

**UNESP**  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

**Instituto de Química  
Campus de Araraquara - SP**

JESSYKA LIMA SANTOS

**AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE SUBSTRATO EM  
DIFERENTES MEIO SUPORTES VISANDO A  
BIODESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS**



ARARAQUARA – S.P.

2016

JESSYKA LIMA SANTOS

Avaliação do consumo de substrato em diferentes meio suportes visando a biodessulfurização de biogás

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

Orientadora: Profa. Dra. Denise Bevilaqua

Co-Orientador: Dr. Mauricio Cesar Palmieri

Araraquara

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Jessyka Lima

S237a Avaliação do consumo de substrato em diferentes meio  
suportes visando a biodessulfurização de biogás / Jessyka  
Lima Santos. – Araraquara : [s.n.], 2016

62 f. : il.

Trabalho de conclusão (bacharelado) – Universidade  
Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Denise Bevilaqua

Coorientador: Mauricio Cesar Palmieri

1. Biogás. 2. Sulfetos. 3. Ar-Poluição.  
4. Descontaminação. 5. Poliuretano. I. Título.

## **DADOS CURRICULARES**

### **DADOS PESSOAIS**

Nome: Jessyka Lima Santos

Nacionalidade: brasileira

Naturalidade: São Paulo, SP

Estado Civil: Solteira

Filiação: Eliton de Almeida Santos e Katia Monteiro de Lima

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

Curso Técnico em Química, concluído em 2012 pela Escola Técnica Estadual Getúlio Vargas.

### **PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS**

Apresentação do trabalho intitulado "Avaliação de consumo de nitrato em diferentes suportes para biofiltros percoladores visando a biodessulfurização de biogás" na primeira fase do XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp.

JESSYKA LIMA SANTOS

Avaliação do consumo de substrato em diferentes meio suportes visando a biodessulfurização de biogás

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

Araraquara, 16 de dezembro de 2016

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Arnaldo Sarti

Instituto de Química - UNESP, Araraquara

---

Profa. Dra. Denise Bevilaqua

Instituto de Química - UNESP, Araraquara

---

Profa. Dra. Lorena Oliveira Pires

Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Dedico este trabalho aos meus pais que me apoiaram e me proporcionaram todo o necessário para chegar a este feito.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, sem os quais nada disso seria possível, por me darem a base para perseguir meus sonhos, amor e carinho.

Aos meus familiares por acreditarem no meu potencial.

Aos meus amigos de infância pelo suporte e carinho.

À turma 53, que foram meus companheiros durante 4 anos, em especial ao Harley, à Joana, ao Joao, à Luiza, à Marianna, ao Thiago, à Thaís, à Thayna e ao Victor por me acolherem tão bem.

Ao Eduardo, à Emirena, à Giovanna, à Natalia e à Nicole por me aceitarem, me apoiarem, me ouvir, pelos momentos compartilhados e por me darem a oportunidade de ter uma segunda família.

Aos meus professores que me passaram todo o conhecimento necessário pra me tornar uma cientista, antes e durante a minha graduação.

Ao meu grupo de pesquisa pelo companheirismo.

À minha orientadora Denise por aceitar me guiar nesta etapa.

Ao meu co-orientador Maurício e Ao Samir por estarem sempre presentes para me ajudar durante todo o andamento do projeto.

À Letícia, por partilhar deste trabalho comigo e por todo o tempo dividido.

À UNESP e ao Instituto de Química pela oportunidade e pela infraestrutura fornecida durante toda a minha graduação.

Às agências de fomento a pesquisa, CNPq e FAPESP, pela apoio financeiro ao grupo de pesquisa.

*"Lute com determinação, abrace a vida com paixão,  
perca com classe e vença com ousadia, porque o  
mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito  
para ser insignificante."*

*(Augusto Branco)*

## RESUMO

O aumento da poluição atmosférica é um grande problema desde a revolução industrial. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a poluição atmosférica causou a morte de mais de 7 milhões de pessoas no mundo em 2012. Atualmente 88% da demanda mundial de energia é proveniente de combustíveis fósseis, o biogás, um gás gerado a partir da decomposição anaeróbia de matéria orgânica por bactérias, tem se mostrado como um bom substituinte, sendo uma fonte de energia renovável e menos poluente que os combustíveis fósseis. A presença de contaminantes limita o uso do biogás, dentre eles está o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), um gás tóxico, corrosivo e extremamente inflamável. Uma das formas de remoção do  $H_2S$  é utilizando biofiltros percoladores. A biodessulfurização pode ser realizada por bactérias quimiolitotróficas oxidantes de sulfeto ou tiosulfato, que utilizam  $NO_3^-$  como aceptor final de elétrons e crescem em condições anóxicas. O presente trabalho estudou o PET como meio suporte alternativo para esta tecnologia, comparando sua eficiência com a obtida pela espuma de poliuretano, visando uma tecnologia mais economicamente favorável. Os reatores, com um volume útil de  $3,17 \cdot 10^{-3} m^3$  cada, foram operados por 40 dias, neste período foi realizado 6 ciclos (tempo necessário para o consumo do tiosulfato, este é consumido proporcionalmente ao sulfeto pela microbiota), os 3 primeiros ciclos com concentrações de  $2,5 g L^{-1}$  de tiosulfato de sódio e  $1,0 g L^{-1}$  de nitrato de potássio e os 3 ciclos seguintes com concentrações de  $5,0 g L^{-1}$  de tiosulfato de sódio e  $2,0 g L^{-1}$  de nitrato de potássio. A velocidade de consumo de tiosulfato observado no reator preenchido com PET foi superior ao do poliuretano na maior parte do tempo monitorado, apresentando um consumo médio de  $1,22 g[S-S_2O_3].m^{-3}.h^{-1}$  e o Poliuretano de  $1,12 g[S-S_2O_3].m^{-3}.h^{-1}$ . Em todos os ciclos monitorados a quantidade de sulfato produzida foi superior a de tiosulfato consumida, o fator médio de conversão de tiosulfato a sulfato pelo PET foi de 80,90 % e do Poliuretano 81,53 %. Não houve esgotamento de nitrato em nenhum dos ciclos e as concentrações de nitritos se mantiveram baixas por todo o período monitorado. O fator de conversão médio de nitrato a nitrito para o PET foi de 1,933 % e do Poliuretano foi de 2,151 %. Ao final, o PET obteve comportamento comparável ao Poliuretano durante todo o monitoramento, mostrando-se ser um meio suporte promissor para biofiltros percoladores aplicados a biodessulfurização de biogás, pois apresenta menor custo.

