (2006).

Em termos de energia e fonte de carbono, os micro-organismos oxidantes de sulfeto são divididos em 4 grupos (TANG et al., 2009):

- (1) Quimiolitotróficos obrigatórios que necessitam de uma fonte inorgânica para obtenção de energia e usam CO₂ como fonte de carbono;
- (2) Quimiolitotróficos facultativos que podem crescer tanto quimiolitotroficamente com CO₂ e uma fonte inorgânica de energia, ou

heterotroficamente com compostos orgânicos complexos como fonte de carbono e energia, ou ainda mixotroficamente usando ambos os caminhos simultaneamente;

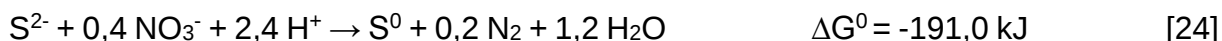
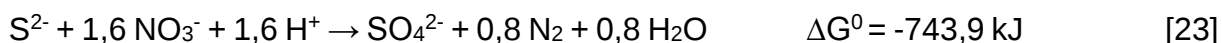
(3) Quimiolitoheterotróficos que são caracterizados pela habilidade de gerar energia a partir da oxidação de compostos reduzidos de enxofre, enquanto que são incapazes de fixar CO₂;

(4) Quimioorganoheterotróficos que oxidam compostos reduzidos de enxofre sem derivar sua energia a partir deles. Estes micro-organismos usam esta reação como meio de eliminar o peróxido de hidrogênio produzido metabolicamente.

O oxigênio é o receptor de elétrons universal usado pelas bactérias incolores oxidantes de sulfeto. No entanto, o grau de aerobiose tolerado pelas diferentes espécies varia. As reações envolvidas na oxidação quimiolitotrófica de sulfeto, enxofre e tiosulfato em condições aeróbias estão descritas a seguir (MADIGAN; MARTINKO, 2006):



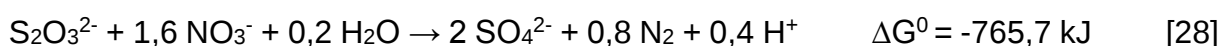
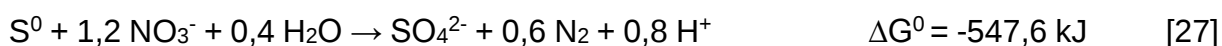
Vários destes micro-organismos também crescem sob condições anaeróbias ou anóxicas, sendo que um dos caminhos mais conhecidos é o uso de nitrato ou nitrito como receptor final de elétrons. Nestas condições, a oxidação do sulfeto pode levar à formação de enxofre, sulfato e nitrito ou nitrogênio, de acordo com as seguintes reações (CARDOSO et al., 2006):



A conversão do sulfeto a sulfato acoplado à desnitrificação completa (equação [23]) consome 4 vezes mais nitrato quando comparado com a conversão ao enxofre elementar (equação [24]). Já quando comparado com a desnitrificação incompleta a

nitrito (equação [25]), o consumo de nitrato é 2,5 vezes menor (CARDOSO et al., 2006).

Ainda segundo Cardoso et al. (2006), essas bactérias desnitrificantes, quimiolitotróficas também podem oxidar anaerobicamente outros compostos reduzidos de enxofre, além do sulfeto, tais como enxofre elementar (equação [27]), tiosulfato (equação [28]) e sulfito através da redução do nitrato ou outro composto de nitrogênio oxidado.



Poucos micro-organismos como o *Thiobacillus thioparus* podem somente reduzir nitrato a nitrito, enquanto outros realizam a completa redução de nitrato a nitrogênio. *Thiobacillus denitrificans* e *Thiomicrospira denitrificans* são duas bactérias quimiolitotróficas obrigatórias com a habilidade de reduzir nitrato a nitrogênio. A *Thiobacillus denitrificans* é capaz de crescer tanto em meio aeróbio como em meio anaeróbio. Já a *Thiomicrospira denitrificans* cresce bem anaerobicamente mas pode crescer aerobicamente somente em concentrações extremamente baixas de oxigênio (TANG et al., 2009).

Os principais reatores biológicos para o tratamento de gases diluídos são os biofiltros, biofiltros percoladores e biolavadores. Estes sistemas diferem entre si dependendo da presença ou ausência de um suporte, da fase da biomassa (suspensa ou imobilizada), e no estado da fase líquida (fluída ou estacionária) (RAMÍREZ et al., 2009a). O maior desempenho dos biofiltros percoladores, com relação aos biofiltros, na remoção de H_2S é a razão pela qual ele vem sendo utilizado em estudos recentes para esta aplicação.

3.5.2 Biodessulfurização durante a digestão anaeróbia por Injeção de ar/oxigênio no sistema

Esta técnica baseia-se na oxidação biológica aeróbia do H_2S a enxofre elementar por um grupo específico de micro-organismos (equação [29]). A maioria destes micro-organismos oxidantes de sulfeto (*Thiobacillus* e *Acidithiobacillus*) são

autotróficos e usam o CO₂ do próprio biogás para suprir suas necessidades de carbono. Eles crescem na superfície ou na estrutura do digestor e não requerem inoculação.



Sulfato também é formado o que pode causar problemas de corrosão. Uma pequena quantidade de O₂ (2 – 6%), necessária para que a reação ocorra, é introduzida no sistema por uma bomba de ar. Este procedimento deve ser realizado com cuidado pois as condições anaeróbias devem ser mantidas no digestor para evitar a inibição do processo (RYCKEBOSCH et al., 2011).

3.5.3 Biodessulfurização após a digestão anaeróbia

As principais tecnologias para a descontaminação biológica de uma corrente gasosa são os biolavadores, biofiltros e biofiltros percoladores (RAMÍREZ et al., 2011a).

3.5.3.1 Biolavadores

Os biolavadores são compostos por duas subunidades: um lavador, no qual o contaminante é predominantemente absorvido em uma fase líquida e um biorreator onde ocorre a biodegradação (Figura 4). Eles geralmente podem ser utilizados para o tratamento de gases industriais contendo contaminantes solúveis em água (Coeficiente de Henry, $H < 0,01$) (REVAH; ORTIZ, 2007). As fases líquida e gasosa fluem em contra-corrente dentro da coluna, a qual pode estar recheada com um material inerte para aumentar a área de transferência do contaminante para a fase aquosa. A fase gasosa “descontaminada” é então liberada no topo da coluna, enquanto que a fase líquida é bombeada para o biorreator agitado e aerado. Este biorreator contém uma comunidade microbiana suspensa em uma fase aquosa que contém os nutrientes essenciais para seu crescimento e manutenção (MUDLIAR et

al., 2010). A concentração celular neste biorreator é menor que nos biofiltros percoladores (REVAH; ORTIZ, 2007).

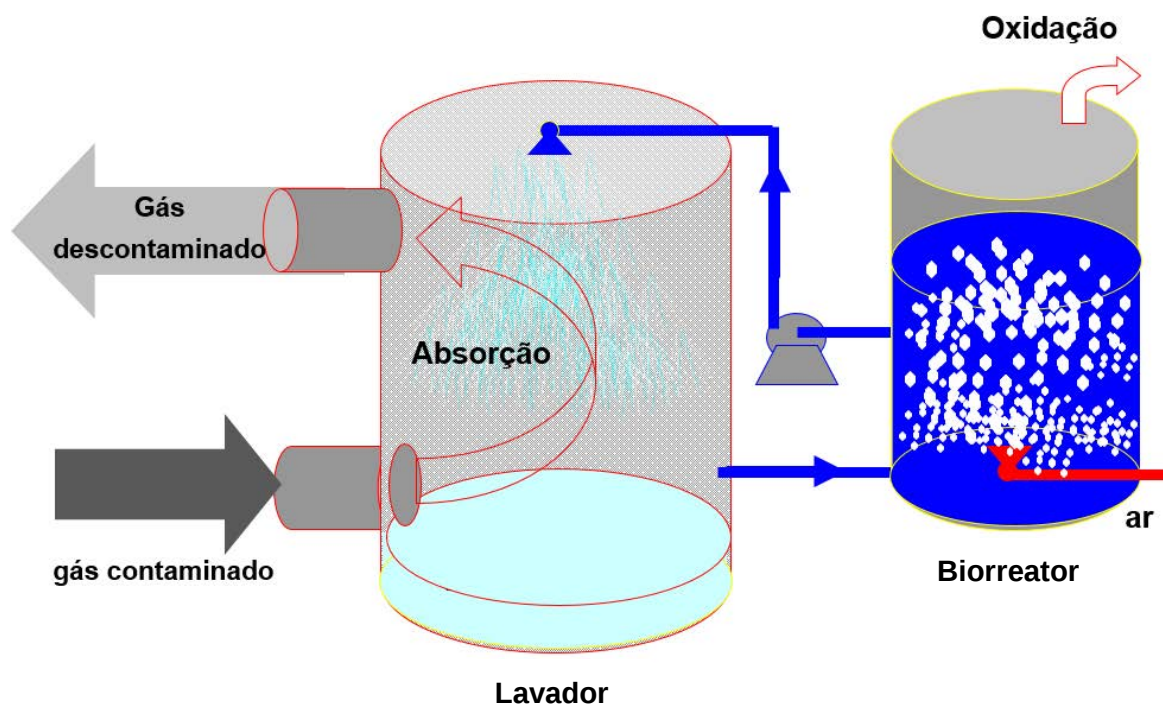
As vantagens dos biolavadores são as seguintes (MUDLIAR et al., 2010):

- (1) Estabilidade operacional e melhor controle dos parâmetros operacionais (pH, concentração de nutrientes);
- (2) Perda de carga relativamente baixa;
- (3) Espaço requerido relativamente pequeno.

As desvantagens incluem (MUDLIAR et al., 2010):

- (1) São adaptados para tratar compostos solúveis em água ($H < 0,01$);
- (2) Possuem baixa área superficial específica para transferência de massa gás-líquido (geralmente menor que 300 m^{-1}).
- (3) Geração de excesso de lodo;
- (4) Geração de resíduo líquido.

Figura 4 – Representação de um Biolavador.

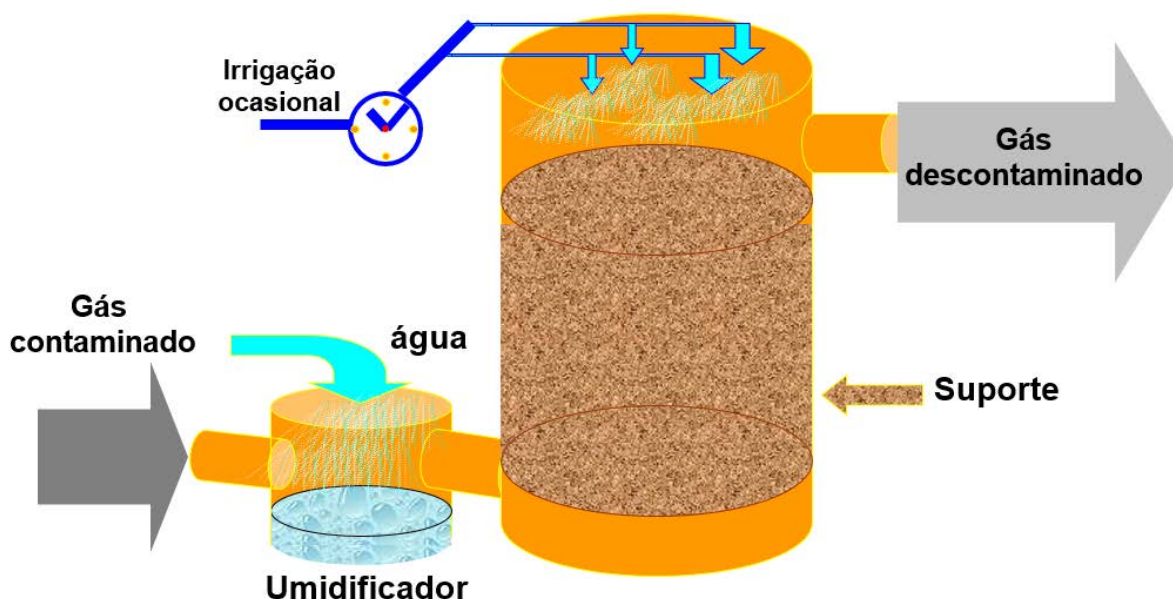


Fonte: Adaptado de REVAH; ORTIZ (2007).

3.5.3.2 Biofiltros

Os biofiltros são reatores nos quais o efluente gasoso úmido passa através de um material úmido e poroso (meio suporte) no qual uma comunidade microbiana de micro-organismos está imobilizada (Figura 5). Os contaminantes são então transferidos para a fase líquida (umidade) ao redor do biofilme microbiano onde são degradados pelos micro-organismos a CO_2 , H_2O , sais inorgânicos e biomassa (MUDLIAR et al., 2010; NANDA et al., 2012). Na Europa, mais de 600 indústrias de processamento químico utilizam os biofiltros para desodorização e tratamento de compostos orgânicos voláteis. Eles são tipicamente usados para o tratamento de grandes volumes de correntes gasosas contendo baixas concentrações de odores e compostos orgânicos voláteis (MUDLIAR et al., 2010).

Figura 5 – Representação de um Biofiltro.



Fonte: Adaptado de REVAH; ORTIZ (2007).

O meio suporte é o coração da biofiltração, sendo que as características ideais que o mesmo deve possuir são: alta área superficial específica para o desenvolvimento do biofilme microbiano e para a transferência de massa gás-líquido; alta porosidade para facilitar a distribuição homogênea do gás; boa capacidade de retenção de água para evitar que o meio se seque; disponibilidade de nutrientes intrínsecos; e presença e disponibilidade de uma densa e diversa microflora nativa.

Os materiais frequentemente mais utilizados são: turfa, solo, composto e lascas de madeira. Cada um desses materiais tem seus méritos e deméritos. O solo possui uma microflora rica e diversa, no entanto, contém poucos nutrientes intrínsecos, apresenta baixa área superficial específica e gera uma alta perda de carga. A turfa possui uma grande quantidade de matéria orgânica, alta área superficial específica, boa capacidade de retenção de água e boa permeabilidade, no entanto, ela não contém alto nível de nutrientes minerais, nem uma densa microflora nativa. O composto é o material frequentemente mais empregado na biofiltração pois ele oferece uma microflora densa e diversa, boa capacidade de retenção de água, boa permeabilidade, além de conter grande quantidade de nutrientes intrínsecos. No entanto o composto é menos estável que o solo e a turfa, possuindo a tendência de se compactar, levando ao aumento da perda de carga no sistema (MUDLIAR et al., 2010).

O teor de umidade é um fator crítico para os micro-organismos que necessitam de água para realizar sua atividade metabólica normal. Nos biofiltros, o nível de umidade é frequentemente mantido através da umidificação prévia da corrente gasosa. Baixo teor de umidade provoca o ressecamento do meio suporte e a geração de caminhos preferenciais, privando os micro-organismos de água, e causando uma significativa redução na velocidade de degradação do contaminante. O teor de umidade ótimo varia com o tipo de meio suporte, dependendo da área superficial, porosidade, entre outros fatores, mas nos biofiltros é entre 40 – 60%. Em contrapartida, o fornecimento excessivo de água inibe a transferência de oxigênio e a disponibilidade de contaminantes hidrofóbicos para o biofilme. Além disso, aumenta a pressão do sistema devido à diminuição do volume vazio, e cria caminhos preferenciais no interior do leito (SHAREEFDEEN; SINGH, 2005).

As vantagens dos biofiltros são (MUDLIAR et al., 2010):

- (1) Baixo custo de investimento e operacional;
- (2) Baixa perda de carga;
- (3) Trata grandes volumes de compostos orgânicos voláteis e odores em baixas concentrações;
- (4) Não são produzidos resíduos secundários.

E as desvantagens incluem (MUDLIAR et al., 2010):

- (1) Entupimento do meio suporte causado por material particulado;

- (2) Problemas de deterioração do meio suporte;
- (3) Menor eficiência para altas concentrações de contaminante;
- (4) Dificuldade para controlar o pH e a umidade.

3.5.3.3 Biofiltros percoladores

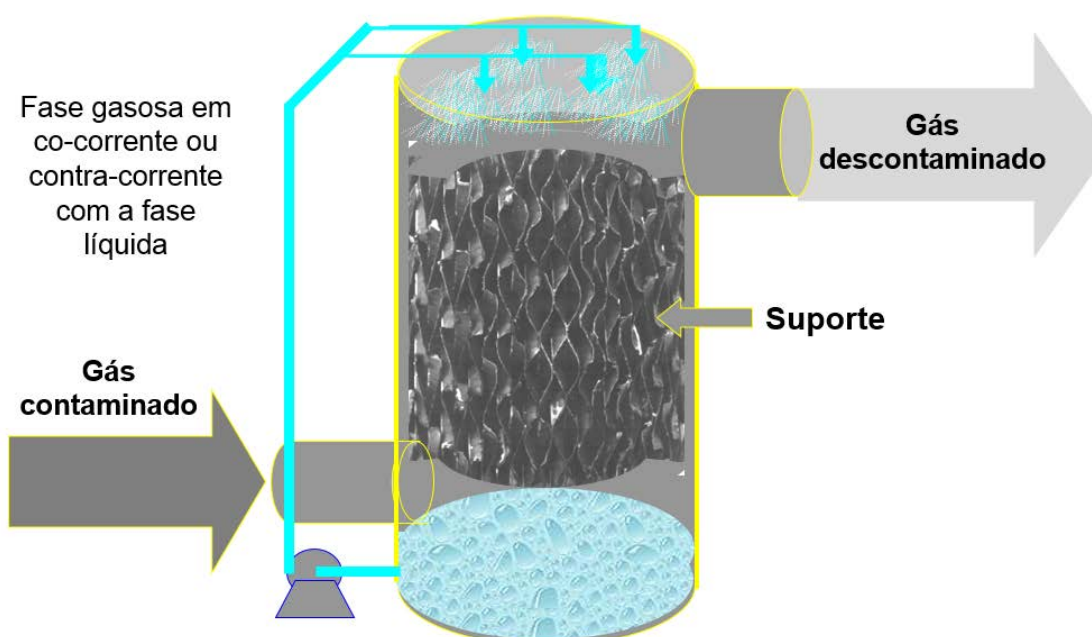
Os biofiltros percoladores têm sido utilizados há mais de duas décadas e o número de pesquisas e aplicações industriais tem aumentado significativamente desde 1990. A configuração do reator é similar à de um biofiltro convencional, porém uma das maiores diferenças é a alimentação contínua de uma fase líquida percoladora e o uso de suportes feitos de materiais inertes (Figura 6). Comparado com os biofiltros convencionais, a presença de uma fase líquida móvel permite nos biofiltros percoladores, fácil controle de pH e temperatura, e remoção de metabólitos acumulados (KENNES et al., 2009).

Em biofiltros percoladores, materiais inertes são usados como suporte e isso exerce um papel importante no desempenho e na estabilidade em longo prazo do reator (KENNES et al., 2009). Esses suportes devem facilitar o fluxo de gás e líquido através do leito, favorecer o desenvolvimento da microflora, e deve ser resistente a rompimento e compactação. Alguns suportes que melhor se enquadram nessas especificações são feitos de resina, cerâmicas, poliuretano, espuma, entre outros (MUDLIAR et al., 2010). Eles são desprovidos de macro e micronutrientes, porém a fase líquida percoladora permite fornecer os nutrientes essenciais continuamente. Alguns suportes já testados em biofiltros percoladores foram anéis tipo Pall, perlita, rocha de lava, carvão ativado e espuma de poliuretano. A maioria desses materiais apresentam área superficial específica limitada entre 100 e 300 m² com exceção de alguns suportes de poliuretano que apresentam área superficial específica maior que 1000 m². A espuma de poliuretano possui uma baixa capacidade de retenção de água quando comparado com os outros, o que é desfavorável deste ponto de vista. No entanto, o espaço vazio em biofiltros percoladores recheados com este suporte é significativamente maior, o que diminui problemas de entupimento e de aumento na queda de pressão (KENNES et al., 2009; MUDLIAR et al., 2010).

No entanto, a necessidade de suportes baratos e duráveis continua sendo um desafio para biorreatores em escala real. Neste sentido, tem sido considerada a

hipótese de que certos materiais orgânicos, como alguns tipos de madeira, podem competir com materiais inertes em termos de durabilidade em biofiltros percoladores a um preço significativamente inferior (HERNANDEZ et al., 2012). Apesar disso, cubo de espuma de poliuretano é o suporte que mais tem sido utilizado em estudos atuais por já ter sido demonstrado ser um bom material para a formação do biofilme (SOLCIA et al., 2014; RAMÍREZ et al., 2009a; RAMÍREZ et al., 2009b; GABRIEL et al., 2004; GABRIEL; DESHUSSES, 2003).