**Palavras-chave:** Biodessulfurização. Biofiltro Percolador. Biogás. *Thiobacillus denitrificans*. PET. Poliuretano.

## ABSTRACT

The growth of the atmospheric pollution is a big problem since the Industrial Revolution. According to the World Health Organization (WHO), the atmospheric pollution has caused the death of more than 7 million people in the world in 2012. Nowadays, 88% of the world's energy demand is provided by fossil fuels. The biogas, a gas generated from the anaerobic decomposition of organic matter by bacteria, has been a great substituent, due to its renewable source of energy and less polluting. The presence of contaminants restricts the use of the biogas. Among them, the hydrogen sulfide, a toxic, corrosive and extremely flammable gas is included. One of the forms to remove the H<sub>2</sub>S is by biotrickling filters. The biodesulfurization can be executed by chemolithotrophic bacteria that oxidizes sulfide or thiosulfate, which uses NO<sub>3</sub><sup>-</sup> as electrons final acceptor and grows in anoxic conditions. This paper has scrutinized PET as an alternative support material to this technology, comparing its efficiency with the one obtained by polyurethane foam, aiming a more economic favorable technology. The reactors, with a useful volume of 3.17.10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup> each, were operated for 40 days, in which happened 6 cycles (needed time for consuming the thiosulfate, it is consumed proportionally to the sulfide by the microbiota), the 3 firsts cycles with 2,5 g L<sup>-1</sup> of sodium thiosulfate and 1,0 g L<sup>-1</sup> of potassium nitrate and the last 3 ones with 5,0 g L<sup>-1</sup> sodium thiosulfate and 2,0 g L<sup>-1</sup> of potassium nitrate of concentration. The speed of consuming of thiosulfate observed in the reactor filled with PET was superior than the polyurethane foam in most of the monitored time, showing the medium consume of 1,22 g[S-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>].m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> and the PU de 1,12 g[S-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>].m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>. In all of the monitored cycles the amount of sulfide produced was bigger than the amount of thiosulfate consumed and the medium factor of conversion of the thiosulfate to sulfate in PET 80,90 % and in PU 81,53 %. There was no exhaustion of nitrate in neither of the cycles and the concentration of nitrite were low during the entire time of monitoring. The medium conversion factor of nitrate to nitrite in PET was 1,933 % and in PU foi de 2,151 %. By the end, PET had a comparable behavior to the polyurethane in all the monitoring, showing that is a promisor support material for biotrickling filters applied to biodesulfurization of biogas, because it shows a lower cost and industrial/domestic dispose origin.

**Key words:** Biodesulfurization, Biotrickling Filter. Biogas. *Thiobacillus denitrificans*. PET. Polyurethane.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Emissões de gases de efeito estufa no Brasil, por setor, de 1990 a 2012 (Tg = milhões de toneladas).....	16
Figura 2. Esquema da decomposição anaeróbia.....	19
Figura 3. Esquema de um biofiltro percolador .....	24
Figura 4. Esquema do Sistema Experimental.....	28
Figura 5. a) Sistema experimental com as colunas sem a cobertura de papel alumínio. b) Sistema experimental com as colunas recobertas de papel alumínio. ..	29
Figura 6. Variação da concentração de tiosulfato e da concentração de sulfato em função do tempo de operação dos reatores referente à primeira corrida	39
Figura 7. Variação da concentração de nitrato e da concentração de nitrito em função do tempo de operação dos reatores referente à primeira corrida .....	42
Figura 8. Variação da concentração de tiosulfato e da concentração de sulfato em função do tempo de operação dos reatores referente à segunda corrida	46
Figura 9. Variação da concentração de nitrato e da concentração de nitrito em função do tempo de operação dos reatores referente à segunda corrida .....	49
Figura 10. Curva padrão de sulfato referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki.....	57
Figura 11. Curva padrão de nitrato referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki.....	58
Figura 12. Curva padrão de nitrito referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki.....	59
Figura 13. Curva padrão de sulfato referente ao espectrofotômetro modelo 600S da FEMTO .....	60
Figura 13. Curva padrão de nitrato referente ao espectrofotômetro modelo DU-640 da Beckman Coulter.....	61
Figura 15. Curva padrão de nitrito referente ao espectrofotômetro modelo 600S da FEMTO .....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Efeitos toxicológicos à saúde de acordo com o tempo de exposição ao H <sub>2</sub> S .....	21
Tabela 2 Princípios de tratamento de H <sub>2</sub> S e seus respectivos sistemas. ....	23
Tabela 3. Exemplos de fontes de energia para quimiotróficos representativos .....	25
Tabela 4. Classificação segundo a taxonomia da espécie <i>Thiobacillus denitrificans</i> .....	26
Tabela 5. Dados de pH e temperatura referentes à primeira corrida .....	35
Tabela 6. Dados da análise de tiosulfato referentes à primeira corrida .....	37
Tabela 7. Dados da análise de sulfato referentes à primeira corrida.....	38
Tabela 8. Dados da análise de nitrato referentes à primeira corrida .....	40
Tabela 9. Dados da análise de nitrito referentes à primeira corrida.....	41
Tabela 10. Dados de pH e temperatura referentes à segunda corrida .....	43
Tabela 11. Dados da análise de tiosulfato referentes à segunda corrida .....	44
Tabela 12. Dados da análise de sulfato referentes à segunda corrida .....	45
Tabela 13. Dados da análise de nitrato referentes à segunda corrida.....	47
Tabela 14. Dados da análise de nitrito referentes à segunda corrida .....	48
Tabela 15. Consumo de tiosulfato pelos reatores .....	50
Tabela 16. Fatores de conversão de tiosulfato a sulfato pelos reatores .....	50
Tabela 17. Fator de conversão de nitrato a nitrito pelos reatores .....	51
Tabela 18. Relação do tiosulfato e nitrato consumidos pelos reatores .....	51
Tabela 19. Dados obtidos para a curva padrão de sulfato referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki .....	57
Tabela 20. Dados obtidos para a curva padrão de nitrato referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki .....	58
Tabela 21. Dados obtidos para a curva padrão de nitrito referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki .....	59
Tabela 22. Dados obtidos para a curva padrão de sulfato referente ao espectrofotômetro modelo 600S da FEMTO .....	60
Tabela 23. Dados obtidos para a curva padrão de nitrato referente ao espectrofotômetro modelo DU-640 da Beckman Coulter .....	61

Tabela 24. Dados obtidos para a curva padrão de nitrito referente ao espectrofotômetro modelo 600S da FEMTO .....	62
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
DSMZ	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen
IDLH	Immediately Dangerous to Life or Health
MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
MMA	Ministério do Meio Ambiente
OMS	Organização Mundial de Saúde
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
P.A.	Para análise
PEL	Permissible Exposure Limit
PET	Politereftalato de etileno
pH	Potencial hidrogeniônico
PU	Poliuretano
STEL	Short Time Exposure Limit
TLV	Threshold Limit Value
TWA	Time Weight Average
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactor
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

## LISTA DE SIMBOLOS

cm	Centímetros
CO <sub>2</sub> eq	Equivalente de dióxido de carbono
°C	Graus Celsius
g	Gramma
h	Hora
L	Litro
m	Metro
mg	Miligramma
min	Minuto
mL	Mililitro
nm	Nanômetro
n°	Número
ppm	Parte por milhão
rpm	Rotações por minuto
S-S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Tiosulfato na forma de sulfato
Tg	Milhões de toneladas
v/v	Volume por volume
µm	Micrometro
%	Por cento

## SUMÁRIO

<b>AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE SUBSTRATO EM DIFERENTES MEIO SUPORTES VISANDO A BIODISSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS</b> .....	1
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1. Biogás .....	18
2.2. Sulfeto de hidrogênio .....	19
2.2.1. Fontes de emissão.....	21
2.3. Tecnologias para o tratamento de gases .....	22
2.3.1. Biofiltros percoladores.....	23
2.4. Microrganismos.....	24
2.4.1. <i>Thiobacillus denitrificans</i> .....	25
3. OBJETIVOS.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1. Sistema Experimental .....	27
4.2. Consórcio de microrganismos.....	29
4.3. Meio de Cultura.....	29
4.3.1. Solução A.....	30
4.3.2. Solução B.....	30
4.3.3. Solução C .....	30
4.3.4. Solução D .....	30
4.3.5. Solução de elementos traços SL-4 .....	31
4.3.6. Solução de elementos traços SL-6 .....	31
4.4. Desenvolvimento do Biofilme .....	31
4.5. Métodos de análise .....	32
4.5.1. Monitoramento da concentração de tiosulfato.....	32
4.5.2. Monitoramento da concentração de sulfato .....	33

4.5.3. Monitoramento da concentração de nitrato .....	34
4.5.4. Monitoramento da concentração de nitrito .....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
5.1. Resultados da primeira corrida .....	35
5.2. Resultados da segunda corrida.....	42
5.3. Análise do desempenho dos meios suportes .....	49
6. CONCLUSÃO .....	52
7. TRABALHOS FUTUROS.....	53
REFERÊNCIAS.....	54
APÊNDICE A - Curvas padrão.....	57

## 1. INTRODUÇÃO

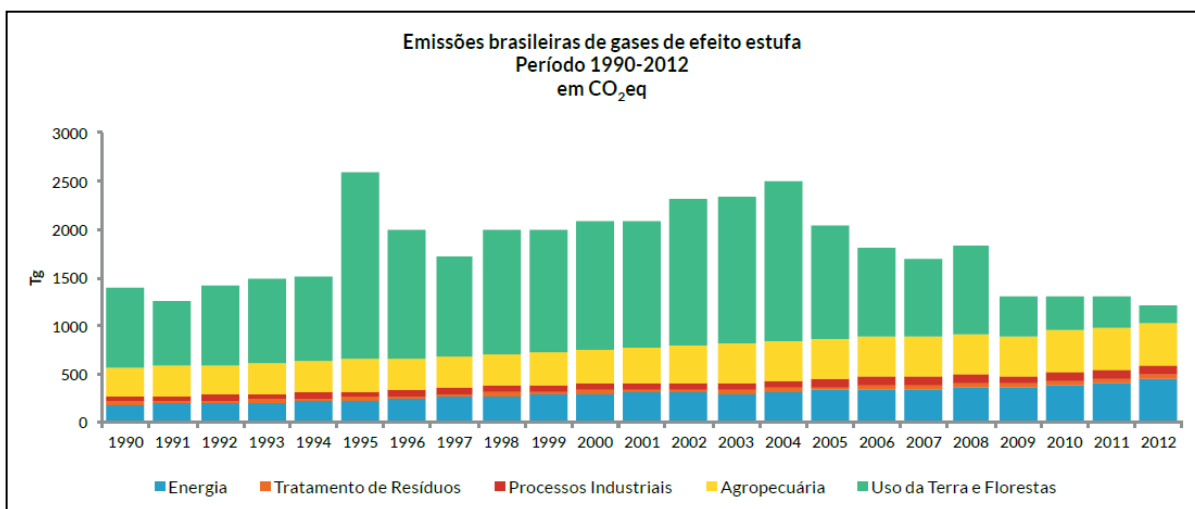
O aumento crescente da poluição atmosférica é um grande problema desde a revolução industrial, oriundo da queima de carvão mineral como fonte de energia. Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA):

Poluição atmosférica é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade, concentração, tempo ou características que possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e à qualidade de vida da comunidade. (BRASIL, 2016)

Gases, líquidos, partículas sólidas em suspensão, material biológico e energia, podem ser poluentes atmosféricos, como citado acima. Podem ser oriundos de fontes naturais ou artificiais, estas advindas de atividades humanas. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a poluição atmosférica causou a morte de mais de 7 milhões de pessoas no mundo em 2012 (ECYCLE).

A poluição atmosférica também é responsável pelo efeito estufa, a projeção estabelecida pelo Decreto nº7.390/2010 é de que 3.236 milhões de toneladas CO<sub>2</sub>eq sejam emitidas em 2020, o limite estabelecido por este decreto é de 2.068 milhões de toneladas CO<sub>2</sub>eq para o mesmo ano, segundo o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Os resultados das emissões brasileiras de gases de efeito estufa no período entre 1990-2012 é mostrado na Figura 1.

Figura 1. Emissões de gases de efeito estufa no Brasil, por setor, de 1990 a 2012 (Tg = milhões de toneladas)

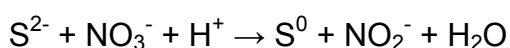
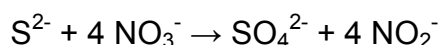
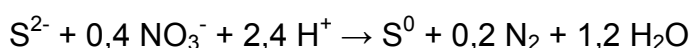
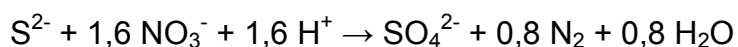


Fonte: BRASIL (2014).

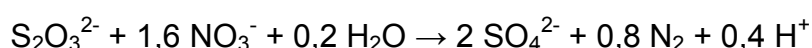
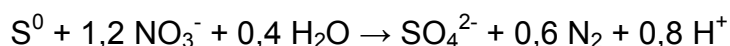
Para que a redução das emissões sejam possíveis, uma das medidas cabíveis é a utilização de fontes de energias mais limpas. Atualmente 88% da demanda mundial de energia é proveniente de combustíveis fósseis (GUERRERO, 2015). O biogás tem se mostrado como um bom substituinte, sendo uma fonte de energia renovável e menos poluente que os anteriores, e pode ser utilizado também como fonte de calor. Uma das aplicações mais promissoras é como combustível para veículos devido ao alto poder calorífico (WELLAND, 2010). Um dos limitantes do uso do biogás como fonte de energia é a presença de uma grande variedade de contaminantes, dentre eles se destaca o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), ou gás sulfídrico, um gás tóxico, corrosivo, extremamente inflamável e com alto poder de poluição atmosférico (FORTUNY *et al.*, 2008).

Diferentes tecnologias são empregadas na remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás, técnicas físicas, químicas e processos biológicos (BASPINAR *et al.* 2011). As tecnologias biológicas se destacam pelo baixo custo, segurança e pequeno impacto ao meio ambiente, quando em comparação com as demais (CHEN, 2010)

Uma das formas de se remover o H<sub>2</sub>S por processos biológicos é utilizando biofiltros percoladores. O uso destes facilita o controle do processo biológico e a eliminação dos produtos gerados pela reação, tem uma baixa perda de carga, além de acarretar num menor custo de investimento e operacional do que outros processos biológicos (GUERRERO, 2015). A biodessulfurização pode ser realizada por bactérias quimiolitotróficas oxidantes de sulfeto que utilizam nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) como receptor final de elétrons de acordo com as seguintes reações:



Essas bactérias podem utilizar outras fontes de energias, como o enxofre elementar e o tiosulfato, estes consumidos proporcionalmente ao sulfeto, como mostrado nas reações a seguir:



Tais bactérias crescem em condições anóxicas, tornando a aeração do biorreator dispensável, apresentando-se como uma grande vantagem. Outra vantagem é o baixo consumo de reagentes químicos, já que águas residuárias podem ser empregadas como fonte de nitrato (GUERRERO, 2015), além de que a ausência de oxigênio na atmosfera do reator torna o tratamento mais seguro, pois a mistura de biogás e ar é explosiva.

O presente trabalho estudou o politereftalato de etileno (PET) como meio suporte alternativo para ser utilizado nessa tecnologia comparando sua eficiência com a obtida pela espuma de poro aberto de poliuretano, meio suporte utilizado na literatura, visando uma tecnologia economicamente favorável.