Figura 6 – Representação de um Biofiltro Percolador.



Fonte: Adaptado de REVAH; ORTIZ (2007).

Nos biofiltros percoladores, o gás passa através do leito recheado, o qual é constantemente irrigado com uma solução aquosa contendo os nutrientes essenciais para o processo biológico (NAMINI et al., 2012). Os contaminantes introduzidos dentro do biofiltro percolador formam a maior fonte de carbono e energia para a atividade microbiana. A disponibilidade dos macronutrientes (N, P, K e S) e micronutrientes (vitaminas, metais) são supridos através da percolação contínua desta solução de nutrientes. A contínua distribuição dessa solução facilita o controle dos parâmetros operacionais biológicos, como pH, umidade, temperatura e concentração de produtos inibitórios aos micro-organismos (MUDLIAR et al., 2010).

Assim como em diversos processos biológicos, o pH tem uma influência importante na eficiência da biofiltração. Acima ou abaixo de um intervalo ótimo, a

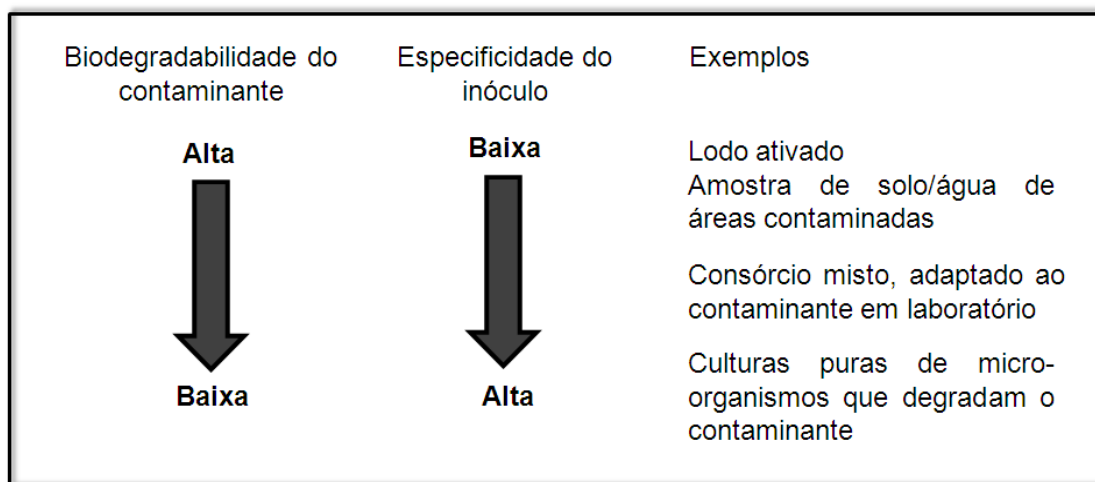
atividade microbiana é severamente afetada (MUDLIAR et al., 2010). Desta forma, o fácil controle do pH nos biofiltros percoladores exerce um papel fundamental, sendo a remoção dos compostos inibitórios também crucial. Por esta razão, os biofiltros percoladores são especialmente usados para a remoção de contaminantes como o H_2S que produzem ácido durante a degradação (NAMINI et al., 2012). A umidade também é um fator crítico uma vez que os micro-organismos requerem água para realizar sua atividade metabólica normal. Vários estudos já foram realizados e mostraram que a configuração do sistema em co-corrente e contra-corrente para as fases líquida e gasosa não influencia no desempenho do biofiltro (MUDLIAR et al., 2010).

Diferente dos biofiltros que possuem uma população microbiana nativa, os biofiltros percoladores precisam ser inoculados com micro-organismos. As seguintes fontes são normalmente utilizadas como inóculo: lodo ativado de estações de tratamento de águas residuárias, amostras de solo ou água de estações de tratamento contaminadas com o contaminante de interesse, consórcios enriquecidos em laboratório, culturas puras obtidas a partir de coleções ou isoladas a partir de consórcios mistos e amostras de biofiltros percoladores que tratam efluentes gasosos iguais ou similares. A seleção da fonte de inóculo torna-se mais importante quanto mais difícil a degradação do contaminante (Figura 7). Para poluentes facilmente biodegradáveis ou para efluentes gasosos complexos, tais como os odores, uma fonte como o lodo ativado é muitas vezes suficiente. O lodo ativado contém um amplo espectro de bactérias, capazes de degradar diferentes compostos e é então uma boa escolha para o tratamento de odores em biofiltros percoladores (COX; DESHUSSES, 2001). Nos biofiltros assim inoculados, os micro-organismos crescem sobre o meio suporte na forma de um biofilme (MUDLIAR et al., 2010)

A biodegradação do contaminantes e a alimentação contínua de uma solução de nutrientes nos biofiltros percoladores leva ao crescimento da biomassa sobre o suporte. O acúmulo de biomassa é necessário já que uma concentração de biomassa alta permite uma rápida remoção do contaminante. No entanto, se a concentração de biomassa se torna muito alta, a queda de pressão aumenta até um ponto em que é gerado problemas de entupimento. Além disso, a distribuição da biomassa ao longo do reator normalmente não é homogênea e significativa quantidade de micro-organismos não ativos pode estar presente, o que também contribui para a queda de pressão. Como resultado desta distribuição não homogênea da biomassa, entre 80 e

90% da remoção do contaminante pode algumas vezes ocorrer na primeira metade do reator, o que significa que a outra metade é subutilizada comparada com o volume do reator mais próximo à entrada do contaminante (KENNES et al., 2009).

Figura 7 – Inóculos para biofiltros percoladores.



Fonte: Adaptado de COX; DESHUSSES (2001).

As vantagens e limitações dos biofiltros percoladores estão descritas a seguir.

Vantagens (MUDLIAR et al., 2010):

- (1) Fácil controle do processo biológico;
- (2) Fácil eliminação dos produtos de reação;
- (3) Menor custo de investimento e operacional;
- (4) Baixa perda de carga.

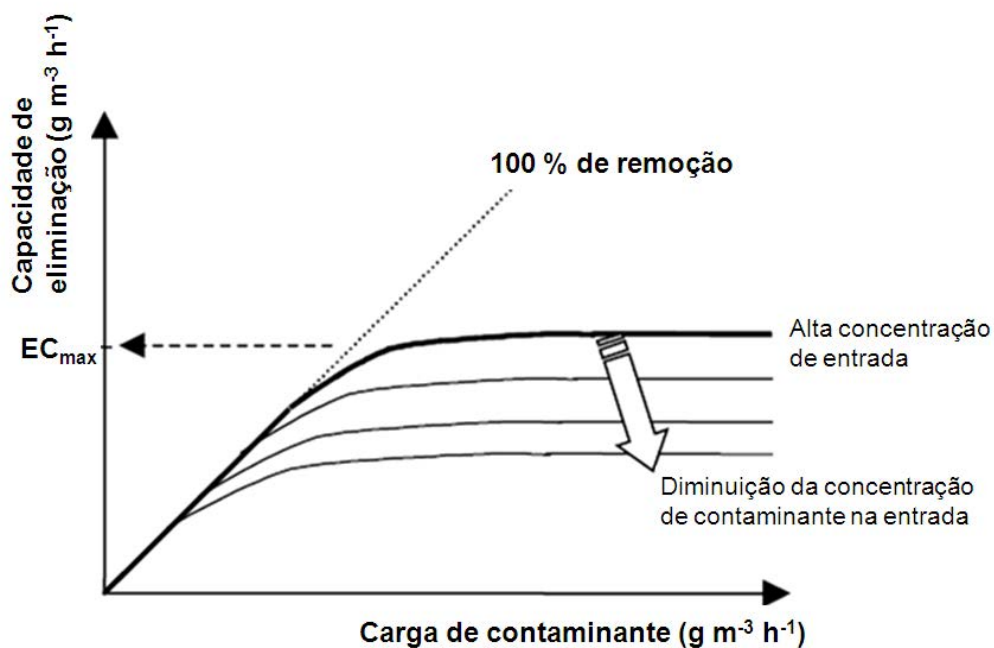
Desvantagens (MUDLIAR et al., 2010):

- (1) Acúmulo de biomassa no meio suporte;
- (2) Geração de resíduos secundários (fase líquida);
- (3) Maior complexidade na construção e operação.

A curva de capacidade de remoção típica versus a carga do contaminante está representada na Figura 8. Esta curva permite a comparação de sistemas com diferentes tamanhos de operação sob diferentes condições. Uma hipótese básica é que o desempenho do biofiltro depende apenas da carga do contaminante, por isso

que, condições com baixas concentrações e alta vazão de gás levam a uma capacidade de remoção similar a altas concentrações e baixa vazão de gás (COX; DESHUSSES, 2001).

Figura 8 – Esquema de uma curva típica de capacidade de eliminação versus carga, para um biofiltro percolador.



Fonte: Adaptado de COX; DESHUSSES (2001).

Existem certas vantagens e desvantagens dos biolavadores e biofiltros percoladores quando comparados com os biofiltros convencionais e por isso, abaixo está descrito mais detalhadamente trabalhos de dessulfurização de biogás com esses dois tipos de biorreator. A Tabela 4 resume a sensibilidade apresentada pelos mesmos frente a diferentes problemas operacionais.

Tabela 4 – Problemas operacionais associados aos diferentes tipos de bioreator.

Tipo de reator	Controle da umidade	Adição de nutriente e controle do pH	Controle da biomassa, entupimento	Resposta a curta duração	Caminhos preferenciais da corrente gasosa	Startup
Biofiltro	++	++	+	+	++	+
Biofiltro percolador	-	-	++	++	+	++
Biolavador	-	-	-	++	-	+

(-) Não sensível; (+) Sensível; (++) Muito sensível.

Fonte: SHAREEFDEEN; SINGH (2005).

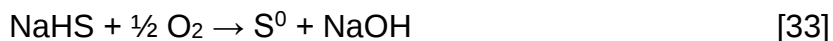
3.5.4 Biolavadores para a dessulfurização de biogás

A aplicação dos biolavadores para a dessulfurização de biogás foi desenvolvida por uma empresa holandesa (Paques Biosystem). O processo foi denominado como THIOPAQTM, sendo que a primeira aplicação foi em 1993 para o tratamento de biogás gerado em um digestor e em um aterro. Esta tecnologia consiste em um processo de duas etapas: na primeira etapa ocorre a absorção do H₂S em uma solução alcalina (no lavador), e posteriormente, ocorre a oxidação biológica do H₂S absorvido a enxofre elementar (no reator biológico) (RAMÍREZ et al., 2011b).

A absorção do sulfeto de hidrogênio presente no biogás se realiza em um lavador químico recheado com anéis Pall, no qual o pH da solução é entre 8,2 – 9 (equação [30]). O efluente líquido (NaHS + H₂O) é então enviado diretamente para o biorreator. Os ânions OH⁻ também são consumidos no lavador químico devido à absorção do dióxido de carbono, com formação de bicarbonato e carbonato, segundo as equações [31] e [32], no entanto, segundo a empresa que desenvolveu esta tecnologia, a quantidade de CO₂ absorvido é muito pequena (RAMÍREZ et al., 2011b).



O consumo dos ânions OH^- no lavador químico é compensado pela geração dos mesmos no reator biológico. As bactérias presentes no biorreator realizam a oxidação do NaHS, formando enxofre elementar e hidróxido de sódio (equação [33]) (RAMÍREZ et al., 2011b).



O reator biológico é operado em um intervalo de temperatura entre 35 – 45°C, sob condições limitantes de oxigênio para facilitar a oxidação incompleta do sulfeto a enxofre elementar.

A biodessulfurização de gás natural baseada no processo THIOPAQ™ é chamada de Shell-Paques/THIOPAQ™.

3.5.5 Biofiltros percoladores aeróbios para a dessulfurização de biogás

Um dos primeiros estudos publicados sobre a aplicação industrial de um biofiltro percolador para remover o H_2S presente em biogás foi realizado em 2003 por Schieder et al. (2003), sendo o processo chamado de “BIO-sulfex” pela ATZ-EVUS (Alemanha). Neste estudo, 6 biofiltros foram operados com uma vazão de biogás entre 10 e 350 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ e concentração de H_2S de até 5.000 ppmv. Foram obtidas porcentagens de remoção superiores a 90%, sendo a concentração de H_2S no gás tratado inferior a 100 ppmv. A oxidação do H_2S foi realizada por uma *Thiobacteria* que produz preferencialmente enxofre, porém não foi observado entupimento do sistema.

Fortuny et al. (2008) utilizaram dois biofiltros percoladores para estudar o período inicial do processo de dessulfurização de um biogás simulado (contendo N_2 , CO_2 e H_2S) e além disso, determinaram o desempenho do mesmo a longo prazo. A concentração de H_2S variou de 900 a 12.000 ppmv e dois meios suportes foram avaliados, espuma de poro aberto de poliuretano (EDT, Eckental, Alemanha) e um suporte de polipropileno HD Q-PAC® (Lantec Products Inc., CA, USA). Não foram observados efeitos tóxicos mesmo a altas concentrações de H_2S e a capacidade máxima de remoção obtida foi de 280 e 250 $\text{g H}_2\text{S m}^{-3} \text{h}^{-1}$ para tempos de residência de 167 e 180 s, respectivamente. Posteriormente, Fortuny et al. (2011) utilizaram um biofiltro percolador recheado com HD Q-PAC®, em escala de laboratório, para estudar

detalhadamente os aspectos operacionais que afetam a dessulfurização de uma corrente de biogás simulada. O biofiltro foi inoculado com lodo de uma Estação de Tratamento de Águas Residuárias Municipal. A fase inicial foi estudada com uma concentração de H_2S de 1.000 ppmv ($28 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), sendo que após esse período a concentração de H_2S foi dobrada. Os resultados demonstraram que existe uma significativa diminuição da eficiência de remoção em tempos de residência inferiores a 120 s e que altas velocidades superficiais do meio de recirculação, favorecem a formação de sulfato por aumentar a concentração de oxigênio dissolvido. A diminuição do valor do pH a 2,5 não afetou a remoção do H_2S , no entanto houve uma redução de 25% na produção de sulfato. Já o aumento do pH a 9,5 resultou na diminuição da remoção biológica e no aumento da concentração de sulfeto no meio líquido.

Tomàs et al. (2009) avaliaram a viabilidade técnica e econômica da remoção de H_2S de gases ricos em energia utilizando um biofiltro percolador em escala industrial numa Estação de Tratamento de Efluentes. O biofiltro foi operado por 4,5 meses, tratando $80 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de biogás com uma concentração de H_2S de 3.000 ppmv. A capacidade máxima de remoção obtida foi de $170 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para um tempo de residência de 180 s. O biofiltro percolador era constituído de 4 módulos idênticos recheados com anéis Pall de polipropileno, com 8 m de altura total e 1,4 m de diâmetro interno. Como inóculo foi utilizado lodo ativado da mesma Estação. O pH foi controlado entre 2,6 e 2,7 e o oxigênio foi fornecido através da injeção de ar no biogás. O custo do tratamento através deste processo foi de 3,2 € por kg de H_2S tratado, valor competitivo quando comparado com os processos químicos alternativos (5,8 € por kg de H_2S tratado)

Montebello et al. (2012) avaliaram a oxidação simultânea de H_2S e metilmercaptano em dois biofiltros percoladores, um aeróbio (recheado com anéis Pall) e outro anóxico (recheado com espuma de poro aberto de poliuretano). Ambos os reatores foram operados por vários meses tratando concentrações de H_2S ao redor de 2.000 ppmv a uma velocidade superficial do meio líquido de 7 m h^{-1} . O co-tratamento de H_2S e CH_3SH em condições aeróbia e anóxica foi considerado possível para concentrações comumente encontradas em biogás (2.000 ppmv de H_2S e <20 ppmv de CH_3SH). Cargas de H_2S superiores a $100 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ afetaram a remoção do metilmercaptano. A capacidade de remoção máxima encontrada foi de $100 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ e $140 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para os biofiltros percoladores, aeróbio e anóxico, respectivamente.

Um estudo mais recente foi realizado utilizando um biofiltro percolador em escala industrial para remoção de altas concentrações de H_2S (RODRIGUEZ et al., 2014). O sistema foi operado com uma concentração de H_2S entre 1.000 e 3.000 ppmv em condições ácidas. A diminuição do pH de 2,6 a 1,8 não afetou a atividade biológica dentro do biofiltro. Neste estudo foi demonstrado que é possível remover parcialmente (40,3%) o enxofre acumulado através da biooxidação quando biogás não é alimentado no sistema. Em condições normais de operação, a implementação de um sistema de aeração “jet-venturi” mostrou resultados promissores em termos de eficiência de transferência de oxigênio e robustez. Essa melhora na transferência de oxigênio fez com que houvesse um aumento de aproximadamente 17% na porcentagem de conversão do H_2S a sulfato, prolongando a vida útil do reator.

3.5.6 Biofiltros percoladores anóxicos para a dessulfurização de biogás

Como já foi detalhado anteriormente, a oxidação do H_2S pode ser realizada por micro-organismos que utilizam nitrato e/ou nitrito como receptor final de elétrons.

Um dos primeiros trabalhos de biodessulfurização de biogás utilizando biofiltro percolador anóxico foi realizado por Soreanu et al. (2008a; b) e Soreanu et al. (2009). Em seu primeiro trabalho foi instalado um biofiltro percolador com volume útil de 12 L, recheado com fibras de plástico comerciais (Duststop Air Filters Inc., Petrolia, Ontario, Canada), para tratar o biogás produzido por um digestor anaeróbico piloto de 538 L (SOREANU et al., 2008b). Como meio de recirculação e inóculo foi utilizado um efluente proveniente de um reator sequencial a batelada piloto da mesma estação. O meio de recirculação foi suplementado com nitrato de sódio (receptor final de elétrons), sendo que várias concentrações iniciais foram estudadas (0,3 a 1,8 g $\text{N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$) e o pH inicial foi ajustado a 6,5 com NaOH 4%. A vazão de biogás estudada e a concentração de H_2S no biogás variaram de 10 a 70 L h^{-1} e de 1.000 a 4.000 ppmv, respectivamente. A vazão do meio de recirculação utilizada foi de 30 L h^{-1} e o modo de operação foi em contra-corrente. Os ensaios foram realizados durante 143 dias, onde foram obtidas porcentagens de remoção (RE) superiores a 99% e uma capacidade de remoção máxima de aproximadamente 270 – 300 g $\text{H}_2\text{S m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Foi observado que a RE caía rapidamente quando a concentração de nitrato se esgotava no meio, porém ela voltava a aumentar com a adição do nitrato, sendo que o acúmulo

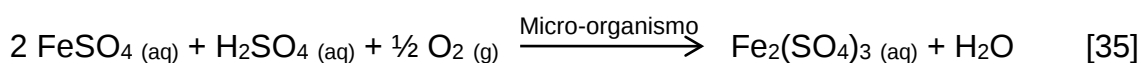
máximo de nitrito (produto intermediário) no meio foi de $0,75 \text{ g N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$. A demanda de nitrato variou de $0,25$ a $0,47 \text{ g N-NO}_3^- \text{ g H}_2\text{S}^{-1}$, dependendo das condições experimentais. O sulfato se acumulou no meio até valores próximos a $2,5 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$, sendo que a partir desta concentração, o enxofre tornou-se o produto principal da oxidação do H_2S . Os autores identificaram o *Thiobacillus denitrificans* como sendo o micro-organismo predominante no biofiltro. Um estudo mais aprofundado, utilizando o mesmo equipamento, demonstrou que a degradação do H_2S possui uma cinética de ordem zero (SOREANU et al., 2008a). As velocidades de degradação de N e formação de S, no estado estacionário, foram ($\text{mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$): $-r_{\text{N-NO}_3}=20,53$; $-r_{\text{N-NO}_2}=14,11$; $r_{\text{S}}=50,53$; $r_{\text{S-SO}_4}=9,09$, sendo o consumo de nitrato de $0,32 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ g H}_2\text{S}^{-1}$. Este processo simultâneo de desnitrificação e remoção de H_2S ocorreu com a formação de 40,14% de nitrogênio; 59,86% nitrito; 64,94% de enxofre elementar e 35,06% de sulfato.

Um estudo posterior foi realizado com um biofiltro percolador de $6,7 \text{ L}$ empregando fibras de plástico e rochas vulcânicas, no qual a vazão de biogás foi variada de 25 a 75 L h^{-1} (EBRT de 5 a 16 min) e a concentração de H_2S de 500 a 1.500 ppmv (SOREANU et al., 2009). Os resultados demonstraram que ambos os suportes foram eficientes para alcançar porcentagens de remoção superiores a 95% para cargas de entrada de até $212 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ e $232 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ para os biofiltros recheados com fibras de plástico e rochas vulcânicas, respectivamente.