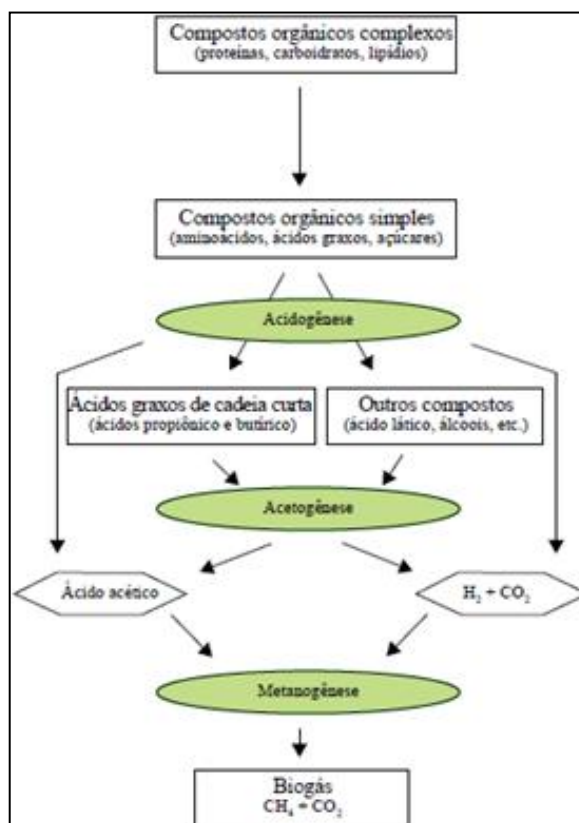
## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Biogás**

O biogás é o gás produzido a partir da decomposição anaeróbia da matéria orgânica por bactérias; o mesmo foi descoberto no século XVII. Sua composição varia de acordo com a fonte de emissão, podendo ser gerado por fontes naturais em pântanos, mangues, fundos de lagos e rios, pela decomposição de dejetos de animais e restos de alimentos e por fontes antropogênicas como decomposição de dejetos humanos, lodo de esgoto, efluentes industriais e resíduos agrícolas. (UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA)

O biogás tem em sua composição, majoritariamente, metano (50%-75% em volume) e dióxido de carbono (25%-50% em volume). Contém pequenas quantidades de amônia, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e outros gases traços, segundo o Probiogás. O processo de formação do biogás se dá em etapas, estas são mostradas na Figura 2.

Figura 2. Esquema da decomposição anaeróbia



Fonte: Probiogás (2010).

O processo se inicia com a hidrólise, na qual compostos orgânicos complexos são decompostos em compostos orgânicos simples. A segunda etapa é a fase acidogênica, nesta etapa os compostos formados na hidrólise são decompostos em ácidos graxos de cadeia curta, dióxido de carbono e hidrogênio. Segue-se então para a etapa de acetogênese, na qual os ácidos graxos e alguns outros compostos formados na acidogênese são convertidos em precursores do biogás. Na última etapa do processo chamada de metanogênese, o ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono produzidos até a etapa anterior são convertidos em metano.

O teor de metano influencia diretamente o poder calorífico do biogás pois é ele que representa a parte combustível do biogás, quanto mais puro for o biogás em metano, melhor será a eficiência dos processos de obtenção de calor e energia nos quais ele for utilizado.

## 2.2. Sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é um gás incolor a temperatura ambiente, possui um cheiro desagradável que se assemelha ao cheiro de ovo em estado de putrefação, "ovo podre". É um ácido inorgânico mais denso que o ar, possuindo uma

densidade relativa de 1,2, sua massa molecular é de  $34,08 \text{ g mol}^{-1}$ , seu ponto de ebulição é de  $-60,4 \text{ }^\circ\text{C}$  e de fusão é de  $-82,9 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O sulfeto de hidrogênio é um gás inflamável, sua temperatura de ignição é de  $260,2 \text{ }^\circ\text{C}$ , é altamente corrosivo, em água produz ácido sulfúrico, e extremamente tóxico, quando queima produz outros vapores e gases tóxicos.

O sulfeto de hidrogênio causa asfixia celular por inibição do sistema da citocromo oxidase, semelhante à ação do cianeto. Como ele é rapidamente absorvido por inalação, os sintomas aparecem quase imediatamente após a exposição, levando à rápida perda de consciência, ou *knockdown*. O sulfeto de hidrogênio é também um irritante da membrana mucosa. (OLSON, 2014, p. 378)

Segundo Olson (2014), o olfato humano é capaz de detectar a presença do sulfeto no ar em concentrações de apenas 0,025 ppm, porém, após exposição prolongada, a sensibilidade do olfato diminui a presença do mesmo. Níveis de 50 a 100 ppm provocam irritação acentuada do trato respiratório. Com níveis de 100 a 150 ppm há paralisia do nervo olfativo, 100 ppm já é o nível considerado como imediatamente perigoso à vida ou à saúde (IDLH). Níveis de 300 a 500 ppm causam edema pulmonar. E níveis de 600 a 800 ppm são fatais em um curto espaço de tempo.

No local de trabalho o limite recomendado (TLV-TWA) pela American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) por um período médio de 8 horas diários é de 10 ppm, tendo em vista uma jornada de trabalho de 40 horas semanais, tendo um limite de exposição a curto prazo (STEL) de 15 ppm. A Occupational Safety and Health Administration (OSHA) determina como limite de exposição permitido (PEL) de 20 ppm por no máximo 15 minutos durante um dia de trabalho de 8 horas (OLSON, 2014).

A Tabela 1, mostra as concentrações do sulfeto de hidrogênio e seus respectivos efeitos aos seres humanos.

Tabela 1 Efeitos toxicológicos à saúde de acordo com o tempo de exposição ao H<sub>2</sub>S

Concentração (ppm)	Sintomas/Efeitos
0,00011-0,00033	Concentração de fundo típica.
0,01 - 1,5	Limiar de odor (quando o cheiro de ovo podre é notado pela primeira vez para alguns). Odor torna-se mais ofensivo entre 3-5 ppm. Acima de 30 ppm, odor descrito como doce ou doce enjoativo.
2 - 5	Exposição prolongada pode causar náuseas, lacrimação dos olhos, dores de cabeça ou perda de sono. Problemas das vias aéreas (broncoconstrição) em alguns pacientes asmáticos.
20	Possível fadiga, perda de apetite, dor de cabeça, irritabilidade, problemas de memória, tonturas.
50 - 100	Conjuntivite leve ("olho de gás") e irritação do trato respiratório após 1 hora. Pode causar perturbações digestivas e perda de apetite.
100	Tosse, irritação ocular, perda de olfato após 2-15 minutos (fadiga olfatória). Alteração na respiração, sonolência após 15-30 minutos. Irritação da garganta após 1 hora. Aumento gradual da gravidade dos sintomas ao longo de várias horas. A morte pode ocorrer após 48 horas.
100 - 150	Perda do olfato (fadiga olfativa ou paralisia).
200 - 300	Conjuntivite intensa e irritação do trato respiratório após 1 hora. O edema pulmonar pode ocorrer por exposição prolongada.
500 - 700	Perda de equilíbrio, colapso em 5 minutos. Danos graves aos olhos em 30 minutos. Morte após 30-60 minutos
700 - 1000	Inconsciência rápida, "knockdown" ou colapso imediato dentro de 1 a 2 respirações, paradas respiratórias, morte em poucos minutos.
1000 - 2000	Morte quase instantânea.

Fonte: Occupational Safety and Health Administration

### 2.2.1. Fontes de emissão

O sulfeto de hidrogênio pode ser gerado por fontes naturais e fontes antropogênicas.

Segundo Mainier e Viola (2005), a formação de H<sub>2</sub>S na natureza pode se dar por diferentes mecanismos e em todo ambiente geológico no qual haja presença de uma fonte de enxofre, de um mediador, bactérias ou elevadas temperaturas de sub-superfícies, e de um agente catalisador.

Os mecanismos de destaque na geração de H<sub>2</sub>S em campos de petróleo e gás natural são o mecanismo bacteriano e os termoquímicos, por meio da oxidação

de hidrocarbonetos e da decomposição térmica de matéria orgânica rica em compostos sulfetados. Bactérias redutoras de sulfato podem gerar de 10 ppm a 100.000 ppm, variando de acordo com as condições geológicas e da disponibilidade da fonte de enxofre.

Já os mecanismos presentes no H<sub>2</sub>S emitido por vulcões são a decomposição térmica e a vaporização em altas temperaturas de minerais sulfetados.