Estudos mais recentes demonstraram melhores resultados utilizando-se anéis Pall (FERNÁNDEZ et al., 2013) e espuma de poro aberto de poliuretano (FERNÁNDEZ et al., 2014) como meio suporte. Fernández et al. (2013) demonstrou a influência da concentração de alimentação de H_2S , do regime de alimentação de nitrato (manual ou controlado) e da velocidade superficial do meio líquido na capacidade de remoção de H_2S em um biofiltro percolador anóxico recheado com anéis Pall (volume útil de $2,4 \text{ L}$). Quase 100% do H_2S pode ser removido para cargas de alimentação menores que $120 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ quando a alimentação do nitrato é controlada por ORP. O estudo com o biofiltro percolador anóxico recheado com espuma de poro aberto de poliuretano (FERNÁNDEZ et al., 2014) mostrou que uma eficiência de remoção de 99% pode ser obtida nas seguintes condições: carga de alimentação inferior a $130 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, regime de alimentação de nitrato programado, temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, concentração de sulfato inferior a 33 g L^{-1} , pH entre $7,3$ e $7,5$ e velocidade superficial do meio líquido maior que $4,6 \text{ m h}^{-1}$.

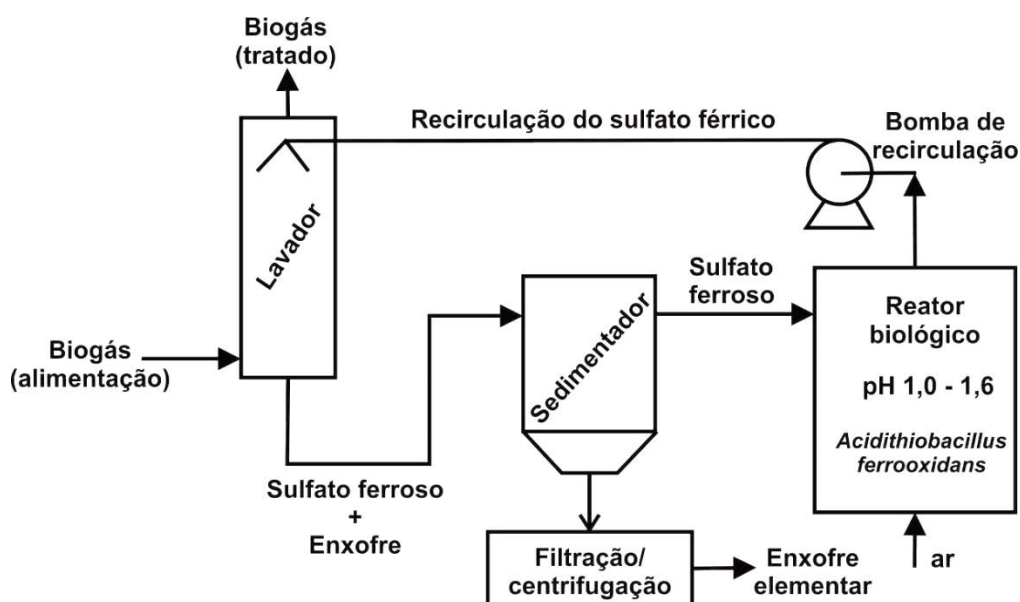
3.5.7 Processos combinados

Existem algumas tecnologias que combinam processos biológicos e físico-químicos para a dessulfurização de biogás. O processo Bio-SR é um dos mais empregados e foi desenvolvido no Japão em 1984 para a recuperação de enxofre de gases ácidos (SATO et al., 1988). Neste processo, o gás ácido é introduzido no lavador, contendo uma solução de sulfato férrico, onde o sulfeto de hidrogênio é oxidado a enxofre elementar (equação [34]). O enxofre elementar formado é separado do meio e a solução de sulfato ferroso passa então pelo biorreator, no qual é oxidado a sulfato férrico pela *Acidithiobacillus ferrooxidans* (equação [35]). A solução regenerada pode ser reutilizada no lavador, minimizando, portanto, o consumo do agente oxidante (RAMÍREZ et al., 2011b; MOKHATAB; POE, 2012). Na Figura 9 está apresentado um esquema do processo Bio-SR.



Uma das vantagens deste processo é que a reação entre o sulfeto de hidrogênio e o sulfato férrico é muito rápida e completa (RAMÍREZ et al., 2011b).

Figura 9 – Esquema do processo Bio-SR.



Fonte: RAMÍREZ et al. (2011b).

Foi neste contexto que o grupo de “Bioprocessos aplicados à mineração e ao meio ambiente” começou a desenvolver pesquisa dentro da linha de biofiltração de gases, incluindo o presente trabalho que teve como proposta estudar a biofiltração do H_2S presente no biogás gerado na estação de tratamento de efluentes de uma indústria cervejeira utilizando um biofiltro percolador em condições anóxicas. A grande contribuição deste trabalho foi a utilização de um consórcio nitrato redutor e sulfeto oxidante obtido a partir do lodo anaeróbio do reator UASB de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria cervejeira. Ressalta-se ainda que este estudo foi realizado em condições reais, utilizando um gás real, sem controle portanto da concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás, dificultando o estudo dos parâmetros operacionais escolhidos para acompanhamento do sistema.

Atualmente é notável a preocupação e procura por tecnologias alternativas para o tratamento de efluentes gasosos que gerem o menor impacto possível ao meio ambiente. No Brasil, a utilização de biofiltros ainda é bastante reduzida, portanto, estudos como este, desenvolvidos com a visão de futura aplicação industrial são de fundamental importância para o país.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Sistema experimental

O sistema experimental foi instalado em um mini-laboratório construído na própria estação de tratamento de efluentes da indústria cervejeira. (Figura 10).

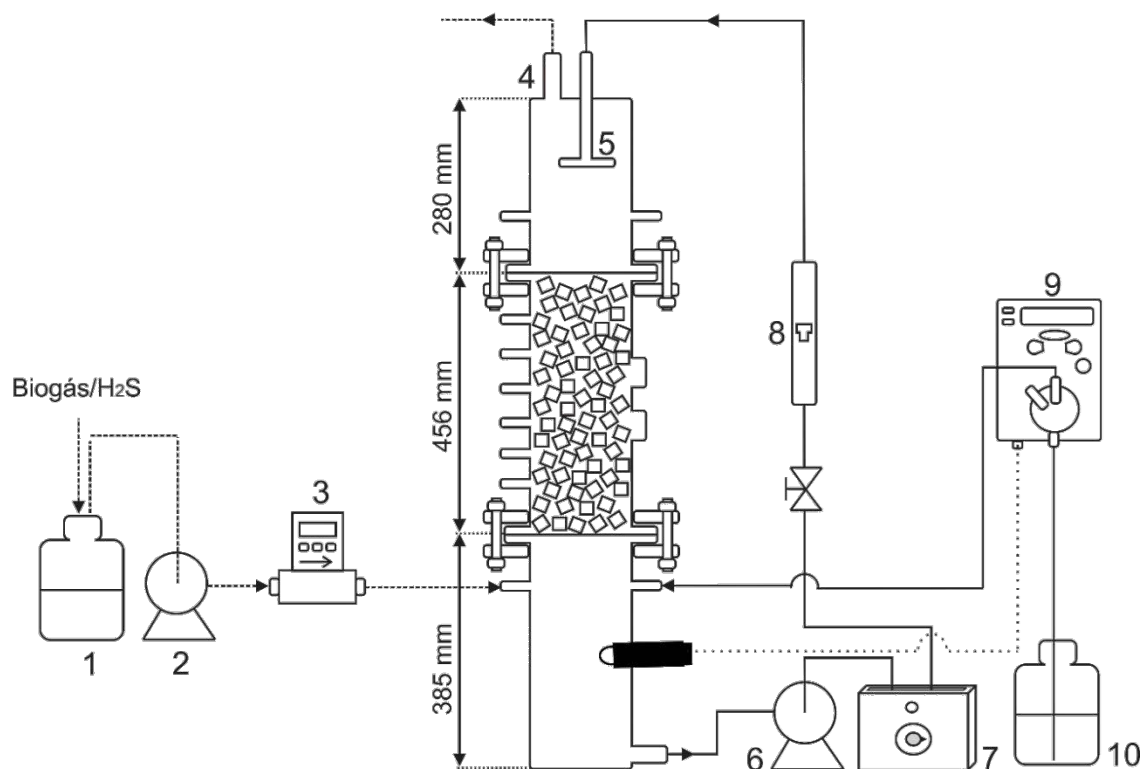
Figura 10 – Imagem do mini-laboratório montado na Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria Cervejeira (Araraquara, SP).



Fonte: Autor.

O biofiltro percolador consistia em uma coluna de vidro com diâmetro interno de 93 mm e altura útil de 456 mm (volume útil de 3L). O volume útil do biofiltro foi preenchido com 160 cubos de espuma de poro aberto de poliuretano de 8 cm³ (peso total de 57,22 g) (Filtren TM25450, Recticel Iberica, Espanha). Na extremidade superior do biofiltro havia um difusor para a distribuição homogênea do meio de cultivo sobre o suporte em contracorrente com a corrente de biogás. O volume de meio de cultivo utilizado foi 2 L. O sistema experimental está representado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema do sistema experimental. 1. Reservatório de água; 2. Bomba a Vácuo; 3. Rotâmetro de biogás/H₂S; 4. Biofiltro percolador; 5. Difusor; 6. Bomba de recirculação de nutrientes; 7. Banho térmico; 8. Rotâmetro de recirculação de nutrientes; 9. Controlador de pH; 10. Depósito de NaOH.



Fonte: Autor.

O biofiltro percolador foi operado durante 388 dias com alimentação contínua de biogás proveniente do reator UASB da estação de tratamento de efluentes desta indústria cervejeira. O biogás foi alimentado na parte inferior da coluna através de uma bomba de vácuo (DOA-T110) (do dia 93 ao 388) e um rotâmetro (Cole-Parmer) (do dia 1 ao 388). A bomba de vácuo foi incluída no sistema após 93 dias de experimento com o intuito de manter a vazão de biogás mais estável. Deste ponto em diante, a variação da carga de alimentação de H₂S (L) no sistema deveu-se à flutuação da concentração de H₂S no biogás, uma vez que $L \text{ (gS-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}) = C_0 \times Q/V$, onde C_0 é a concentração de entrada de H₂S (g m⁻³); Q é a vazão de biogás (m³ h⁻¹) e V é o volume útil do biorreator (m³). O meio de cultivo foi recirculado pelo do reator utilizando uma bomba magnética centrífuga (5GPM) (IWAKI) e um rotâmetro de líquidos (Easyflow). Para o controle do pH do meio foi utilizado um controlador de pH

(ETATRON DLXB pH/ORP) que dosava solução estéril de NaOH (2M) quando o pH estava abaixo de 7,0. Um banho térmico foi utilizado para tentar manter a temperatura do sistema a aproximadamente 30 °C (do dia 136 ao 388), no entanto como será discutido nos resultados, o banho não foi eficiente no sentido de manter a temperatura constante. É importante ressaltar que a alimentação do biogás/H₂S no sistema era contínua e do meio de cultivo era em batelada. O meio era substituído por meio fresco apenas quando todo o nitrato era consumido pelos micro-organismos ou quando desejava-se eliminar o enxofre (subproduto da biodegradação) em excesso no meio.

Abaixo está apresentada uma imagem do sistema experimental operado durante 388 dias de ensaio (Figura 12).

Figura 12 – Imagem do sistema experimental montado e operado na Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria Cervejeira (Araraquara, SP).



Fonte: Autor.

4.2 Micro-organismos

Para se iniciar os ensaios com o biofiltro percolador foi utilizado como inóculo um consórcio de micro-organismos obtido a partir do lodo anaeróbio do reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactor) da Estação de Tratamento de Efluentes desta Indústria Cervejeira. Para a obtenção do consórcio de micro-organismos, 1 L de lodo anaeróbio foi filtrado e o sobrenadante foi centrifugado (BECKMAN-Avantil J-25, com rotor J-10) a 4.000 rpm por 1 hora a 4 °C. O pellet de células obtido foi utilizado como inóculo no biofiltro percolador.

4.3 Meio de cultivo

O meio de cultivo utilizado foi o DSMZ 113 recomendado pela DSMZ (German Collection of Microorganisms and Cell Cultures) para o crescimento de *Thiobacillus denitrificans*, que contém sais minerais e tiosulfato de sódio como fonte de energia, ajustado a pH 7,0 com NaOH.

A composição do referido meio está descrita a seguir: Solução A: 2,0 g de KH_2PO_4 ; 2,0 g de KNO_3 ; 1,0 g de NH_4Cl ; 0,8 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 2,0 mL de Solução de Elementos Traços SL-4, dissolvidos em água destilada a um volume final de 940 mL. O pH final desta solução foi ajustado a 7,0 com NaOH. Solução B: 5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dissolvido com água destilada a um volume final de 40 mL. Solução C: 1,0 g de NaHCO_3 dissolvido com água destilada a um volume final de 20 mL. Solução D: 0,002 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 1 mL de H_2SO_4 (0,05 M). As soluções A, B e D foram esterilizadas em autoclave (121 °C, 15 minutos) e a solução C por filtração em membrana (0,45 μm de diâmetro). No momento do uso foram misturadas 940 mL da Solução A, 40 mL da Solução B, 20 mL da Solução C e 1 mL da Solução D.

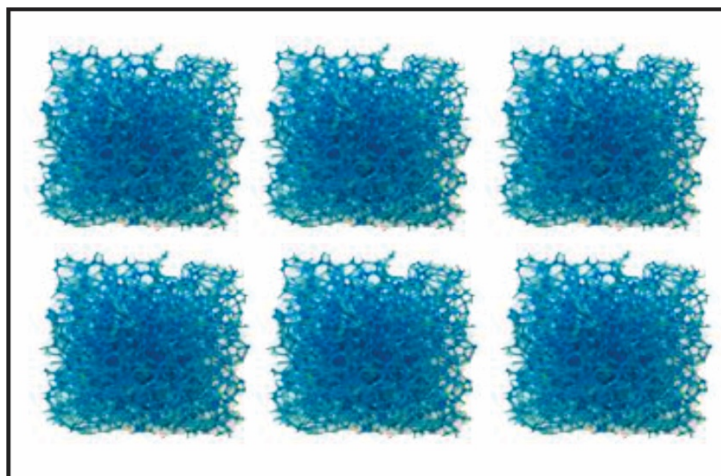
A solução de elementos traços SL-4 era composta por: EDTA (0,5 g L^{-1}), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,2 g L^{-1}) e solução de elementos traços SL-6 (100 mL L^{-1}). E a solução de elementos traços SL-6 continha: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g L^{-1}), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,03 g L^{-1}), H_3BO_3 (0,3 g L^{-1}), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2 g L^{-1}), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 g L^{-1}), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 g L^{-1}) e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,03 g L^{-1}). O pH final desta solução foi ajustado a 3,4 com H_2SO_4 (0,05 mol L^{-1}).

Para o desenvolvimento do biofilme sobre a espuma de poliuretano, o meio de cultivo utilizado foi exatamente o descrito acima, porém para os ensaios de biofiltração, a solução de tiosulfato foi substituída por água destilada e a concentração de nitrato na solução A foi variada de 0,25 a 2,0 g N-NO₃⁻ L⁻¹.

4.4 Características do suporte

Para a imobilização dos micro-organismos foi utilizado como suporte, cubos de 8 cm³ (2 x 2 x 2 cm) de espuma de poro aberto de poliuretano (Figura 13) (Filtren TM25450, Recticel Iberica, Spain). Esta espuma possui densidade entre 20 – 24 kg m⁻³, resistência a compressão de 2,5 – 4,5 kPa e uma superfície específica de 600 m² m⁻³.

Figura 13 – Cubos de espuma de poro aberto de poliuretano.



Fonte: Autor.

4.5 Desenvolvimento do biofilme

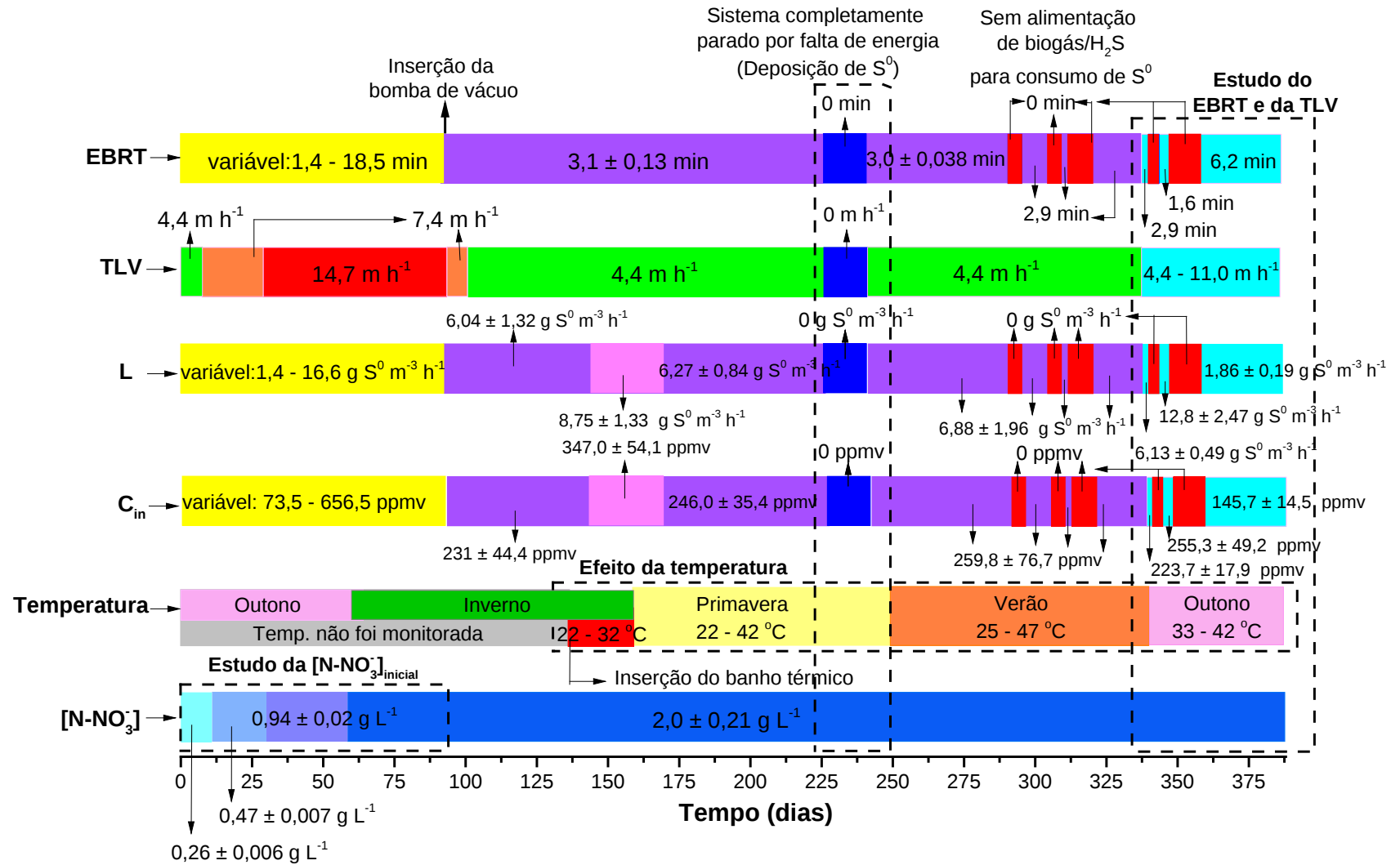
Para o desenvolvimento do biofilme sobre a espuma, o pellet de células obtido (Item 4.2) foi diluído em 2 L de meio DSMZ 113. Este inóculo foi recirculado continuamente sobre o suporte a uma vazão constante de 30 L h⁻¹ (TLV of 4,4 m h⁻¹). Para manter o sistema sob condição anaeróbia, uma corrente de

biogás foi alimentada no biofiltro por 10 minutos todos os dias. O meio de cultivo foi recirculado até o esgotamento do substrato (tiosulfato). Antes de esgotar o substrato, 50% do meio de cultivo foi substituído por meio fresco nas duas primeiras substituições (ciclos) e nos ciclos subsequentes 100%. Vinte ciclos foram realizados com duração de 33 dias. O pH foi controlado em 7,0 e a temperatura não foi controlada. No meio líquido foram realizadas medidas diárias da concentração de tiosulfato, sulfato e concentração celular em suspensão, como descritos a seguir.