Mainier e Viola (2005) citam as erupções ocorridas no complexo vulcânico de Java, Indonésia, em fevereiro de 1979, que acarretaram 149 mortes, e a erupção do vulcão Kusatsu-Shiran localizado próximo a Chiba, Japão, em setembro de 1997. Foram registradas 4 mortes por contaminação pelo sulfeto de hidrogênio, elas faziam uma excursão no local quando o incidente ocorreu.

Dentro das fontes antropogênicas destacam-se tratamento de efluentes, doméstico e industrial, e as fontes industriais específicas. Nestas a origem pode ser diversa. Processos de remoção química e de lavagens de gases ácidos, sistemas de fermentação e de decapagens ácidas são alguns exemplos.

O Órgão de Segurança e Saúde Pública dos Estados Unidos – OSHA (Occupational Safety and Health Administration) - registra, no período de 1984 -1994, 1480 menções sobre contaminações diretas e indiretas com H<sub>2</sub>S, ocorrendo 80 mortes, sendo 56 mortes diretas de envenenamento e 24 mortes de pessoas tentando salvar os colegas de trabalho. Dessas mortes, 60 ocorreram em estabelecimentos comerciais de vários segmentos enquanto 18 mortes ocorreram na produção e refino de gás natural e petróleo. (MAINIER; VIOLA, 2005, p.616)

### **2.3. Tecnologias para o tratamento de gases**

A remoção do sulfeto de hidrogênio pode ser realizada por diferentes processos, físicos, químicos e bioquímicos. Os processos físicos e químicos são processos mais antigos, já os processos bioquímicos fazem parte de uma nova gama de processos que ainda estão em fase de estudo, aprimoramento e otimização, mas que se têm mostrado eficientes, promissores e com menor impacto ambiental.

Os principais processos aplicáveis para a remoção de H<sub>2</sub>S encontram-se na Tabela 2 a seguir, de acordo com o princípio a que cada um pertence.

Tabela 2 Princípios de tratamento de H<sub>2</sub>S e seus respectivos sistemas.

<b>Princípio</b>	<b>Tipos de plantas</b>
Físico	Adsorção: com o uso de adsorventes; Lavadores com água pura; Membranas seletivas; Separação criogênica.
Químico	Absorção com substâncias químicas; Oxidação térmica; Oxidação Catalítica; Ozonização.
Biológico	Biofiltro; Biopercolador; Biolavador; Tratamento com lodo ativado.

Fonte: Szarbiewski; Scheneider; Machado, 2012 adaptado de Silva, 2008.

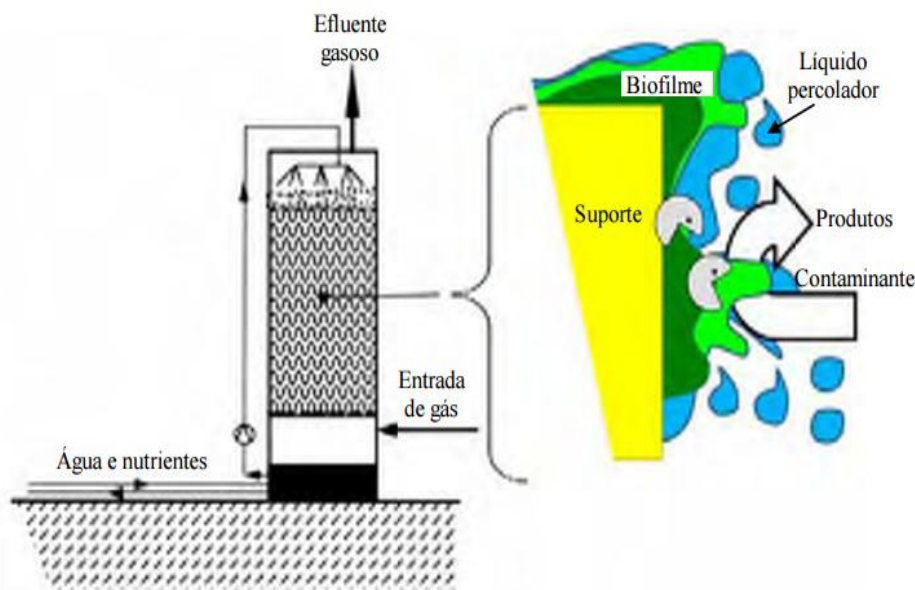
Segundo Szarbiewski, Scheneider e Machado (2012), os métodos biológicos para tratamento de efluentes gasosos envolvem, como princípio bioquímico, a utilização de microrganismos e sua capacidade de metabolizar poluentes orgânicos e inorgânicos presentes nesses efluentes, assim degradando-os em compostos menos nocivos à saúde e ao meio ambiente.

"A biodegradabilidade, que é a degradação através de processos biológicos naturais, de um composto, depende da função química que o constitui" (SILVA, 2008) e de acordo com Wang (1996), esta varia conforme a temperatura.

### **2.3.1. Biofiltros percoladores**

De acordo com Silva (2008), em biofiltros, o gás poluído é tratado por meio de sua passagem por um meio poroso, o que promove uma alta área superficial. A diferença entre um biofiltro percolador de um biofiltro convencional é que no primeiro a fase líquida é mantida em circulação contínua, a favor ou contra a corrente de ar, por este motivo o biofiltro percolador é mais efetivo para tratamentos de compostos que geram produtos que alteram o pH da fase líquida, o controle de pH é facilitado com uma fase percoladora. Na Figura 3 é representado um biofiltro percolador.

Figura 3. Esquema de um biofiltro percolador



Fonte: DESHUSSES, 2002.

Uma etapa inicial de inoculação de microrganismos é necessária para promover o desenvolvimento de um biofilme sobre o meio suporte. A recirculação da fase líquida mantém a umidade do meio suporte, facilita a reposição de nutrientes para a microbiota e favorece o desenvolvimento da biomassa.

A percolação da fase líquida ainda maximiza a absorção dos compostos a serem degradados tornando-o um ótimo processo para tratamento de gases poluídos com baixas concentrações de poluentes. Outras vantagens de utilizar biofiltros percoladores é a planta simples e flexível e o baixo investimento inicial (SILVA, 2008).

Dentre as desvantagens, cita-se o alto tempo de residência requerido para uma completa dissolução do gás no líquido; a necessidade de substituição regular do meio suporte; a eficiência de remoção do  $H_2S$  é de aproximadamente 60%; os gastos com a manutenção da estrutura e o acúmulo de biomassa excessiva no leito, que diminui a área superficial e pode causar perda de carga, resultando em uma diminuição da performance do filtro. (BURGESS apud SILVA, 2008, p. 59)

## 2.4. Microrganismos

"A funcionalidade de um biofiltro baseia-se nos microrganismos presentes, e a seleção dos microrganismos para um biofiltro é baseada na composição da corrente

de entrada contaminada." (FISCHER, 2010, p. 20). Pode-se ainda utilizar espécies isoladas ou colônias mistas.

Há três necessidades básicas para o metabolismo de qualquer microrganismo, uma fonte de carbono, uma de energia e outro de elétrons. Quanto à fonte de carbono, os microrganismos podem ser divididos em autotróficos e heterotróficos. Os autotróficos assimilam carbono, majoritariamente, a partir do dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ ; os heterotróficos obtêm carbono de moléculas orgânicas. De acordo com a fonte de energia, um microrganismo pode ser fototrófico, obtendo energia da luz, ou quimiotrófico, obtendo energia da oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos. Em relação a fonte de elétrons podem ser organotróficos ou litotróficos, os organotróficos utilizam moléculas orgânicas como fonte de elétrons, já os litotróficos obtêm elétrons de moléculas inorgânicas (WILLEY et al. apud FISCHER, 2010).