4.6 Estudo das principais variáveis operacionais sobre a eficiência do processo

O meio de cultivo utilizado durante o estudo da remoção de H_2S do biogás continha todos os compostos descritos no meio DSMZ 113 exceto o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Os efeitos das seguintes variáveis operacionais sobre a porcentagem de remoção de H_2S foram estudados: concentração de nitrato no meio de cultivo, EBRT (1,6; 2,9 e 6,2 min), TLV (4,4; 7,4 e 11 m h^{-1}) e temperatura (de 22 a 47 °C). Na Figura 14 estão resumidas as condições operacionais utilizadas durante os 388 dias de ensaio.

Figura 14 – Condições operacionais utilizadas durante os 388 dias de ensaio.



Fonte: Autor.

4.6.1 Estudo da concentração inicial nitrato no meio de cultivo

A influência da concentração de nitrato (receptor final de elétrons) no meio de cultivo sobre a eficiência do sistema foi avaliada nos 10 primeiros dias de experimento, deixando-se a concentração de N-NO_3^- diminuir a aproximadamente zero para se observar o efeito sobre a porcentagem de remoção do H_2S .

Nos primeiros 10 dias de experimento, a concentração de nitrato utilizada no meio de cultivo fresco foi de $0,25 \text{ g N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, a mesma recomendada pela DSMZ, no entanto após este estudo inicial foi observada a necessidade de aumentar esta concentração. Desta forma, a concentração de N-NO_3^- foi aumentada gradualmente de $0,25$ a $2,0 \text{ g N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ durante 49 dias (do dia 9 ao 58). Os detalhes das condições operacionais estão descritos na Tabela 5. Neste período a temperatura não foi controlada, nem monitorada. O EBRT e a carga de alimentação apresentaram muitas variações pois neste momento a vazão de biogás/ H_2S que entrava no sistema dependia diretamente da quantidade de biogás produzida naquele dia na estação de tratamento de efluentes. Não havia ainda neste momento uma bomba de vácuo acoplada no sistema para melhor controle dessa vazão. Após a inserção da bomba de vácuo (dia 93) este problema foi resolvido.

Tabela 5 – Detalhes das condições operacionais estabelecidas durante o estudo da concentração inicial de nitrato no meio de cultivo.

Tempo (dias)	$[\text{N-NO}_3^-]$ (g L^{-1})	EBRT (min)	Cin (ppmv)	L ($\text{g S}^0 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$)	TLV (m h^{-1})
0 – 10	$0,26 \pm 0,006$	1,4 – 3,5	197 – 374	7,0 – 12,6	4,4
10 – 30	$0,47 \pm 0,007$	1,8 – 18,5	275 – 374	1,9 – 15	7,4
30 – 58	$0,94 \pm 0,02$	1,7 – 10,7	73 – 656	1,4 – 16,6	14,7
58 – 93	$1,91 \pm 0,05$	2,2 – 7,6	170 - 424	2,8 – 11,7	14,7

Fonte: Autor.

4.6.2 Estudo do efeito da deposição de enxofre sobre a espuma de poro aberto de poliuretano

O efeito da deposição de enxofre sobre a capacidade de remoção de H_2S foi avaliada após o sistema ter sido completamente parado (incluindo controlador de pH,

bomba de recirculação de nutrientes e alimentação de biogás/H₂S) do dia 226 ao 241 devido à falta de energia elétrica. Este fato fez com que o enxofre acumulado durante o ensaio se aderisse e secasse sobre a espuma de poro aberto de poliuretano afetando negativamente o desempenho do biofiltro quando o mesmo foi novamente alimentado com biogás. Este efeito foi avaliado durante 49 dias (do dia 241 ao 290), sendo que após este período interrompeu-se a alimentação do biofiltro com biogás/H₂S para que os micro-organismos consumissem esse enxofre acumulado. Na Figura 14 estão detalhadas as condições operacionais neste período de ensaio.

4.6.3 Estudo do efeito da temperatura

A influência da temperatura sobre a capacidade de remoção de H₂S foi observada com as mudanças de temperatura durante as estações do ano (Outono, Inverno, Primavera e Verão). Este efeito foi observado em diferentes condições: após acúmulo e deposição de enxofre sobre a espuma e em diferentes valores de EBRT (1,6; 2,9 e 6,2 min). Mais detalhes estão descritos na Figura 14.

4.6.4 Estudo do efeito do EBRT e da TLV em diferentes alturas do biofiltro percolador

Para estudar o efeito da velocidade superficial do meio líquido e do tempo de residência do gás sobre a eficácia de remoção do biofiltro foram avaliados três valores de TLV (4,4; 7,4 e 11 m h⁻¹) para três tempos de residência diferentes (1,6; 2,9 e 6,2 min) (Tabela 6). Neste estudo foram realizadas medidas da concentração de H₂S na fase gasosa em diferentes alturas do biofiltro percolador (0; 5,2; 12,7; 19,7; 26,7; 34,4; 40,4 e 45,9 cm). Além disso, para tentar melhorar a porcentagem de remoção de H₂S e aproveitar todo o volume útil (recheado com espuma de poliuretano) do biofiltro, uma corrente gasosa de 17,5 m h⁻¹ foi fragmentada em duas partes e alimentada nas seguintes alturas: 0 e 19,7 cm ($L=12,7 \text{ g S}^0 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) (dia 388). E uma corrente de 22,8 m h⁻¹ ($L=19,4 \text{ g S}^0 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) foi fragmentada em três partes e alimentada a 0; 5,2 e 26,7 cm (dia 387).

Tabela 6 – Detalhes das condições operacionais estabelecidas durante o estudo do efeito do EBRT e da TLV.

Tempo (dias)	EBRT (min)	TLV (m h ⁻¹)	Cin (ppmv)	L (g S ⁰ m ⁻³ h ⁻¹)	Temperatura (°C)
337	2,9	4,4	204	5,6	37
338	2,9	7,4	228	6,2	36
339	2,9	11	239	6,5	35
344	1,6	4,4	230	11,5	41
345	1,6	7,4	312	15,6	40
346	1,6	11	224	11,3	42
366	6,2	4,4	160	2,0	35
372	6,2	7,4	146	1,9	33
373	6,2	11	131	1,7	33

Fonte: Autor.

4.6.5 Balanço de massa acumulativo

Um balanço de massa foi realizado para as seguintes espécies: H₂S, SO₄²⁻, S⁰, NO₃⁻ e NO₂⁻. Para isto, foi calculado a quantidade em mols de H₂S e NO₃⁻ consumido e SO₄²⁻, S⁰ e NO₂⁻ gerado por dia. A quantidade de S⁰ foi obtida assumindo que no meio havia formação exclusiva de S⁰ e sulfato. Também foram estimadas as velocidades de consumo de NO₃⁻ e H₂S e produção de SO₄²⁻ calculando-se o coeficiente angular de períodos lineares (R² superior a 0,98) obtidos no gráfico da quantidade de mols em função do tempo.

4.7 Métodos de análise

4.7.1 Determinação da concentração celular em suspensão

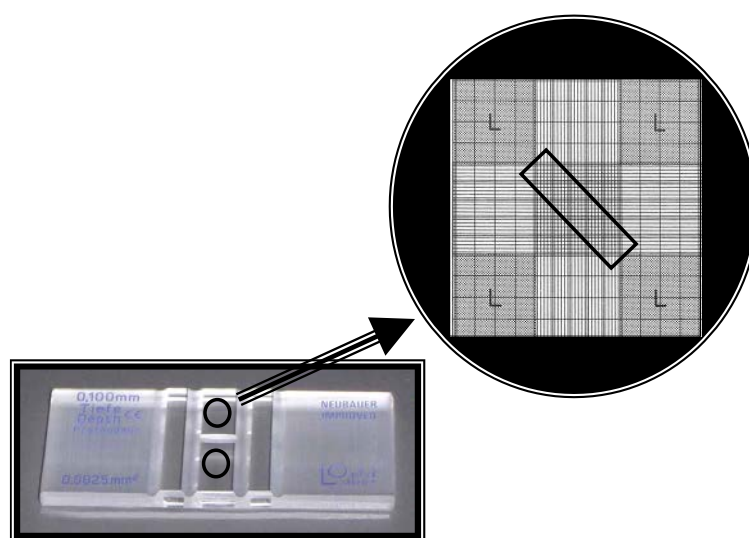
Em uma câmara de Neubauer (Figura 15) foram realizadas as quantificações microbianas. A câmara tem duas zonas de contagem com 25 quadros de dimensões definidas: área de 0,0025 mm² e profundidade de 0,100 mm.

Considerando as dimensões da câmara, a concentração celular em milhões de células por mililitro é dada segundo a equação [36]:

$$\frac{\text{Número total de bactérias contadas} \times 4 \times 10^6}{\text{Número de quadros pequenos contados}} \quad [36]$$

A contagem de uma diagonal foi adotada como metodologia.

Figura 15 – Câmara de Neubauer



Fonte: Autor.

Foi utilizado um microscópio óptico Zeiss Primo Star (Ocular: WF Br 10x/18. foc.) que possui 5 objetivas de aumentos: x4, x10, x20, x40 e x100, sendo que para melhor contagem foi utilizada a objetiva de 100, utilizando óleo imersão.

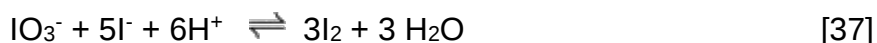
4.7.2 Determinação da concentração celular imobilizada

Para determinar a concentração de micro-organismos imobilizados, uma unidade do suporte foi retirada do biofiltro e colocada em um béquer com um volume conhecido de água destilada estéril e foi submerso em um banho de ultra-som durante aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, a quantificação foi realizada

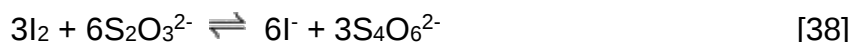
em uma câmara de Neubauer, de forma idêntica a descrita anteriormente. O suporte foi colocado em uma estufa a 80°C, durante 24 horas, e depois de seco foi determinada a concentração de micro-organismos imobilizados por grama de suporte.

4.7.3 Determinação da concentração de tiosulfato

A determinação da concentração de tiosulfato foi realizada por iodometria (RODIER, 1998). Em meio ácido, iodato (padrão primário) reage com iodeto produzindo iodo, segundo a equação [37].



O iodo reage estequiometricamente com tiosulfato segundo a equação [38].



Para a determinação, um volume conhecido de amostra foi tomado e filtrado com um filtro de 0,45 µm. Foram adicionados 1,0 mL de ácido sulfúrico 10% e 5 gotas de amido 20 g L⁻¹ (indicador). A titulação foi realizada com uma solução de iodo de concentração conhecida. O ponto final foi indicado pela formação de uma coloração azul, que ocorre devido à formação de um complexo entre o iodo em excesso e o amido.

4.7.4 Determinação da concentração de sulfato

A concentração de sulfato foi determinada por turbidimetria (CLESCERI et al., 1998), uma vez que, sulfato na presença de cloreto de bário forma um precipitado branco de sulfato de bário.

Para manter o precipitado em suspensão foi utilizada uma solução condicionadora que modifica a viscosidade da amostra. Esta solução foi preparada adicionando-se 10,0 mL de glicerina a uma solução contendo 6,0 mL de HCl

concentrado, 60,0 mL de água destilada, 20,0 mL de álcool etílico absoluto e 15,0 g de cloreto de sódio.

Para a realização da curva padrão, foram preparadas soluções padrões de 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0 e 80,0 mg L⁻¹ de SO₄²⁻ através da diluição de uma solução padrão de 100 mg L⁻¹ de SO₄²⁻ (Na₂SO₄).

Foram tomados 10,0 mL de cada padrão (de 5,0 a 100 mg L⁻¹ de sulfato) e do branco (água mili-Q) e foram adicionados 0,4 mL de solução condicionadora e uma ponta de espátula de BaCl₂.2H₂O. Agitou-se em vortex durante 1 minuto e deixou-se descansar por mais um minuto. As medidas foram realizadas a 420 nm, dentro dos 2 minutos seguintes, em um espectrofotômetro (Kazuaki IL-592).

Para a leitura da amostra, esta foi filtrada com um filtro de 0,45 µm e diluída quando necessário. As etapas seguintes foram realizadas de forma análoga aos padrões.

4.7.5 Determinação da concentração de nitrato

A concentração de nitrato foi determinada por espectrofotometria no ultravioleta (CLESCERI et al., 1998) considerando que o nitrato absorve em 220 nm. No entanto, a matéria orgânica dissolvida pode absorver neste comprimento de onda, sendo, assim, o valor corrigido fazendo-se uma leitura em 275 nm.

Para a realização da curva padrão, foram preparadas soluções padrões de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 mg L⁻¹ de N – NO₃⁻ através da diluição, com água mili-Q, de uma solução padrão de 10,0 mg L⁻¹ de N – NO₃⁻ (KNO₃).

Foram tomados 10,0 mL de cada padrão e do branco (água mili-Q), foram adicionados 0,2 mL de solução de HCl 1 M e agitou-se bem. Em um espectrofotômetro (Kazuaki IL-592) e utilizando uma cubeta de quartzo, a absorbância foi medida a 220 nm para obter a leitura de nitrato e a 275 nm para determinar a interferência devido à matéria orgânica dissolvida.

Para a leitura da amostra, a mesma foi filtrada com um filtro de 0,45 µm e então diluída segundo a necessidade. As etapas seguintes foram realizadas de forma análoga aos padrões.

4.7.6 Determinação da concentração de nitrito

A concentração de nitrito foi determinada por espectrofotometria (CLESCERI et al., 1998), uma vez que nitrito em pH entre 2,0 e 2,5 e na presença de sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$), diazotizada com dicloridrato de N – (1-naftil) – etilendiamina ($C_{12}H_{16}Cl_2N_2$), forma um complexo de cor rosa.

O reagente colorante foi preparado dissolvendo-se 10,0 g de sulfanilamida em 800,0 mL de água mili-Q e 100,0 mL de ácido fosfórico 85%. Depois que a sulfanilamida foi dissolvida completamente, 1,0 g de dicloridrato de N – (1-naftil) etilendiamina foi adicionado. A solução foi então diluída a 1,0 L com água mili-Q. Esta solução é estável durante um mês quando conservada na geladeira em um frasco escuro.

Para a realização da curva padrão, foram preparadas soluções padrões de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40 e 0,45 mg L⁻¹ de NO₂⁻ através da diluição, com água mili-Q, de uma solução padrão de 0,50 mg L⁻¹. A solução padrão estoque de 0,1 M foi fornecida pela Sigma Aldrich.

Foram tomados 10,0 mL de cada padrão e do branco (água mili-Q) e adicionou-se 0,40 mL do reagente colorante. Depois de 10 minutos de reação foi realizada a leitura de absorbância em 543 nm, em um espectrofotômetro (Kazuaki IL-592).

Para a leitura das amostras, estas foram filtradas com um filtro de 0,45 µm e então foram diluídas, segunda a necessidade. As seguintes etapas foram realizadas de forma análoga aos padrões.

4.7.7 Determinação da concentração de gás sulfídrico

Para a análise da concentração de gás sulfídrico na fase gasosa foram utilizados 2 métodos distintos, conforme descritos a seguir. Para a coleta do gás foi utilizada uma bolsa TEDLAR® de 1 L.

4.7.7.1 Método Tutweiler

Este método foi utilizado antes da compra do sensor de H₂S e consiste na titulação de um volume fixo de H₂S gasoso, contido em uma bureta Tutweiler (Figura 16), com uma solução padrão de iodo. A reação que ocorre é a seguinte [39].



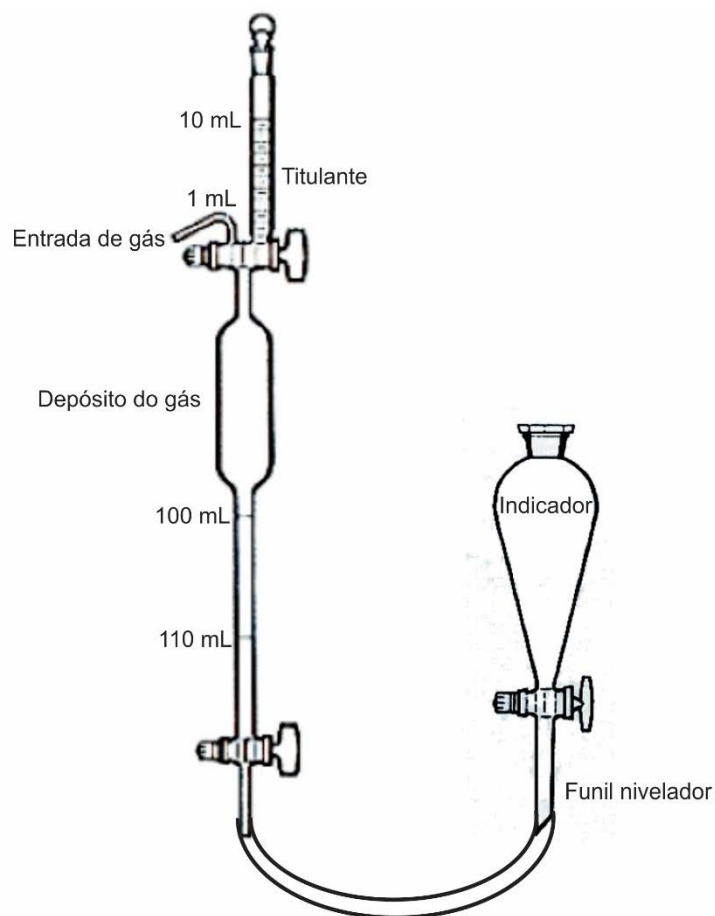
Para se detectar o ponto final da titulação, uma solução de amido 2 g L⁻¹ foi utilizada como indicador.

O sistema consiste em uma bureta na qual se coleta um volume fixo de gás a ser analisado. A parte superior da bureta possui um cilindro graduado com capacidade para 10 mL, no qual é colocado o agente titulante (solução padrão de I₂). A parte inferior é conectada a um depósito com a solução indicadora de amido (Figura 16). A concentração de H₂S no gás é calculada de acordo com a seguinte equação [40]:

$$Ci \text{ (ppmv)} = \frac{V_{I_2}(\text{L}) \times M_{I_2}(\text{mol L}^{-1}) \times T \text{ (K)} \times 22,4 \text{ (L)}}{V_{\text{biogás}} \text{ (m}^3\text{)} \times 273 \text{ (K)}} \times \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \quad [40]$$

Onde V_{I₂} é o volume de I₂ gasto na titulação; V_{biogás} é o volume de biogás coletado na bureta (0,0001 m³); M_{I₂} é a concentração da solução de I₂; 22,4 é o volume que ocupa 1 mol de gás em condições normais; T é a temperatura do gás em graus Kelvin; e 273 é a temperatura do gás em condições normais em graus Kelvin.

Figura 16 – Bureta Tutweiler.



Fonte: Autor.

4.7.7.2 Sensor

Após 70 dias de ensaio foi adquirido o sensor (GasAlertMicro 5 IR, BW Technologies) que determina concentrações de H_2S entre 0 e 500 ppmv.

4.7.8 Preparação das amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do biofilme formado sobre a espuma de poro aberto de poliuretano foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo (FEG) JEOL (Modelo

7500F) e um Microscópio Eletrônico de Varredura Convencional Topcon (Modelo SM300).

Para a visualização da amostra no FEG, foi necessário realizar uma fixação prévia da amostra com glutaraldeído. Para isto, uma pequena parte do suporte foi cortado e submergido em uma solução de glutaraldeído 2,5% em tampão fosfato (0,1 M; pH 7,2) por 1 hora. Após uma hora, o glutaraldeído foi eliminado e foi adicionado tampão fosfato (0,1 M; pH 7,2), realizando 2 lavagens de 10 minutos cada.

Para a secagem, a amostra foi desidratada mediante imersão em solução com concentração crescente de acetona (50%, 70%, 90% e 100%), sendo que a duração de cada lavagem foi de 30 minutos. Em seguida, realizou-se a imersão da amostra em solução 1:1 (etanol: hexametildisilazano) por 1 hora e posteriormente mais 1 hora em solução 1:3 (etanol: hexametildisilazano). Por último, foi realizada a metalização da amostra com ouro (condições: 40 mA, 50 segundos, distância 50 mm, gás Argônio).