Diferentes espécies de bactérias podem ser utilizadas na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  de gases poluídos, tanto autotróficas, como quimiotróficas. A biodegradação do sulfeto de hidrogênio pelas quimiotróficas podem ocorrerem em condições aeróbias, utilizando o oxigênio,  $\text{O}_2$ , como aceptor final de elétrons, e em condições anaeróbias, com aceptores de elétrons alternativos (PRESCOTT et al. apud SYED et al., 2006). Exemplos de bactérias quimiotróficas utilizadas na biodessulfurização são mostradas a seguir .

Tabela 3. Exemplos de fontes de energia para quimiotróficos representativos

Bactéria	Doador de elétron	Aceptor de elétron	Fonte de carbono	Produtos
<i>Thiobacillus sp.</i>	$\text{S}^0, \text{H}_2\text{S}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{SO}_4^{2-}$
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	$\text{S}^0, \text{H}_2\text{S}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{O}_2, \text{NO}_3^-$	$\text{CO}_2$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{N}_2$
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	$\text{Fe}^{2+}, \text{S}^0, \text{H}_2\text{S}$	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{Fe}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}$

Fonte: Syed et al. apud Pantoja Filho, 2008

#### **2.4.1. *Thiobacillus denitrificans***

Guerrero (2015), comprovou a eficiência do uso da *Thiobacillus denitrificans* para a biodessulfurização de biogás, por este motivo o microrganismo de interesse deste trabalho é a bactéria citada.

A taxonomia estabelece uma classificação para cada ser vivo de acordo com suas características fisiológicas, evolutivas, anatômicas e ecológicas. A Tabela 4 mostra essa classificação para a *Thiobacillus denitrificans*, microrganismo de interesse neste trabalho.

Tabela 4. Classificação segundo a taxonomia da espécie *Thiobacillus denitrificans*

<b>Classificação da espécie <i>Thiobacillus denitrificans</i></b>			
<b>Domínio</b>	Bactérias	<b>Ordem</b>	Hydrogenophilales
<b>Filo</b>	Proteobactéria	<b>Família</b>	Hydrogenophilaceae
<b>Classe</b>	Bproteobactéria	<b>Gênero</b>	Thiobacillus

Fonte: National Center for Biotechnology Information

Todas as bactérias pertencentes ao gênero *Thiobacillus* são gram-negativas. A *Thiobacillus denitrificans* é obrigatoriamente autotrófica e depende da oxidação de compostos inorgânicos contendo enxofre e da fixação de CO<sub>2</sub>. Sob condições anaeróbias, acoplam a oxidação de compostos sulfurados com a redução de óxidos de nitrogênio (DWORKIN et al., 2006). O pH ótimo para esta espécie é 6,8-7,4 e a temperatura é em torno de 30°C.

### 3. OBJETIVOS

Avaliar o potencial de aplicação do PET, um meio suporte alternativo e de baixo custo, para biofiltros percoladores anóxicos visando a biodessulfurização de biogás, a partir da velocidade de consumo de tiosulfato e nitrato.

Objetivos específicos:

- 1) Obter um consórcio de microrganismos oxidantes de enxofre a partir de lodo anaeróbio.
- 2) Realizar um estudo da oxidação de tiosulfato pelos consórcios imobilizados, tendo em vista que o consumo deste substrato por microrganismos oxidantes de enxofre é proporcional ao consumo de sulfeto.
- 3) Realizar um estudo do consumo de nitrato dado que este é o aceptor final de elétrons no processo de oxidação de enxofre.

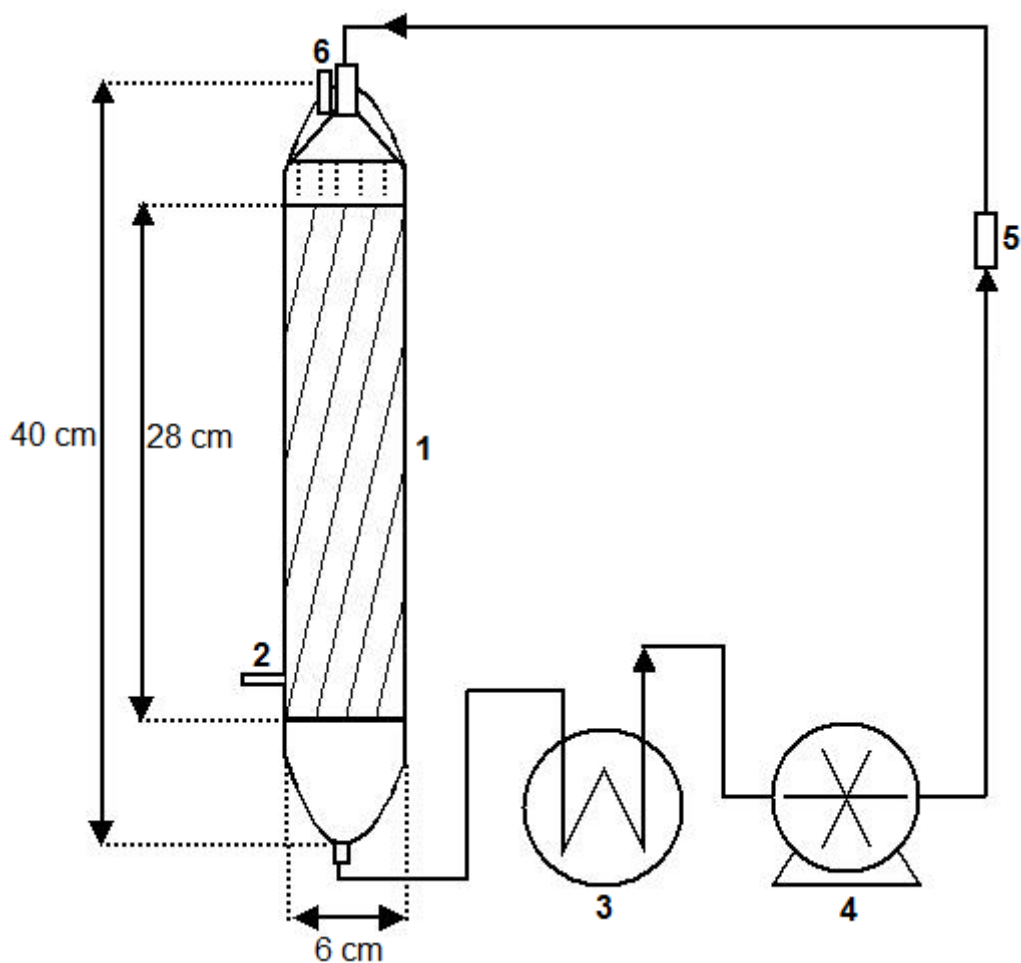
## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Sistema Experimental

O sistema experimental consistiu em 2 colunas de vidro de 40 cm de altura, 6 cm de diâmetro, com uma saída lateral e uma saída na parte inferior da coluna para o percolado, uma tampa de Teflon adaptada com uma saída de ar e uma entrada para o líquido percolador. Cada coluna foi preenchida com um distinto meio suporte, sendo eles PET e poliuretano, sendo que 28 cm de altura de cada coluna foi preenchido.