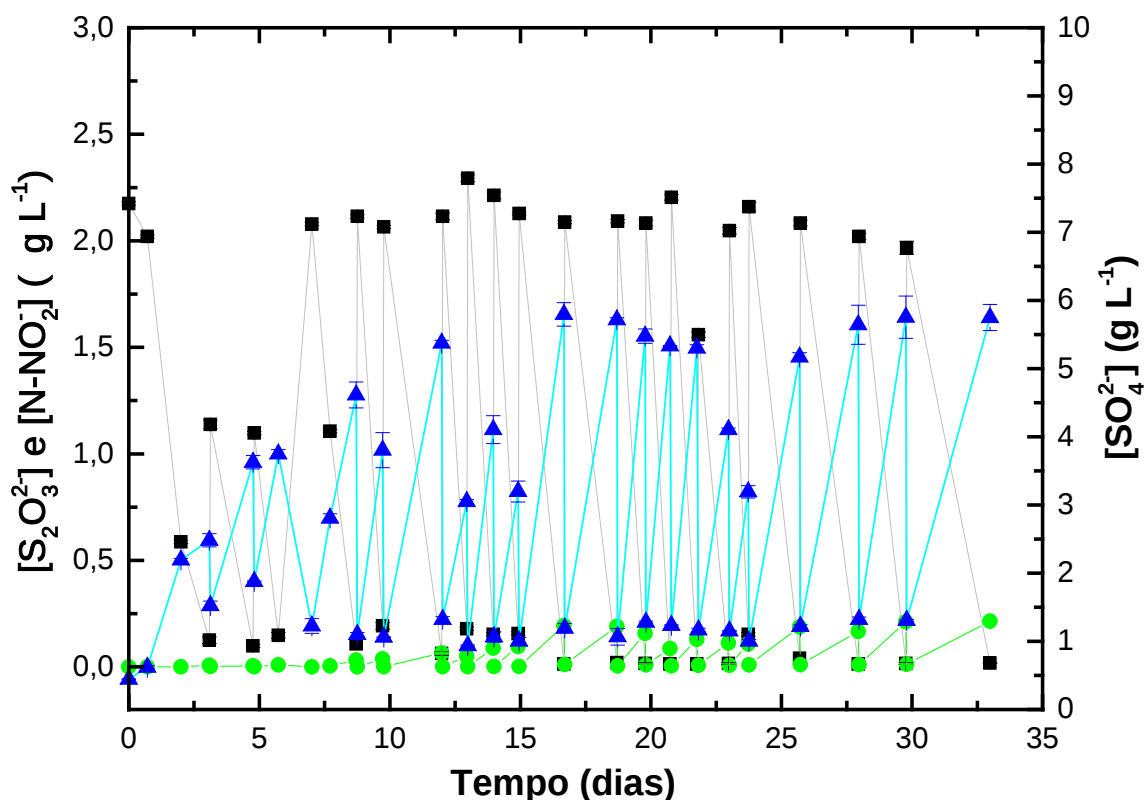
As amostras uma vez tratadas foram conservadas em dessecador até posterior observação no microscópio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento e adaptação do biofilme do consórcio de micro-organismos nitrato-redutores e sulfeto-oxidantes sobre espuma de poliuretano

A imobilização do consórcio de micro-organismos, obtido a partir do próprio lodo anaeróbico do reator UASB da estação de tratamento de efluentes da indústria cervejeira, sobre a espuma de poro aberto de poliuretano foi realizada durante 33 dias (Figura 17). Nesta etapa é importante deixar claro que o meio de cultivo foi alimentado em batelada no biofiltro, de forma que este era substituído por meio fresco apenas quando o tiossulfato (fonte de energia fornecida para os micro-organismos) era consumido completamente. Para facilitar a leitura, cada substituição do meio de cultivo por meio fresco foi chamada de ciclo.

Figura 17 – Evolução da concentração de tiossulfato (■), sulfato (▲) e nitrito (●) durante o período de imobilização dos micro-organismos. A união dos pontos não representa continuidade.

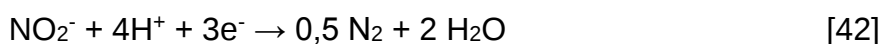
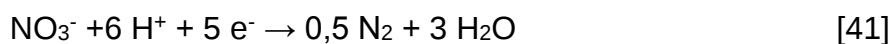


Fonte: Autor

No primeiro ciclo de imobilização, a velocidade de consumo de tiosulfato foi de 0,028 g L⁻¹ h⁻¹, alcançando 0,089 ± 0,005 g L⁻¹ h⁻¹ após o quinto ciclo (Figura 17).

Na Figura 17 é possível observar que a concentração de nitrito se manteve estável até aproximadamente o décimo dia da imobilização. Após esse período houve um acúmulo de nitrito no meio líquido, consequência da redução de nitrato, receptor final de elétrons, pelo consórcio de micro-organismos desnitrificantes, que em condições anóxicas, podem formar N₂ ou NO₂⁻. A concentração de nitrito acumulado no meio de recirculação de nutrientes não excedeu 0,21 g N-NO₂⁻ L⁻¹.

Como neste trabalho a composição do consórcio microbiano é desconhecida, esse acúmulo de nitrito no meio, após o décimo dia de imobilização pode ser justificado com as seguintes proposições: (1) devido ao desenvolvimento de micro-organismos, capazes de reduzir o NO₃⁻ apenas a NO₂⁻; como o *Thiobacillus thioparus* (TANG et al., 2009); (2) devido à falta de elétrons necessários para reduzir completamente o NO₃⁻ a N₂. Para a redução completa do NO₃⁻ a N₂ são necessários 5 elétrons (equação [41]), enquanto que para a redução do NO₂⁻ a N₂, apenas 3 elétrons (equação [42]) (KLEEREBEZEM; MENDEZ, 2002). Portanto, para a redução incompleta do NO₃⁻ a NO₂⁻, apenas 2 elétrons estão envolvidos. Um exemplo de micro-organismo capaz de reduzir NO₃⁻ ou NO₂⁻ a N₂ é o *Thiobacillus denitrificans* (TANG et al., 2009); (3) no início da imobilização o sistema poderia não estar em condições anóxicas, ou seja, neste caso, os micro-organismos anaeróbios facultativos utilizariam preferencialmente o O₂ (que possui um maior potencial redutor comparado ao nitrato), como receptor final de elétrons, não havendo a formação de nitrito no meio (equação [43]).

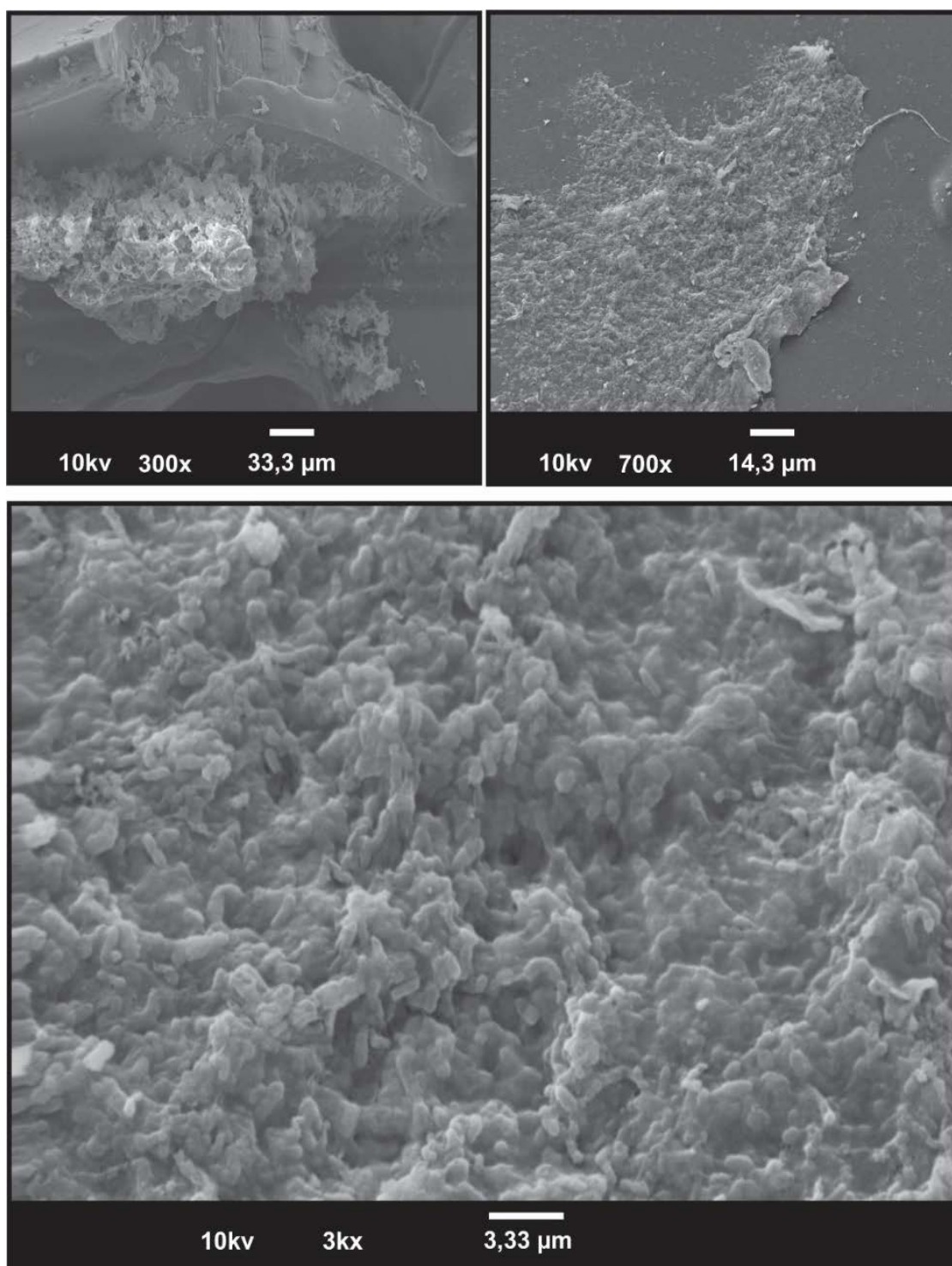


Neste período de imobilização a relação média SO₄²⁻/ S₂O₃²⁻ foi igual a 1,95, portanto, considerando a equação [28], mencionada na revisão bibliográfica, o tiosulfato foi oxidado essencialmente a SO₄²⁻.

A concentração de micro-organismos em suspensão se manteve na ordem de 10^6 - 10^7 células mL^{-1} durante todo o período de imobilização e a concentração de biomassa imobilizada após os 33 dias foi de $4,6 \pm 2,0 \times 10^8$ células g^{-1} de suporte seco. Após o período de imobilização, iniciou-se a alimentação do biofiltro percolador com biogás/ H_2S que foi operado durante 388 dias. Após os 388 dias de ensaio, a concentração de biomassa imobilizada na espuma de poliuretano atingiu um valor de $1,5 \pm 1,2 \times 10^{10}$ células g^{-1} de suporte seco.

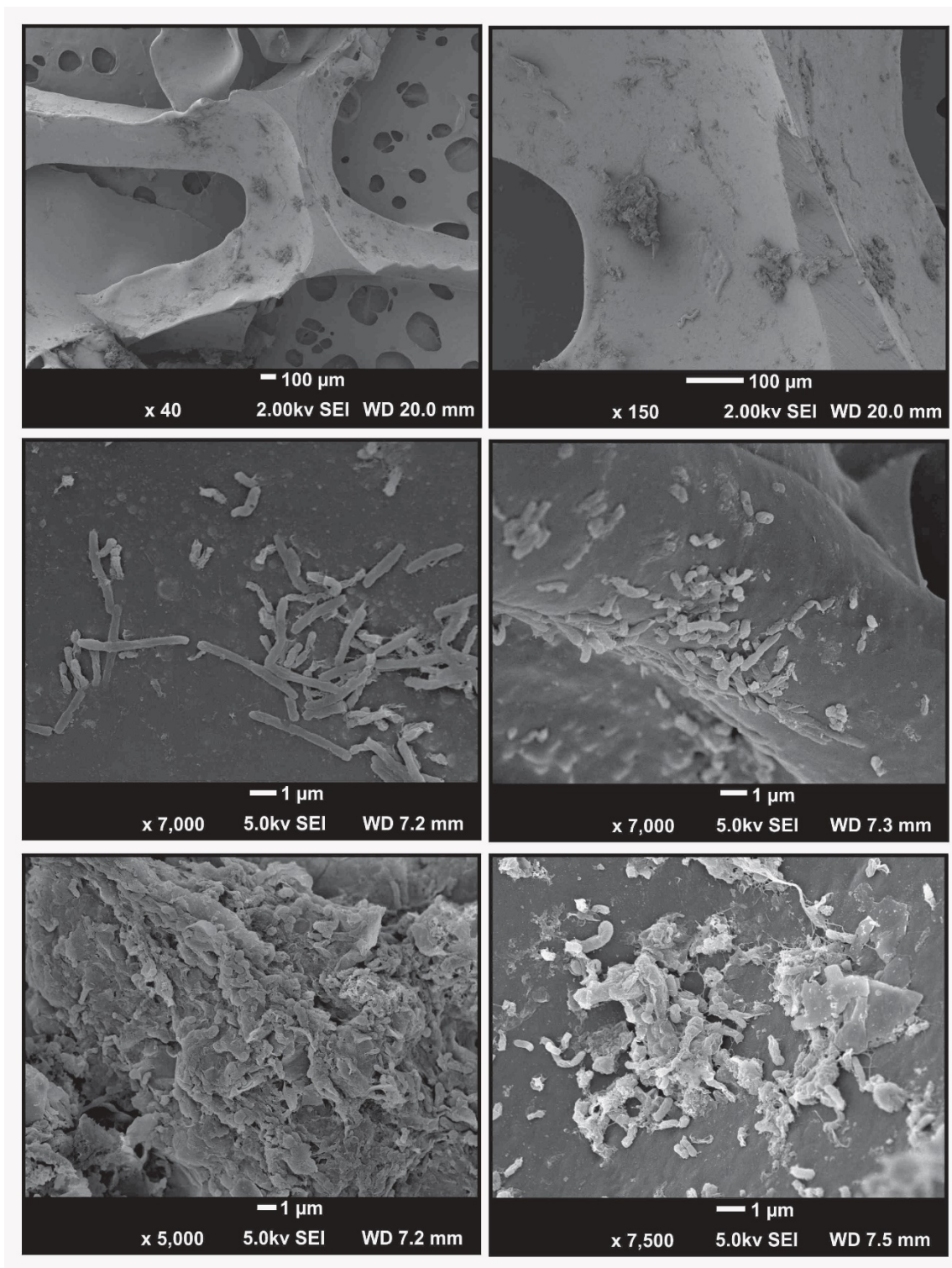
Nas imagens obtidas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura convencional (Figura 18) e de um Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo (FEG) (Figura 19) é possível observar que o biofilme formado sobre a espuma de poliuretano é composto predominantemente por bactérias com forma de bacilo e com tamanhos variados.

Figura 18 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura Convencional do biofilme desenvolvido sobre a espuma de poliuretano após 388 dias de experimento, com diferentes aumentos.



Fonte: Autor.

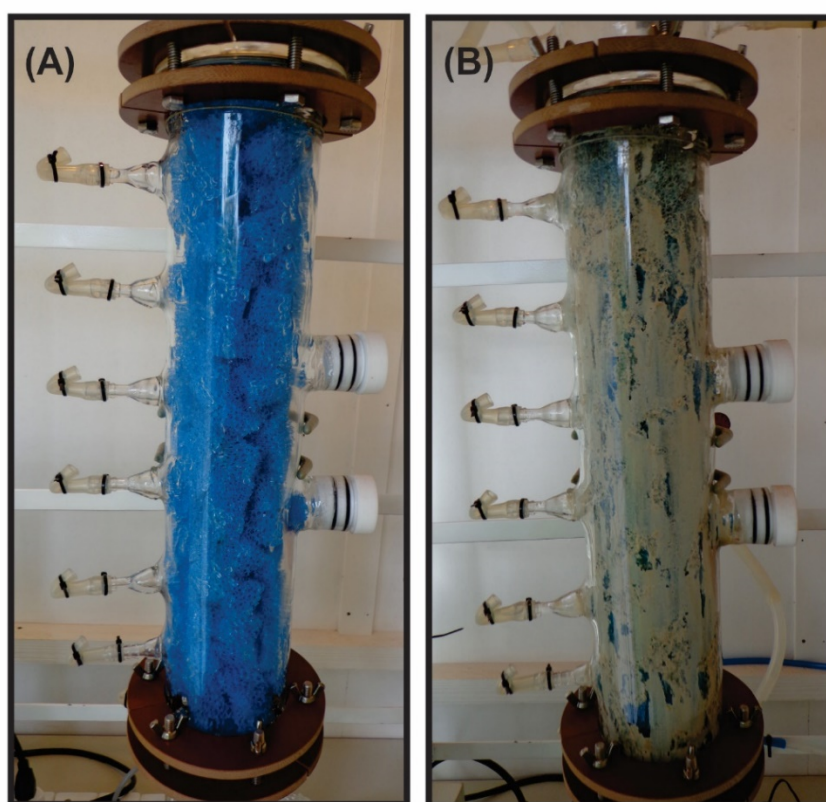
Figura 19 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (FEG) do biofilme desenvolvido sobre a espuma de poliuretano após 388 dias de experimento, com diferentes aumentos.



Fonte: Autor.

Durante os ensaios foi observado a formação e o acúmulo de uma grande quantidade de sólido sobre o suporte (Figura 20), que através de uma análise qualitativa de dispersão de energia de raios X (EDS) foi comprovado ser essencialmente enxofre elementar, produto da oxidação parcial do H_2S (Figura 21). A análise foi realizada em 3 diferentes pontos da amostra e não mostraram diferenças significativas entre eles (Figura 21B).

Figura 20 – Imagens do biofiltro percolador no início dos ensaios (A) e após 73 dias de experimento (B).

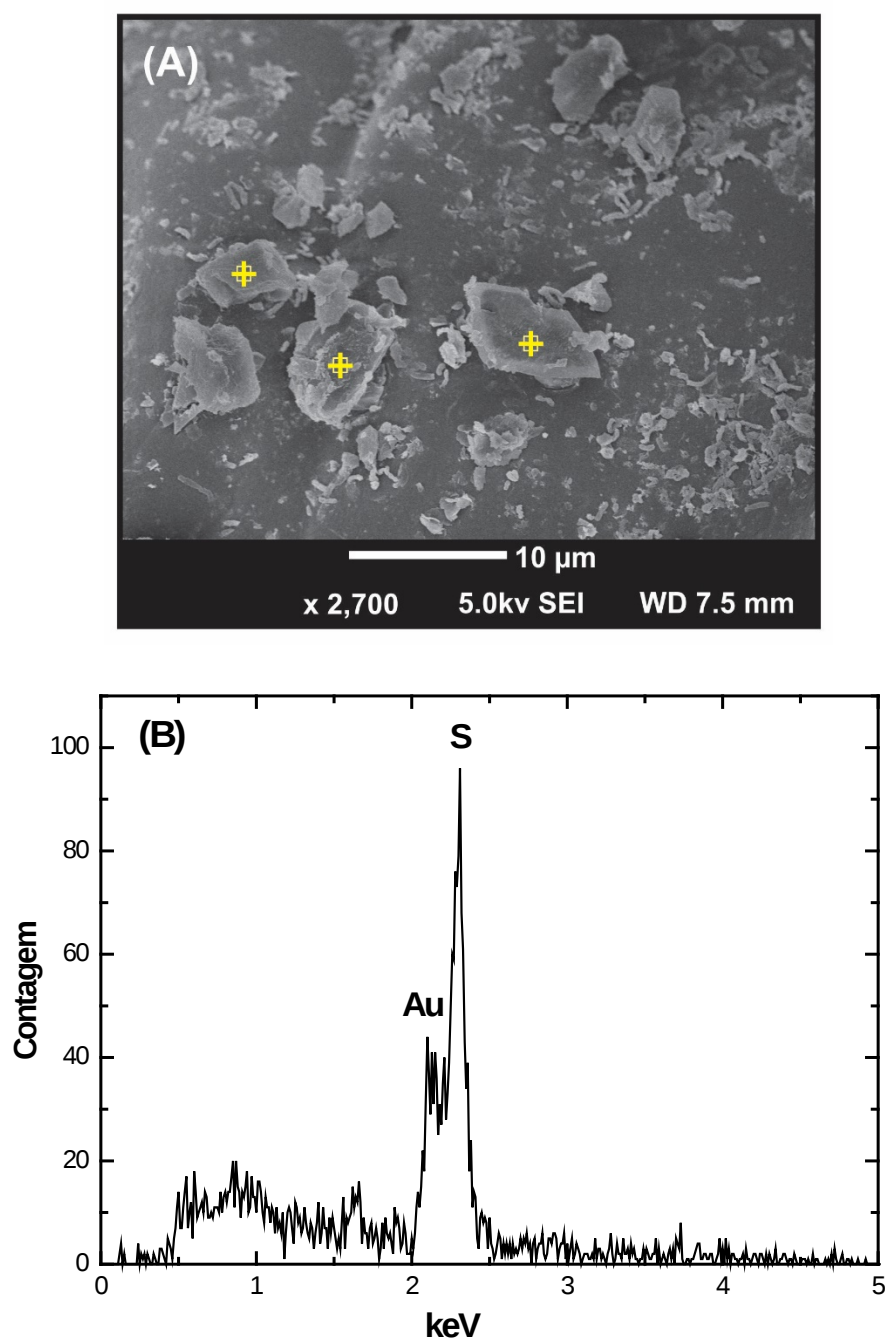


Fonte: Autor.

O uso da espuma de poro aberto de poliuretano como suporte para a imobilização de micro-organismos nitrato redutores e sulfeto oxidantes para a dessulfurização anóxica de biogás é muito recente. A concentração de biomassa imobilizada obtida por Fernández et al. (2014) foi de $2,79 \times 10^{10}$ células g^{-1} de suporte seco em apenas 35 dias de operação. Esse valor é comparável com a concentração obtida neste trabalho, porém após 388 dias de ensaio. Esta diferença entre os trabalhos poderia ser explicada pelos diferentes modos de imobilização, uma vez que

Fernández et al. (2014) forneceu como fonte de energia para os micro-organismos o próprio H_2S contido no biogás e neste trabalho foi utilizado tiosulfato.

Figura 21 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (FEG) do biofilme desenvolvido sobre a espuma de poliuretano após 388 dias de experimento; (B) Análise qualitativa de dispersão de energia de raios X (EDS). Os pontos marcados na Figura A se referem aos pontos de análise.



Fonte: Autor.

A espuma de poro aberto de poliuretano já foi bastante utilizada em processos de dessulfurização aeróbios (GABRIEL; DESHUSSES, 2003; PHILIP; DESHUSSES, 2003), além de já ter sido utilizada na biofiltração aeróbia de biogás sintético com altas concentrações de H_2S (10.000 ppmv) (FORTUNY et al., 2008). A concentração de biomassa imobilizada sobre anéis Pall em um biofiltro percolador anóxico obtida por Fernández et al. (2013) após 11 dias de ensaio foi de $1,23 \pm 0,21 \times 10^{10}$ células g^{-1} de suporte seco, no entanto esse resultado é mais difícil de ser comparado devido às diferentes propriedades do meio suporte, tais como, densidade, área superficial específica, entre outros.

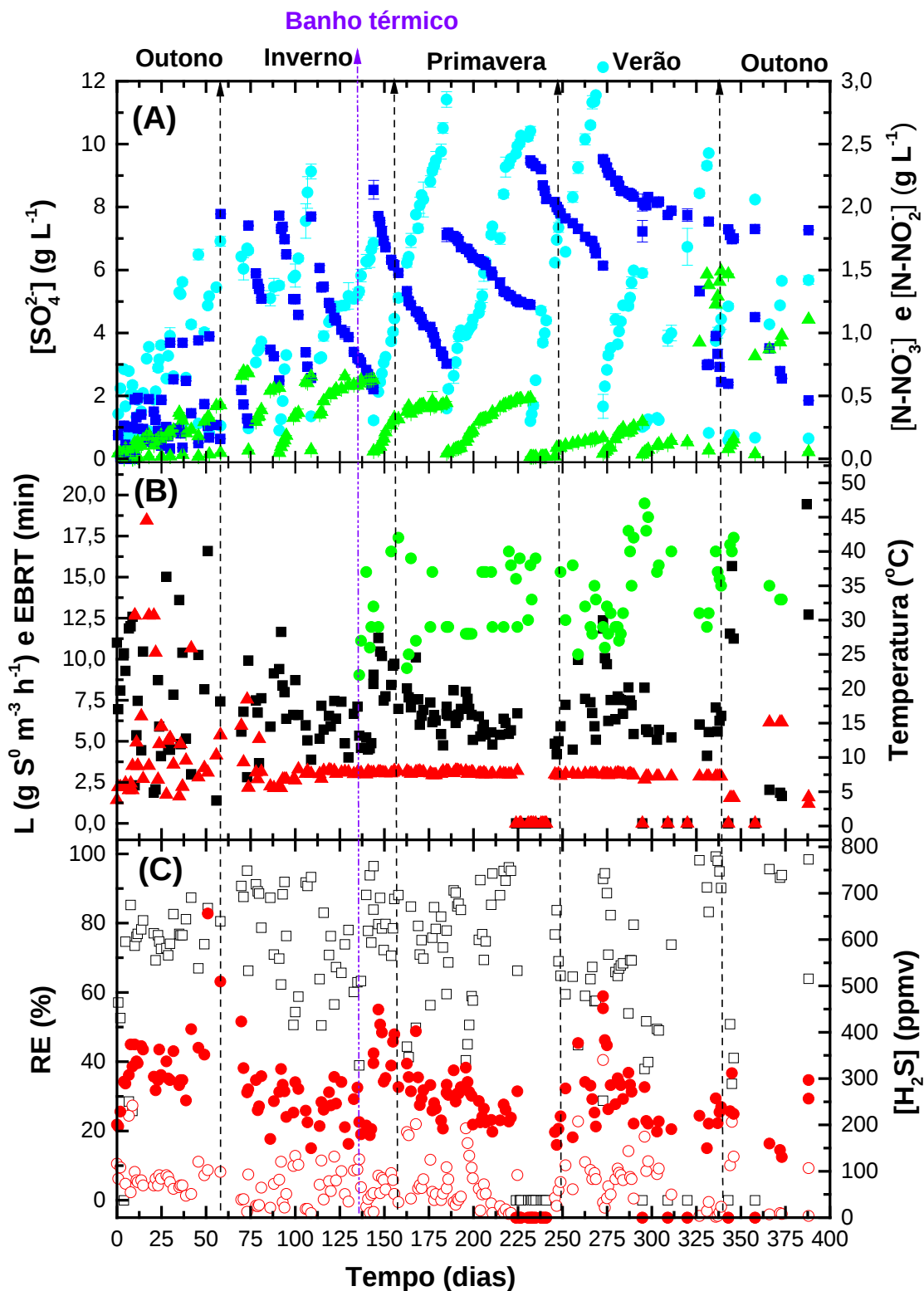
Na Figura 22 estão apresentados os resultados obtidos durante os 388 dias de experimento. Logo após o início da alimentação do sistema com a corrente de biogás/ H_2S a RE obtida foi de 42%, atingindo 85% após 8 dias de experimento. Este resultado sugere que os micro-organismos contidos no biofiltro passaram por um período de adaptação à nova fonte de energia fornecida (H_2S contido no biogás).

5.2 Estudo do efeito de algumas variáveis operacionais

5.2.1 Efeito da concentração de nitrato no meio líquido

Nos 10 primeiros dias de experimento, como mostrado na Figura 22A, a concentração inicial de nitrato utilizada no meio de recirculação era de $0,25 \text{ g N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, a mesma recomendada pela DSMZ. No entanto, o esgotamento de nitrato (receptor final de elétrons) no meio líquido gerou instabilidade no sistema, fazendo com que no quarto dia de experimento (concentração de nitrato no meio de $0,0005 \text{ g N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$), a RE de H_2S reduzisse de 42 ($L = 11 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) a 0% ($L = 10,4 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$). No sétimo dia, 3 dias após a substituição do meio de recirculação por meio de cultivo fresco, a concentração de nitrato novamente caiu para $0,0002 \text{ g N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ e a RE diminuiu novamente de 75 ($L = 9,3 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) para 29% ($L = 11,9 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$).

Figura 22 – Concentrações de (A) sulfato (●), nitrato (■), e nitrito (▲) no meio de recirculação de nutrientes; (B) carga de alimentação de H_2S (■), tempo de residência (▲), e temperatura (●) e (C) RE (□) concentração de entrada (●) e saída (○) de H_2S .



Fonte: Autor.

De acordo com Soreanu et al. (2008a), Fernández et al. (2013) e Fernández et al. (2014), a RE é afetada por concentrações de nitrato inferiores a $0,020 \text{ g N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. Foi neste contexto que para evitar que o nitrato se esgotasse tão rapidamente, a concentração inicial de nitrato no meio foi gradualmente aumentada de $0,25$ a $2,0 \text{ g N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ durante 49 dias (Figura 22A). Deste momento em diante a concentração inicial foi mantida em $2,0 \text{ g N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ para garantir maior estabilidade do sistema.

Os resultados demonstraram que a RE é rapidamente recuperada após a substituição do meio de recirculação de nutrientes por meio fresco, assim como observado por Fernández et al. (2014).

Um resultado importante de ser destacado é que em todos os momentos em havia o esgotamento do nitrato no meio de recirculação, os micro-organismos utilizavam o nitrito como receptor final de elétrons, sugerindo que no consórcio microbiano haviam micro-organismos capazes de reduzir completamente o NO_3^- a N_2 . A concentração máxima de nitrito acumulada no meio foi de $1,49 \text{ g N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ (Figura 22A).

5.2.2 Variação diária da composição do biogás

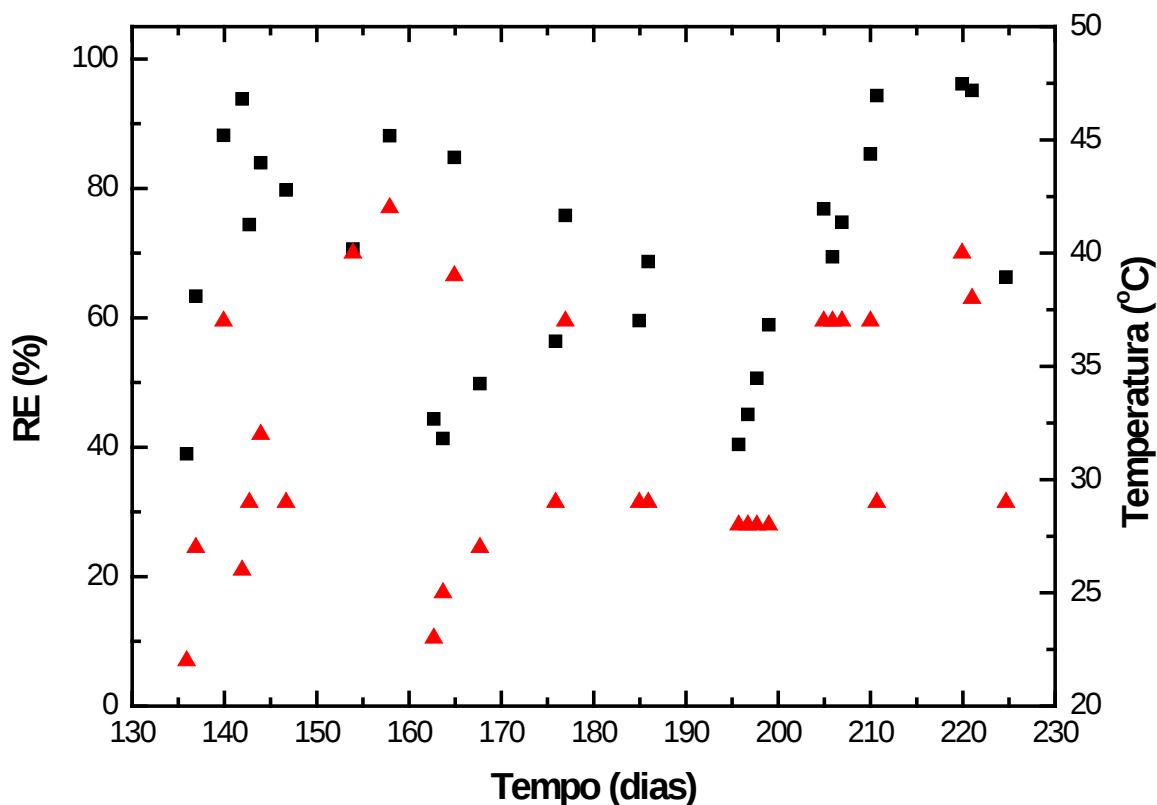
Nos 102 primeiros dias de experimento ocorreu uma variação significativa da carga de alimentação de H_2S ($1,89 - 16,6 \text{ gS-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), como mostrado na Figura 22B. Esta variação estava relacionada principalmente à variação do EBRT do gás no biofiltro percolador ($1,4 - 18,5 \text{ min}$). Como a saída de biogás/ H_2S do reator UASB estava conectada diretamente no sistema experimental, a vazão de entrada de biogás/ H_2S no sistema dependia da vazão diária de produção de biogás no reator UASB que variava dependendo da quantidade de matéria orgânica tratada. Desta forma, para manter o EBRT e a carga de alimentação de H_2S mais estáveis, foi necessário incluir uma bomba de vácuo na saída de biogás do reator UASB.

Na Figura 22C pode-se observar que no dia 51 ocorreu um pico de concentração de H_2S ($C_0 = 657 \pm 5 \text{ ppmv}$, $L = 16,6 \text{ gS-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) como consequência do tratamento de uma elevada quantidade de matéria orgânica no reator UASB. No entanto, foi observado que mesmo com o aumento brusco da carga de alimentação de H_2S , a RE se manteve em aproximadamente 84% ($\text{EC} = 14 \text{ gS-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$).

5.2.3 Efeito da temperatura

A partir do dia 70, o sistema experimental ficou desestabilizado tendo uma variação significativa nos valores da RE (Figura 22C). Este período de instabilidade correspondeu exatamente com a chegada do inverno no Brasil. Por esta razão, a partir do dia 136 foi acoplado no sistema um banho térmico a fim de se controlar a temperatura do meio líquido. Porém o banho não foi totalmente eficiente no controle da temperatura e nos dias mais frios a RE ainda diminuiu, como podemos ver mais detalhadamente na Figura 23.

Figura 23 – Temperatura dentro do biofiltro (▲) e RE (■) em função do tempo.



Fonte: Autor.

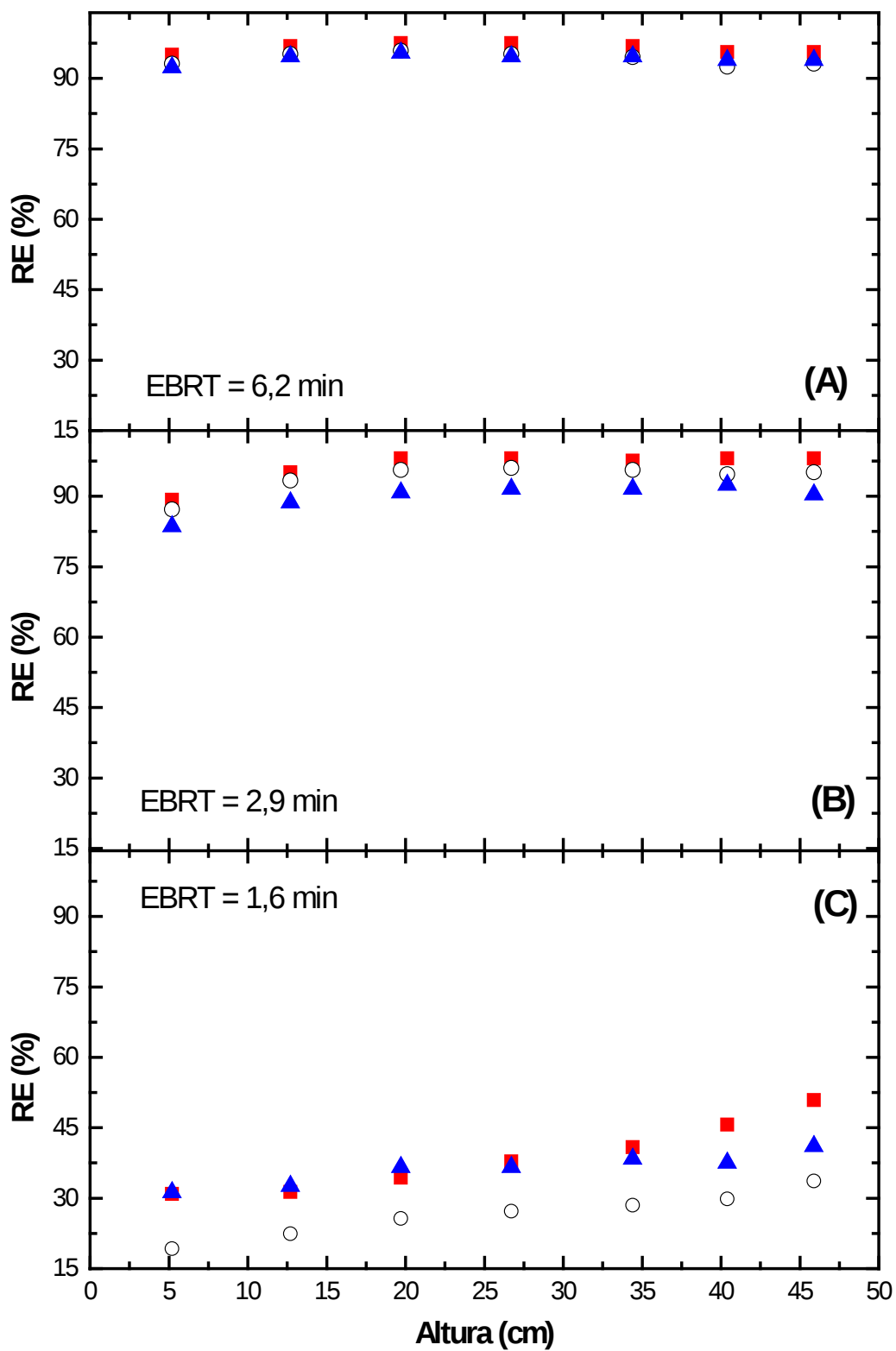
Na Figura 24 é possível observar o efeito da temperatura sobre a RE para diferentes condições experimentais. Pode-se observar que a temperatura ótima para a biodessulfurização do biogás foi entre 31 e 42°C, no entanto, neste mesmo intervalo de temperatura, após a deposição de enxofre sobre a espuma de poliuretano, a RE diminuiu bruscamente. Fica evidente que temperaturas inferiores a 29°C afetaram

5.2.4 Efeito do EBRT e da TLV em diferentes alturas do biofiltro percolador

Neste estudo, a RE em diferentes alturas do biofiltro percolador foi determinada para diferentes EBRT (1,6; 2,9 e 6,2 min) e em 3 diferentes valores de TLV (4,4; 7,4 e 11 m h⁻¹). Estes valores de EBRT correspondem a uma corrente gasosa com velocidades superficiais de 4,4; 9,5 e 17,5 m h⁻¹, respectivamente. A carga de alimentação foi de $12,82 \pm 2,47$; $6,13 \pm 0,49$ e $1,86 \pm 0,18$ g S-H₂S m⁻³ h⁻¹ para valores de EBRT de 1,6; 2,9 e 6,2 min, respectivamente. Uma baixa RE foi obtida para um EBRT de 1,6 min (51%) enquanto que um alto valor de RE foi alcançado para EBRT de 2,9 (98%) e 6,2 min (96%) (Figura 25).

A TLV não apresentou nenhum efeito sobre a RE para EBRT de 6,2 min, no qual, $93,5 \pm 1,3\%$ de remoção ocorreu após a corrente gasosa passar por apenas 11,3% do leito preenchido e $94,2 \pm 1,3\%$ após passar por todo leito preenchido. Mas para EBRT de 2,9 min foi observado que com o aumento da TLV, houve uma diminuição da RE de 98% (TLV of 4,4 m h⁻¹) para 90% (TLV of 11 m h⁻¹) (Figura 25). O efeito da TLV ficou mais evidente para EBRT de 1,6 min no qual a RE alcançou 50,9% a 4,4 m h⁻¹ e 33,7% a 7,3 m h⁻¹. Segundo Fernández et al. (2014), a TLV recomendada é entre 4,6 e 15,0 m h⁻¹ para uma fase gasosa com velocidade superficial de $4,18 \pm 0,17$ m h⁻¹.