A solução percoladora foi bombeada numa vazão de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  (Bomba Ismatec modelo REGLO analógica MS-4/8) . Um banho Maria Fanem modelo 100 foi utilizado para manter a temperatura da solução percoladora em torno de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . O monitoramento da temperatura foi realizado com o uso termo-higrômetro Equitherm modelo TH-439. O sistema, de forma esquemática, é mostrado na Figura 4:

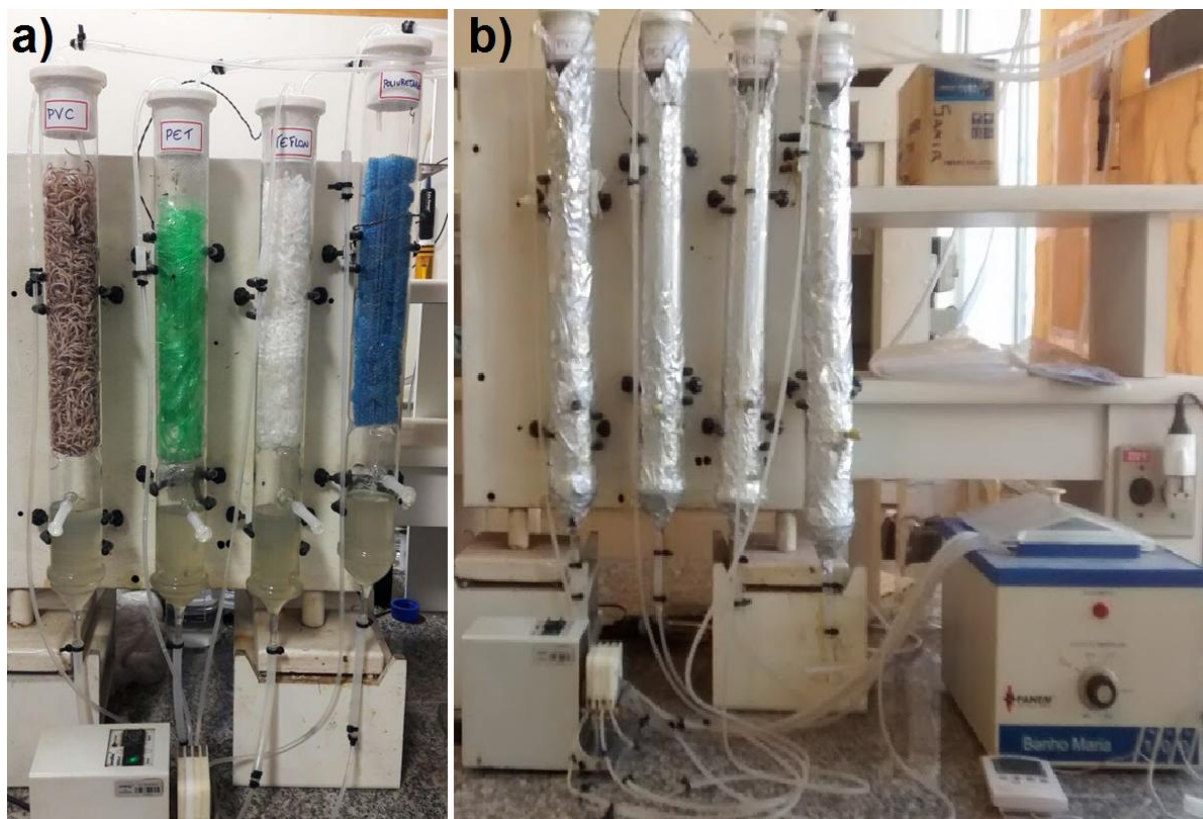
Figura 4. Esquema do Sistema Experimental



1.Coluna de vidro recheada com meio suporte inerte. 2.Acesso para controle de pH, passagem de argônio e inserção do meio de cultura e do consórcio de microrganismos .3.Banho Maria para aquecimento do percolado. 4. Bomba de recirculação de nutrientes. 5. Acesso para coleta de amostra. .6. Saída de ar.

As colunas foram cobertas de papel alumínio para impedir o crescimento de microrganismo fotoautotróficos, que não fazem parte da microbiota de interesse. O sistema experimental está mostrado na Figura 5. Nesta figura tem a representação de outros dois preenchimentos que estão sendo avaliados em trabalho paralelo.

Figura 5. a) Sistema experimental com as colunas sem a cobertura de papel alumínio. b) Sistema experimental com as colunas recobertas de papel alumínio.



#### 4.2. Consórcio de microrganismos

Como inóculo foi utilizado lodo anaeróbio do reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactor) da Estação de Tratamento de Esgoto de Matão.

Foi centrifugado 2 L de lodo em centrífuga Beckman Avanti J-25 a 4000 rpm por 5 minutos a 4°C para decantação da matéria orgânica. 1,0 L do sobrenadante foi então transferido para um béquer de 2 L. O sobrenadante excedente foi centrifugado novamente a 8000 rpm por 20 min a 4°C para a decantação dos microrganismos presentes em solução, o sedimentado desta segunda centrifugação foi adicionado ao sobrenadante reservado da primeira centrifugação. Essa mistura foi denominada como “sedimentado do lodo”.

Para ajustar as massas dos recipientes de centrifugação foi utilizada uma balança analítica BEL MARK 210A.

#### 4.3. Meio de Cultura

O meio de cultura utilizado foi o meio DSMZ 113 que consiste da junção de 4 soluções chamadas de A, B, C e D, descritas abaixo. Este meio é específico para o crescimento da bactéria *Thiobacillus denitrificans*, bactéria de interesse neste

trabalho, segundo o Leibniz-Institut DSMZ-Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH.

Trata-se de um meio mineral que fornece a fonte de energia, tiosulfato de sódio, o acceptor final de elétrons, nitrato de potássio e a fonte de carbono, bicarbonato de sódio, necessários para o metabolismo da bactéria.

#### **4.3.1. Solução A**

Para preparar a solução A foram medidas as seguintes massas:

- 2,0 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$
- 2,0 g de  $\text{KNO}_3$
- 1,0 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- 0,8 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Os reagentes foram transferidos para um béquer de 2 L, ao béquer foi adicionado 2,0 mL de solução de elementos traços SL-4 (descrita abaixo) e 940,0 mL de água destilada. O pH foi ajustado para 7,0 com a adição de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando um pHmetro Gehaka modelo PG1800.

#### **4.3.2. Solução B**

A solução foi preparada a partir de 5,0 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em 40,0 mL de água destilada.

#### **4.3.3. Solução C**

Para a obtenção da solução foi dissolvido 1,0 g de  $\text{NaHCO}_3$  em 20,0 mL de água destilada, tal solução foi filtrada a vácuo em membrana em éster de celulose de 22  $\mu\text{m}$  de poro com o uso de um conjunto millipore.

#### **4.3.4. Solução D**

A solução D foi preparada dissolvendo 2,0 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em 1,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

As soluções B, C e D foram transferidas para o béquer contendo a solução A. A nova solução foi então homogeneizada e posteriormente transferida para o béquer contendo o inóculo.

#### 4.3.5. Solução de elementos traços SL-4

Para o preparo da solução de elementos traços SL-4 foram medidos 0,5 g de EDTA, 0,2 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 100 mL de solução de elementos traços SL-6 (descrita a seguir). Os três foram adicionados a 900 mL de água destilada e a solução obtida foi homogeneizada.

#### 4.3.6. Solução de elementos traços SL-6

As seguintes massas foram medidas para o preparo da solução de elementos traços SL-6:

- 0,10 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 0,03 g de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 0,30 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$
- 0,20 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 0,01 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 0,02 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 0,03 g de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Todas as massas citadas acima foram dissolvidas em 1 L de água destilada e o pH da solução obtida foi ajustado para 3,4.

Todas as massa foram medidas com o auxílio de uma balança analítica Mark 210A da marca BEL Engineering.

#### 4.4. Desenvolvimento do Biofilme

Para o desenvolvimento do biofilme foi recirculado inicialmente em cada coluna uma mistura de 120 mL do meio de cultivo e 120 mL do sedimentado do lodo. Para a troca do meio foi realizada a retirada de todo o líquido circulado pela coluna, 120 mL desse líquido foi misturado à 120 mL de meio de cultivo novo e essa nova mistura foi recirculada pela coluna.