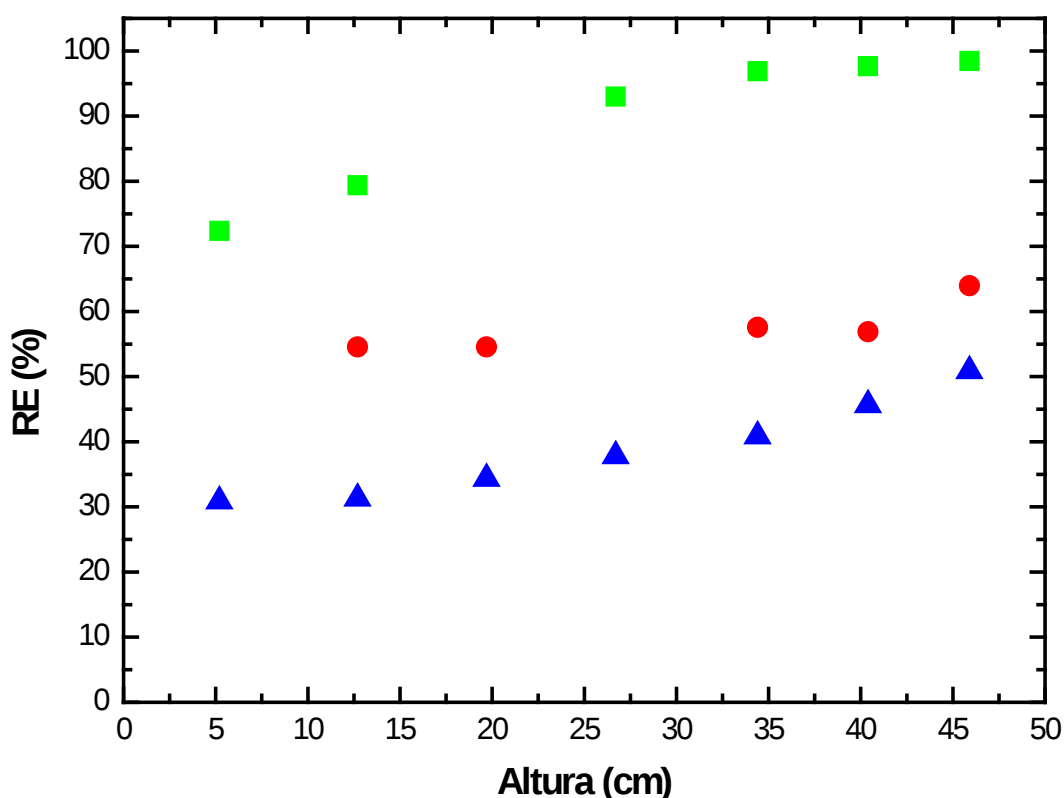
Figura 25 – RE em função da altura do leito preenchido, do biofiltro percolador, em diferentes valores de EBRT: (A) 6,2 (B) 2,9 e (C) 1,6 min e TLV: 4,4 (■); 7,4 (○) e 11 m h⁻¹ (▲).



Fonte: Autor.

A fim de se melhorar a RE do biofiltro percolador para altas velocidades da fase gasosa, a corrente gasosa foi fragmentada primeiramente em 2 partes e posteriormente em 3 partes, de forma que as alturas para alimentação do biogás/H₂S foram fixadas em 0 e 19,7 cm e 0, 5,2 e 26,7 cm (Figura 26).

Figura 26 – RE em função da altura do leito preenchido do biofiltro para uma corrente gasosa com velocidade superficial de 17,5 m h⁻¹ alimentada a 0 cm (▲) e a 0 e 19,7 cm (■); e para uma corrente de 22,8 m h⁻¹ alimentado a 0, 5,2 e 26,7 cm (●).



Fonte: Autor.

Para uma corrente gasosa com velocidade de 17,5 m h⁻¹, a RE aumentou de 51% para 98% quando a mesma foi fragmentada em 2 partes e alimentada em diferentes pontos do reator (Figura 26). Este resultado sugere que o aproveitamento da parte superior do biofiltro pode aumentar a eficiência do sistema. No entanto, aumentando a velocidade do gás para 22,8 m h⁻¹ e fragmentando a corrente gasosa em 3 partes, uma baixa RE (64%) foi obtida, muito provavelmente devido ao pouco tempo de contato entre a fase gasosa e fase líquida.

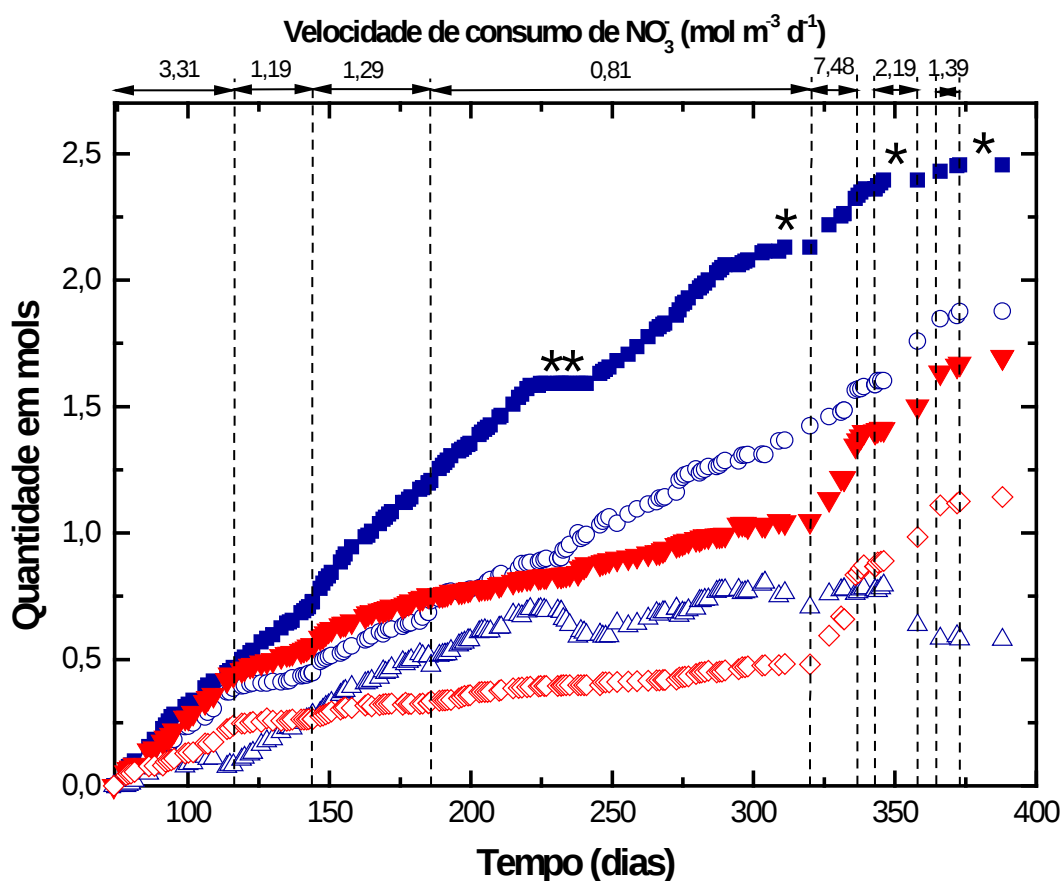
5.3 Balanço de Massa Acumulativo

A Figura 27 mostra o balanço de massa acumulativo realizado para o H_2S , SO_4^{2-} , S^0 , NO_3^- e NO_2^- do dia 74 ao 388. As velocidades de consumo de nitrato e sulfeto de hidrogênio e produção de sulfato foram estimadas calculando-se o coeficiente angular de períodos lineares (Figura 27), com R^2 superior a 0,98.

A velocidade de consumo de H_2S foi de $3,56 \pm 0,37 \text{ mol m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ durante todo o experimento (exceto os dias em que o sistema não foi alimentado com biogás/ H_2S). No entanto, a velocidade de consumo de nitrato demonstrou um comportamento diferente, como mostrado na Figura 27. De acordo com Soreanu et al. (2008a), numa desnitrificação sem oxigênio, a oxidação parcial do H_2S ocorre para uma razão nitrato/sulfeto de 0,4, enquanto que a oxidação completa do H_2S ocorre para uma razão de 1,6. Isto significa que no presente estudo, na maior parte do tempo (do dia 74 ao 320) ocorreu a oxidação total (formação de sulfato) e também parcial (formação de enxofre elementar) do H_2S . Portanto, as baixas temperaturas durante o inverno (do dia 70 ao 158) podem ter afetado o sistema tendo como consequência a oxidação parcial do H_2S e a deposição de enxofre sobre a espuma de poliuretano. No entanto, do dia 327 ao 336, após o sistema ter ficado 9 dias sem ser alimentado com biogás/ H_2S , a velocidade de consumo de NO_3^- aumentou significativamente, e consequentemente a oxidação completa do H_2S a SO_4^{2-} foi alcançada. Como podemos ver na Figura 27, a produção de enxofre foi insignificante neste período. A oxidação do H_2S também foi afetada pelos valores de EBRT de 1,6 min (do dia 343 ao 358) e 6,2 min (do dia 366 ao 372). Do dia 373 ao 388, o sistema não foi alimentado com biogás/ H_2S então a formação do sulfato e o consumo de nitrato ocorreram devido à oxidação do enxofre elementar acumulado com o tempo no sistema.

A velocidade de produção do sulfato foi constante durante todo o experimento ($1,8 \text{ mol m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) incluindo os dias nos quais o sistema não foi alimentado com biogás/ H_2S . Estes resultados podem ser observados através do balanço de massa da Figura 27, no qual ficou demonstrado que todas as vezes em que o sistema não foi alimentado com biogás/ H_2S , o enxofre acumulado no biofiltro percolador foi consumido, gerando sulfato.

Figura 27 – Evolução das principais espécies envolvidas na oxidação do H_2S no biofiltro percolador anóxico: (■) H_2S consumido; (○) SO_4^{2-} gerado; (Δ) S^0 gerado; (▼) NO_3^- consumido; (◇) NO_2^- gerado. **Durante este período o sistema ficou completamente parado devido à falta de energia; *Durante estes períodos o sistema não foi alimentado com biogás/ H_2S para que os micro-organismos consumissem o enxofre acumulado.



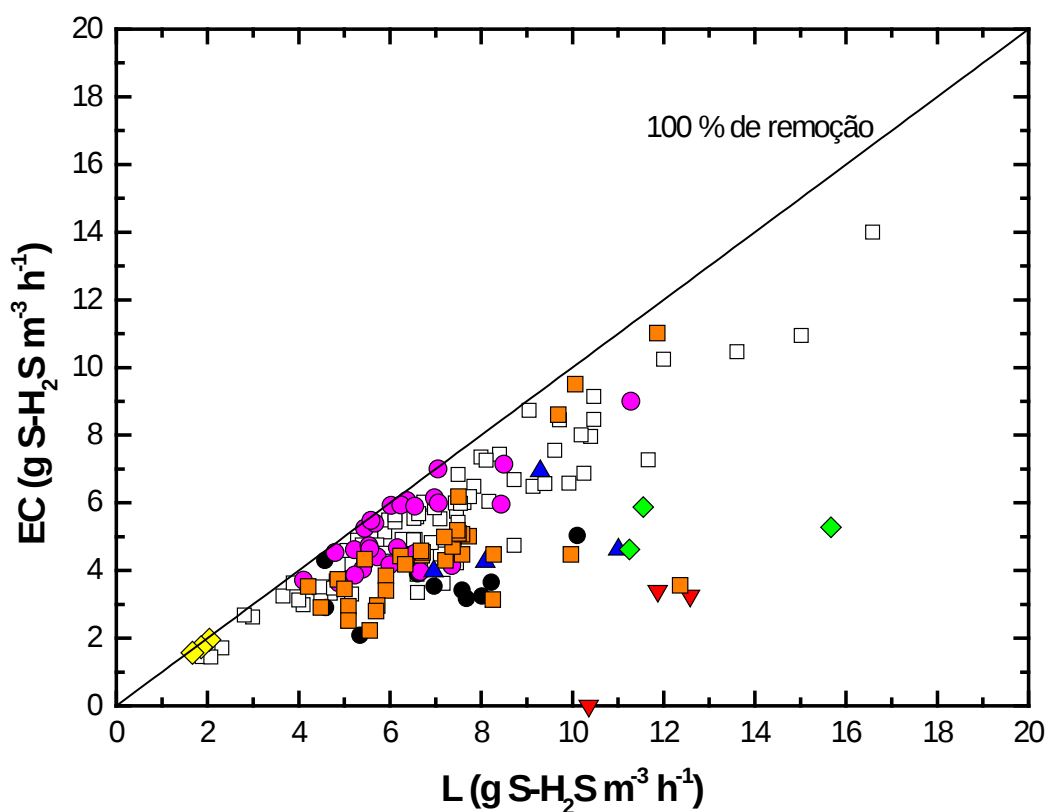
Fonte: Autor.

5.4 Desempenho do biofiltro percolador no tratamento do H_2S

Uma visão geral da capacidade de remoção (EC) em função da carga de alimentação (L) durante todo o experimento está demonstrado na Figura 28, na qual estão apresentadas todas as condições experimentais estudadas. Os resultados indicaram que os micro-organismos obtidos a partir do lodo anaeróbico foram capazes de oxidar o H_2S presente no biogás e essa capacidade melhorou após um período de adaptação inicial. A capacidade de remoção crítica obtida foi de

7 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹, um valor baixo comparado com dados da literatura mas que para esta estação de tratamento específica seria suficiente para manter a concentração de H₂S no biogás adequada para que este possa ser utilizado em motores de combustão para geração de energia.

Figura 28 – Capacidade de remoção de H₂S em função da carga de entrada em diferentes condições experimentais: (●) T ≤ 28 °C; (●) T entre 29 e 42 °C; (▼) Baixa [NO₃⁻]; (▲) Início dos ensaios; (■) S⁰ acumulado; (◆) EBRT = 1,6 min; (◆) EBRT = 6,2 min e (□) Outras condições.



Fonte: Autor.

Na Figura 28 ficam evidentes as condições experimentais que afetaram negativamente no desempenho do sistema, sendo as principais: o período inicial de adaptação dos micro-organismos quanto à utilização do H₂S como fonte de energia, a concentração de nitrato (receptor final de elétrons) no meio de recirculação de nutrientes, temperaturas inferiores a 29 °C, valores de EBRT inferiores a 1,6 min e deposição de enxofre (produto da oxidação parcial do H₂S) sobre a espuma de poro aberto de poliuretano. Quando os parâmetros operacionais estavam ajustados nos

valores ótimos, a RE chegou a alcançar 99%, no entanto, como se trata de um sistema de biofiltração alimentado com um gás real e em condições reais, nem todos os parâmetros puderam ser controlados rigorosamente, principalmente a composição do biogás, fazendo com que a RE se distanciasse de 100% mesmo sendo operado na temperatura, concentração de nitrato, EBRT e TLV ideais.

6 CONCLUSÕES

A inoculação do biofiltro percolador com o consórcio de micro-organismos obtidos a partir do lodo anaeróbio do reator UASB da indústria cervejeira foi avaliada pela primeira vez neste trabalho e demonstrou ser altamente eficiente para o desenvolvimento de uma comunidade de microbiana oxidante de enxofre.

A espuma de poro aberto de poliuretano comprovou mais uma vez ser um bom suporte para a imobilização de micro-organismos oxidantes de sulfeto, mesmo em condições anóxicas, sendo que a concentração de biomassa imobilizada após 33 dias de alimentação de tiosulfato como fonte de energia foi de $4,6 \pm 2,0 \times 10^8$ células g^{-1} de suporte seco e após 388 dias de alimentação de H_2S foi de $1,5 \pm 1,2 \times 10^{10}$ células g^{-1} de suporte seco.

Este consórcio de micro-organismos mostrou ser muito sensível às temperaturas inferiores a 29°C . As condições ótimas obtidas foram: temperaturas no intervalo de 31 a 42°C e EBRT de $2,9$ a $6,2$ min, sendo que a TLV não afetou no desempenho do biofiltro nestas condições. Baixa RE foi obtida para EBRT de $1,6$ min no qual o melhor desempenho foi para uma TLV de $4,4 \text{ m h}^{-1}$ (RE = 50,9%).

A fragmentação da corrente gasosa de biogás/ H_2S com velocidade de $17,5 \text{ m h}^{-1}$ em duas partes aumentou significativamente a porcentagem de remoção de H_2S de 51% para 98%.

Estes resultados podem ser considerados como muito promissores considerando que este biofiltro percolador foi exposto a uma situação real, com o tratamento contínuo do biogás produzido diretamente na estação de tratamento de efluentes, que obviamente estava sujeito a variações de concentração do gás sulfídrico, bem como a presença de muitas impurezas.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos neste trabalho para remoção de H_2S de biogás demonstra a aplicabilidade dessa biotecnologia, por isso a continuidade é necessária para permitir o avanço nos estudos em maior escala e desenvolvimento de novos suportes de imobilização. É neste sentido que as perspectivas futuras incluem:

- Determinar a composição da comunidade microbiana desenvolvida no biofiltro percolador estudado por meio de estudos de metagenômica.
- Estudar diferentes tipos de suporte para imobilização dos micro-organismos para aplicação em biofiltro percolador anóxico em escala de bancada;
- Operar um biofiltro percolador anóxico em escala de bancada com suporte adequado e acompanhar as principais variáveis operacionais na remoção de H_2S .
- Implantar e operar um Biofiltro percolador anóxico em escala piloto;

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, v. 3, n. 1, p. 42-71, 2009.
- ACCETTOLA, F.; GUEBITZ, G.; SCHOEFTNER, R. Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 10, n. 2, p. 211-218, 2008.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for hydrogen sulfide and carbonyl sulfide**. Atlanta, 2006.
Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp114.pdf>>. Acesso em: 2 mar. 2015.
- AHAMMAD, S.; GOMES, J.; SREEKRISHNAN, T. Wastewater treatment for production of H₂S-free biogas. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, n. 8, p. 1163-1169, 2008.
- BASPINAR, A. B.; TURKER, M.; HOCALAR, A.; OZTURK, I. Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: integration of sulphide and nitrogen removal. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 4, p. 916-922, 2011.
- BRUSER, T.; LENS, P. N. L.; TRUPER, H. G. The biological sulfur cycle. In: LENS, P.; HULSHOFF Pol, L. (Ed.). **Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering**. London: IWA Publishing, 2004.
- CARDOSO, R. B.; SIERRA-ALVAREZ, R.; ROWLETTE, P.; FLORES, E. R.; GÓMEZ, J.; FIELD, J. A. Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, n. 6, p. 1148-1157, 2006.
- CHAIPRAPAT, S.; MARDTHING, R.; KANTACHOTE, D.; KARNCHANAWONG, S. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 1, p. 344-352, 2011.
- CHEN, J. Removal of hydrogen sulfide in a biotrickling filter under extremely acidic conditions. In: 2010 INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL MANUFACTURING & AUTOMATION, 2010, Changcha. **[Proceedings...]**. [Los Alamitos]: IEEE, 2010. p. 158-161. doi:10.1109/ICDMA.2010.411.
- CHYNOWETH, D.; OWENS, J.; LEGRAND, R. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. **Renewable Energy**, v. 22, n. 1/3, p. 1-8, 2001.
- CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.
- COOMBS, J. The present and future of anaerobic digestion. In: WHEATLEY, A. (Ed.). **Anaerobic digestion: a waste treatment technology**. London: Elsevier Applied Science, 1990. p. 1-42. (Critical reports in applied chemistry, v. 31).

COX, H. H. J.; DESHUSSES, M. A. Biotrickling filters. In: KENNES, C.; VEIGA, M. C. (Ed.). **Bioreactors for waste gas treatment**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. Chap. 4, p. 99-131.

de ARESPACOCCHAGA, N.; VALDERRAMA, C.; MESA, C.; BOUCHY, L.; CORTINA, J. L. Biogas biological desulphurisation under extremely acidic conditions for energetic valorisation in solid oxide fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 677-685, 2014.

DENG, L.; CHEN, H.; CHEN, Z.; LIU, Y.; PU, X.; SONG, L. Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 5600-5608, 2009.

FERNÁNDEZ-POLANCO, M.; DÍAZ, I.; PÉREZ, S. I.; LÓPEZ, A. C.; FDZ-POLANCO, F. Hydrogen sulphide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aerobic processes: pilot plant experience. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 12, p. 3045-3050, 2009.

FERNÁNDEZ, M.; RAMÍREZ, M.; PÉREZ, R. M.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Hydrogen sulphide removal from biogas by an anoxic biotrickling filter packed with Pall rings. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 456-463, 2013.

FERNÁNDEZ, M.; RAMÍREZ, M.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Biogas biodesulfurization in an anoxic biotrickling filter packed with open-pore polyurethane foam. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 529-535, 2014.

FORTUNY, M.; BAEZA, J. A.; GAMISANS, X.; CASAS, C.; LAFUENTE, J.; DESHUSSES, M. A.; GABRIEL, D. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 10-17, 2008.

FORTUNY, M.; GAMISANS, X.; DESHUSSES, M. A.; LAFUENTE, J.; CASAS, C.; GABRIEL, D. Operational aspects of the desulfurization process of energy gases mimics in biotrickling filters. **Water Research**, v. 45, n. 17, p. 5665-5674, 2011.

GABRIEL, D.; DESHUSSES, M. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 100, n. 11, p. 6308-6312, 2003.

GABRIEL, D.; COX, H.; DESHUSSES, M. Conversion of full-scale wet scrubbers to biotrickling filters for H₂S control at publicly owned treatment works. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 10, p. 1110-1117, 2004.

GALLERT, C.; WINTER, J. Bacterial metabolism in wastewater treatment systems. In: JÖRDENING, H. J.; WINTER, J. (Ed.). **Environmental biotechnology: concepts and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

GUERRERO, R. B. S.; BEVILAQUA, D. Biotrickling filtration of biogas produced from the wastewater treatment plant of a brewery. **Journal of Environmental Engineering**, p. 04015010-1-04015010-7, 2015.

HAMED-POURZOLFAGHAR; MOHD HALIM-SHAH ISMAIL; SHAMSUL-IZHAR; ZAHRA-MAGHAREHESFAHAN. Review of H₂S sorbents at low-temperature desulfurization of biogas. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**, v. 5, n. 1, p. 22-28, 2014.

HERNANDEZ, J.; LAFUENTE, J.; PRADO, Ó. J.; GABRIEL, D. Simultaneous removal of H₂S, NH₃, and ethyl mercaptan in biotrickling filters packed with poplar wood and polyurethane foam: impact of pH during startup and crossed effects evaluation. **Water Air and Soil Pollution**, v. 223, n. 6, p. 3485-3497, 2012.

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

HSDB: hydrogen sulfide. In: U.S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. **Toxnet**. Bethesda, 2012. Disponível em: <toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?.temp/~frfmaX:1>. Acesso em: 2 mar. 2015.

JIN, Y.; VEIGA, M. C.; KENNES, C. Autotrophic deodorization of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, n. 9, p. 998-1004, 2005.

KANG, J. W.; JEONG, C. M.; KIM, N. J.; KIM, M. II; CHANG, H. N. On-site removal of H₂S from biogas produced by food waste using an aerobic sludge biofilter for steam reforming processing. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 3, p. 505-511, 2010.

KARAKASHEV, D.; BATSTONE, D.; ANGELIDAKI, I. Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 1, p. 331-338, 2005.

KENNES, C.; RENE, E.; VEIGA, M. Bioprocesses for air pollution control. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 10, p. 1419-1436, 2009.

KLEEREBEZEM, R.; MENDEZ, R. Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 349-356, 2002.

LOMANS, B.; van der DRIFT, C.; POL, A.; OP DEN CAMP, H. J. M. Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 59, n. 4, p. 575-588, 2002.

MAAT, H. T.; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent Part II. The regeneration of copper sulfide to copper oxide - an experimental study. **Separation and Purification Technology**, v. 43, p. 199-213, 2005.

MADIGAN, M. T.; MARTIKO, J. M. **Brock biology of microorganisms**. 11th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2006.

MAESTRE, J. ROVIRA, R.; ALVAREZ-HORNOS, F. J.; FORTUNY, M.; LAFUENTE, J.; GAMISANS, X.; GABRIEL, D. Bacterial community analysis of a gas-phase biotrickling filter for biogas mimics desulfurization through the rRNA approach. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 872-880, 2010.

MARCHAIM, U. **Biogas processes for sustainable development**. Rome: Food and Agricultural Organization of United Nations, 1992. 238 p. (FAO Agricultural Services Bulletin, 95).

MES, T. Z. D. de.; STAMS, A. J. M.; ZEEMAN, G. Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. In: REITH, J. H.; WIJFFELS, R. H.; BARTEN, H. (Ed.). **Biomethane and biohydrogen**: status and perspectives of biological methane and hydrogen production. Petten: Dutch Biological Hydrogen Foundation, 2003. Chap. 4, p. 58-94.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering**: treatment and reuse. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

MOKHATAB, S.; POE, W. A. **Handbook of natural gas transmission and processing**. 2nd ed. Amsterdam: Guef Professional, 2012. 802 p.

MONCAYO ROMERO, G. **Biodigestores**: dimensionamiento, diseño y construcción de biodigestores y planta de biogás: manual práctico de diseño. [Buenos Aires]: Aqualimpia Beratende Ingenieure, 2008. 763 p.

MONTEBELLO, A.; FERNÁNDEZ, M.; ALMENGLO, F.; RAMIREZ, M.; CANTERO, D.; BAEZA, M.; GABRIEL, D. Simultaneous methylmercaptan and hydrogen sulfide removal in the desulfurization of biogas in aerobic and anoxic biotrickling filters. **Chemical Engineering Journal**, v. 200, p. 237-246, 2012.

MUDLIAR, S.; GIRI, B.; PADOLEY, K.; SATPUTE, D.; DIXIT, R.; BHATT, P.; PANDEY, R.; JUWARKAR, A.; VAIDYA, A. Bioreactors for treatment of VOCs and odours - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 5, p. 1039-1054, 2010.

NAMINI, M.; ABDEHAGH, N.; HEYDARIAN, S. M.; BONAKDARPOUR, B.; KOOKI, D. Z. B. Hydrogen sulfide removal performance of a bio-trickling filter employing *Thiobacillus thiparus* immobilized on polyurethane foam under various starvation regimes. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 17, n. 6, p. 1278-1283, 2012.

NANDA, S.; SARANGI, P. K.; ABRAHAM, J. Microbial biofiltration technology for odour abatement: an introductory review. **Journal of Soil Science and Environmental Management**, v. 3, n. 2, p. 28-35, 2012.

PAVLOSTATHIS, S.; GIRALDOGOMEZ, E. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. **Critical Reviews in Environmental Control**, v. 21, n. 5/6, p. 411-490, 1991.

PETERSSON, A.; WELLINGER, A. **Biogas upgrading technologies – developments and innovations**: Malmö: IEA Bioenergy, 2009. Disponível em: <http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf>. Acesso em: 2 mar. 2015.

PHILIP, L.; DESHUSSES, M. Sulfur dioxide treatment from flue gases using a biotrickling filter - bioreactor system. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 9, p. 1978-1982, 2003.

RAMÍREZ, M.; GÓMEZ, J. M.; AROCA, G.; CANTERO, D. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioautotrophicus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 4989-4995, 2009a.

RAMÍREZ, M.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D.; PACA, J.; HALECKY, M.; KOZLIAK, E. I.; SOBOTKA, M. Hydrogen sulfide removal from air by *Acidithiobacillus thiooxidans* in a trickle bed reactor. **Folia Microbiologica**, v. 54, n. 5, p. 409-414, 2009b.

RAMÍREZ, M.; FERNÁNDEZ, M.; GRANADA, C.; Le BORGNE, S.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 5, p. 4047–4053, 2011a.

RAMÍREZ, M.; CABRERA, G.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Biotransformación de biogás. In: AROCA, G.; CANTERO, D. (Ed.). **Bioprocesos**: tecnologías limpias para la protección y sustentabilidad del medio ambiente. Valparaíso: Ediciones Universitarias de Valparaíso, 2011b.

RAMIREZ-SAENZ, D.; ZARATE-SEGURA, P. B., GUERRERO-BARAJAS, C., GARCIA-PENA, E. I. et al. H₂S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: clean-up process for biogas potential use. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2/3, p. 1272-1281, 2009.

REDONDO, R.; MACHADO, V. C.; BAEZA, M.; LAFUENTE, J.; GABRIEL, D. On-line monitoring of gas-phase bioreactors for biogas treatment: hydrogen sulfide and sulfide analysis by automated flow systems. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, n. 3, p. 789-798, 2008.

REVAH, S. M.; ORTIZ, I. L. El desarrollo de bioprocesos para el tratamiento de aire contaminado emitido por fuentes fijas. In: ZAPATA, F. G. B. (Ed.). **Fundamentos y casos exitosos de la biotecnología moderna**. 2a. ed. México: El Colegio Nacional, 2007. p. 625-658.

ROBERTSON, L. A.; KUENEN, J. G. The colorless sulfur bacteria. In: DWORKIN, M.; FALKOW, S. et al. (Ed.). **The prokaryotes**: a handbook on the biology of bacteria. 3rd ed. New York: Springer-Verlag, 2006. Chap. 1.31, p. 885-1011.

RODIER, J. **Análisis de las aguas**: aguas naturales, aguas residuales, agua de mar. Barcelona: Omega, 1998.

RODRIGUEZ, G.; DORADO, A. D.; FORTUNY, M.; GABRIEL, D.; GAMISANS, X. Biotrickling filters for biogas sweetening: oxygen transfer improvement for a reliable operation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, p. 261-268, 2014.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERUAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633-1645, 2011.

SATOH, H.; YOSHIZAWA, J.; KAMETANI, S. Bacteria help desulfurize gas. **Hydrocarbon Process**, v. 67, n. 5, p. 76-D-76F, 1988.

SCHIEDER, D.; QUICKER, P.; SCHNEIDER, R.; WINTER, H.; PRECHTL, S.; FAULSTICH, M. Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: experience with technical operation. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 209-212, 2003.

SHAREEFDEEN, Z.; SINGH, A. **Biotechnology for odor and air pollution control**. Berlin: Springer, 2005. 411 p.

SOLCIA, R. B.; RAMÍREZ, M.; FERNANDEZ, M.; CANTERO, D.; BEVILAQUA, D. Hydrogen sulphide removal from air by biotrickling filter using open-pore polyurethane foam as a carrier. **Biochemical Engineering Journal**, v. 84, p. 1-8, 2014.

SOREANU, G.; BÉLAND, M.; FALLETTA, P.; EDMONSON, K.; SETO, P. Investigation on the use of nitrified wastewater for the steady-state operation of a biotrickling filter for the removal of hydrogen sulphide in biogas. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 7, n. 5, p. 543-552, 2008a.

SOREANU, G.; BÉLAND, M.; FALLETTA, P.; EDMONSON, K.; SETO, P. Laboratory pilot scale study for H₂S removal from biogas in an anoxic biotrickling filter. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 2, p. 201-207, 2008b.

SOREANU, G.; BÉLAND, M.; FALLETA, P.; VENTRESCA, B.; SETO, P. Evaluation of different packing media for anoxic H₂S control in biogas. **Environmental Technology**, v. 30, n. 12, p. 1249-1259, 2009.

SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BELAND, M. Removal of hydrogen sulfide removal from gas streams using biological processes - a review. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 48, p. 2.1-2.14, 2006.

TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMATİ, M. Bacteria of the sulphur cycle: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n. 1, p. 73-94, 2009.

TOMÀS, M.; FORTUNY, M.; LAO, C.; GABRIEL, D.; LAFUENTE, F. J.; GAMISANS, X. Technical and economical study of a full-scale biotrickling filter for H₂S removal from biogas. **Water Practice & Technology**, v. 4, n. 2, 2009.
doi:10.2166/WPT.2009.026.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of hydrogen sulfide**. Washington, DC, 2003. 74 p. EPA/635/R-03/005.

van den BOSCH, P.; van BEUSEKOM, O. C.; BUISMAN, C. J. N.; JANSSEN, A. J. H. Sulfide oxidation at halo-alkaline conditions in a fed-batch bioreactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 97, n. 5, p. 1053-1063, 2007.

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

ZHANG, L.; De SCHRYVER, P.; De GUSSEME, B., De MUYNCK, W.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review. **Water Research**, v. 42, n. 1/2, p. 1-12, 2008.

ANEXO

Definições dos parâmetros utilizados

Tempo de residência

Em biofiltração o tempo de residência é definido sem considerar o empacotamento (EBRT, empty bed resident time), como a razão entre o volume recheado e a vazão de gás, segundo a equação [44]:

$$EBRT (s) = \frac{V (m^3)}{Q (m^3h^{-1})} \frac{3600 (s)}{1 (h)} \quad [44]$$

Carga

A carga de alimentação é definida como a massa de contaminante que é alimentada no biofiltro por unidade de volume recheado e por unidade de tempo, segundo a equação [45]:

$$L (g m^{-3} h^{-1}) = \overline{C}_0 (g m^{-3}) \frac{Q (m^3h^{-1})}{V (m^3)} \quad [45]$$

Concentração de H₂S

Em biofiltração é comum usar unidades em partes por milhão em volume (ppmv ou mL m⁻³). A concentração em ppmv a partir de uma dada em g m⁻³ se obtém segundo a equação [46].

$$C_i \text{ (ppmv)} = \frac{\bar{C}_i \text{ (g m}^{-3}\text{)} [0,082 (273+T(^{\circ}\text{C}))] \left(\text{L mol}^{-1} \right) \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}}}{MM \text{ (g mol}^{-1}\text{)} P \text{ (atm)}} \quad [46]$$

Capacidade de remoção

A capacidade de remoção é definida como a massa de contaminante degradado por unidade de volume recheado e por unidade de tempo segundo a equação [47].

$$EC \text{ (g m}^{-3} \text{ h}^{-1}\text{)} = \frac{Q \text{ (m}^3 \text{ h}^{-1}\text{)}}{V \text{ (m}^3\text{)}} [\bar{C}_0 \text{ (g m}^{-3}\text{)} - \bar{C}_s \text{ (g m}^{-3}\text{)}] \quad [47]$$

Porcentagem de remoção

A porcentagem de remoção é definida segundo a equação [48]:

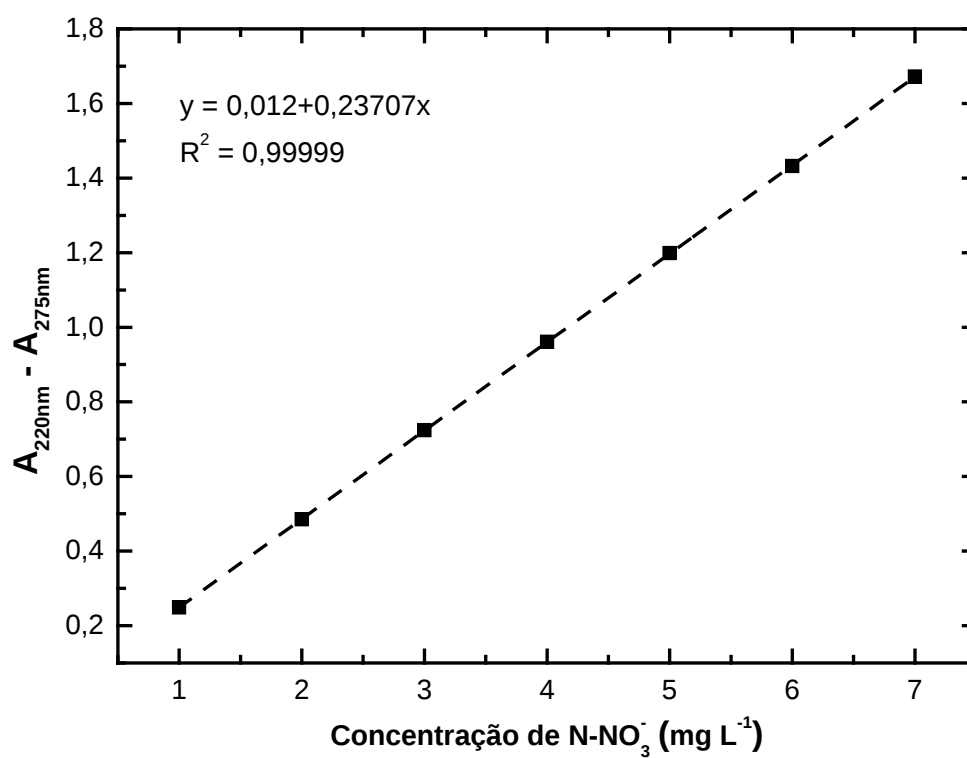
$$R \text{ (\%)} = 100 \left(\frac{C_0 - C_s}{C_0} \right) \quad [48]$$

APÊNDICE

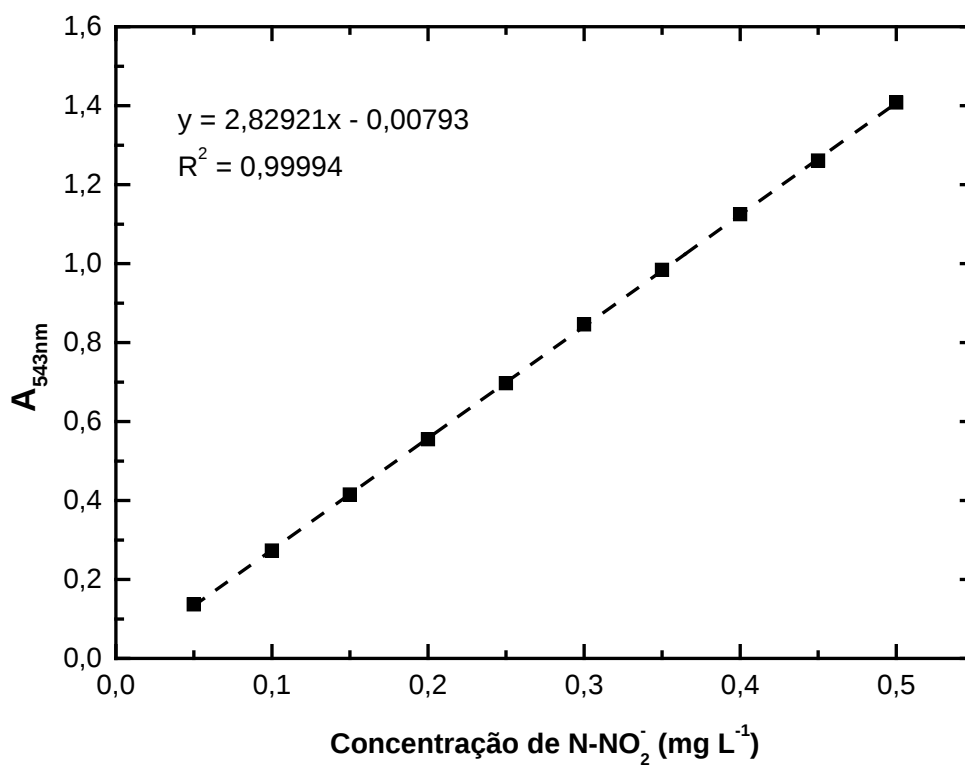
Curvas de calibração

A seguir estão apresentadas as curvas padrões para a determinação das concentrações de nitrato, nitrito e sulfato.

Figura 29 – Curva padrão de nitrato.

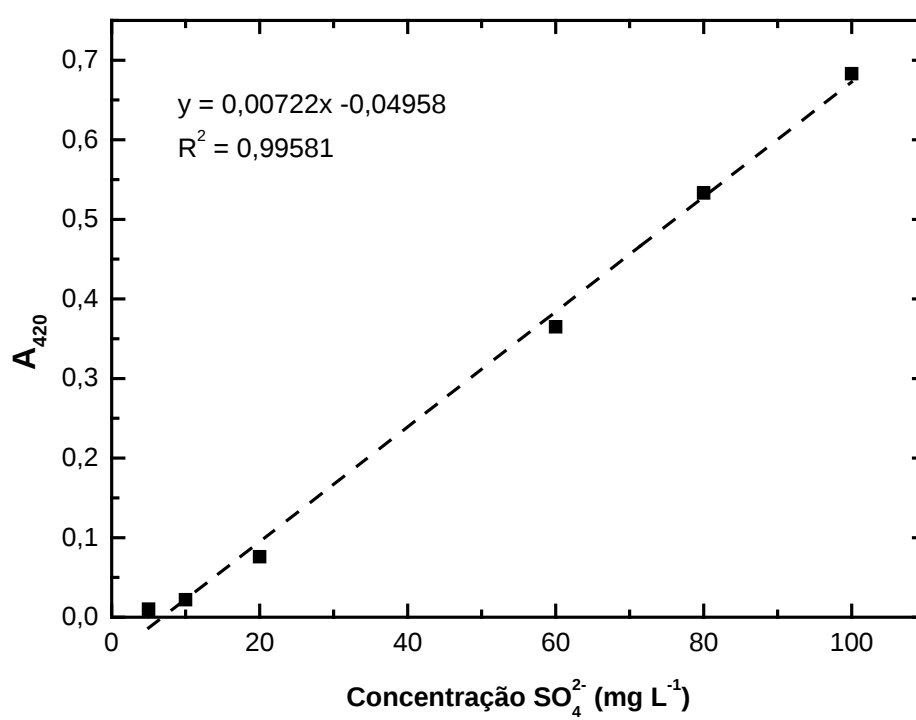


Fonte: Autor.

Figura 30 – Curva padrão de nitrito.

Fonte: Autor.

Figura 31 – Curva padrão de sulfato.



Fonte: Autor.