Foram realizados três ciclos, tempo necessário para o esgotamento do tiosulfato presente no meio de cultura, com a concentração inicial, estes três ciclos foram chamados de primeira corrida, no quarto ciclo as concentrações de  $\text{KNO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foram dobradas e mantidas por mais dois ciclos nesta segunda concentração, o conjunto dos ciclos 4 ao 6 foi denominado segunda corrida.

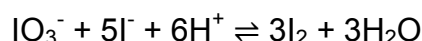
Todos os demais reagentes presentes no meio DSMZ 113 foram mantidos na concentração inicial, como descrito anteriormente. Cada ciclo teve a duração de 7 dias. O pH foi controlado durante todo o período de funcionamento dos reatores, para isso foi utilizado um pHmêtro modelo PG1800 da GEHAKA.

#### 4.5. Métodos de análise

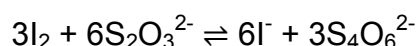
Durante o desenvolvimento do biofilme foram monitoradas as concentrações de tiosulfato, sulfato, nitrato e nitrito, sendo as três últimas monitoradas utilizando um espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki. As amostras foram filtradas em membrana em éster de celulose de 22 µm de poro da Millipore® previamente às análises.

##### 4.5.1. Monitoramento da concentração de tiosulfato

As concentrações de tiosulfato foram determinadas por iodometria (RODIER, 1998). A reação se dá em meio ácido onde o iodato, padrão primário, reage com o iodeto produzindo iodo, de acordo com a reação:



O iodo produzido reage estequiometricamente com o tiosulfato segundo com a seguinte reação:



Utilizou-se 1 mL de amostra para a determinação da concentração. Adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico 10%, para acidificar o meio, e 5 gotas de amido 20 g L<sup>-1</sup>, indicador da reação. Para a titulação, utilizou-se uma solução de iodo 0,01 mol L<sup>-1</sup>. O ponto final da reação se dá com o surgimento da coloração roxa azulada, originada pela complexação do amido com o iodo em excesso.

Foi utilizada como padrão uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tiosulfato pentahidratado. Para o preparo de tal solução foi medido 2,48 g do tiosulfato, tal massa foi dissolvida em 100 mL de água destilada. Esta solução foi armazenada em geladeira para impedir a contaminação da mesma pela ação de fungos.

A solução de ácido sulfúrico 10%(v/v) foi preparada a partir da diluição de 20 mL de ácido sulfúrico para análise (P.A.) em 20 mL de água destilada em um béquer, esperou-se até que a solução esfriasse, transferiu-se a mesma para um

balão volumétrico de 200 ml, completou-se o volume com água destilada e homogeneizou-se a solução obtida.

Para o preparo do indicador mediu-se 0,2 g de amido, este foi dissolvido em 10 mL de água destilada e aquecido até total dissolução. Utilizou-se sempre uma solução recém preparada pois a mesma não pode ser mantida em geladeira por se retrodegradar e sofre ação de microrganismos muito rapidamente se mantida fora da geladeira.

#### **4.5.2. Monitoramento da concentração de sulfato**

O monitoramento da concentração de sulfato se deu por turbidimetria (CLESCERI et al., 1989) que tem como principio a formação de um precipitado branco, o sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), quando o sulfato está na presença de cloreto de bário.

A curva padrão para esta análise foi gerada a partir das soluções padrões contendo as seguintes concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 e 100,0  $\text{mg L}^{-1}$ . Todas as soluções foram obtidas a partir da diluição de uma solução padrão estoque de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

O monitoramento de sulfato foi realizado utilizando 5 mL de cada solução, no caso da curva, e de amostra diluída, a este volume foram adicionados 0,2 de solução condicionadora e uma ponta de espátula de  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Agitou-se a mistura durante 1 minuto, em seguida, deixou-se em repouso por um minuto, ao final do repouso realizou-se a leitura da absorbância da mistura a 420 nm, utilizando-se um espectrofotômetro, dentro dos 2 minutos que se seguiu ao repouso

A solução condicionadora é utilizada para manter o precipitado de sulfato de bário em suspensão por meio da mudança de viscosidade da amostra. Esta solução foi preparada a partir da mistura dos seguintes reagentes:

- 10,0 mL de glicerina
- 6,0 mL de HCl concentrado
- 60,0 mL de água destilada
- 20,0 mL de álcool etílico absoluto
- 15,0 g de cloreto de sódio

#### 4.5.3. Monitoramento da concentração de nitrato

A determinação da concentração de nitrato foi realizada por espectrofotometria no ultravioleta (CLESCERI et al., 1989). Foram realizadas duas leituras, a primeira em 220 nm referente a absorção do nitrato, e a segunda em 275 nm, referente a absorção da matéria orgânica presente em solução. O valor obtido pela segunda absorção é descontado do valor obtido pela primeira absorção, gerando assim o valor corrigido. Esta correção é necessária pois a matéria orgânica presente em solução também pode absorver em 220 nm, porém em 275 nm a absorção é exclusiva desta matéria orgânica.

Foram preparadas soluções padrões de concentrações de 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a partir da diluição de uma solução padrão estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para a construção da curva padrão.

Utilizou-se 10 mL de cada solução com a adição de 0,2 mL de solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada e em seguida realizada a leitura da absorbância em um espectrofotômetro com a utilização de uma cubeta de quartzo, nos comprimentos de onda supracitados.

As concentrações de nitrato das amostras foram determinadas da mesma forma, substituindo apenas os 10 mL da solução pelo mesmo volume das amostras diluídas.

#### 4.5.4. Monitoramento da concentração de nitrito

O monitoramento de nitrito foi realizado por espectrofotometria com dicloridrato de N-(1-naftil)-etilendiamina (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) (CLESCERI et al., 1989). A análise baseia-se na formação de um complexo rosa pelo nitrito na presença de sulfanilamida (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S), diazotizada com o dicloridrato, em pH entre 2,0 e 2,5. É medida a absorbância deste complexo em um espectrofotômetro em 543 nm.

Foram preparadas amostras 0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5 e 1,75 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a partir da diluição de uma solução padrão estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Uma alíquota de 10 mL de cada padrão foi utilizada, a qual foi adicionada 0,40 mL de reagente colorante. A mistura foi deixada em repouso por 10 minutos e

então prosseguiu-se a leitura da absorbância em 543 nm. A leitura da amostra foi realizada de maneira análoga, utilizando 10 mL da amostra diluída.

O reagente colorante consiste da dissolução de 10,0 g de sulfanilamida em 800,0 mL de água destilada e 100,0 mL de ácido fosfórico 85%. Após a dissolução completa adicionou-se 1,0 g de dicloridrato de N-(1-naftil)-etilendiamina. A solução obtida foi diluída a 1,0 L com água destilada. Esta solução deve ser mantida na geladeira em frasco âmbar para conservar a mesma estável, nestas condições a estabilidade é mantida durante um mês.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Resultados da primeira corrida

Para manter as melhores condições para o desenvolvimento da microbiota de interesse monitorou-se o pH e a temperatura, por meio do uso de um termo-higrômetro, das soluções percoladas nas colunas. Os resultados obtidos na primeira corrida encontram-se na Tabela 5, durante esta corrida o pH foi monitorado com o uso de fitas pH-Fix da MACHEREY-NAGEL.

Tabela 5. Dados de pH e temperatura referentes à primeira corrida

<b>Dia</b>	<b>pH PET</b>	<b>pH PU</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>0</b>	7	7	-
1	6	6	34,5
2	6	5	34,5
3	6	5	34,5
4	6	5	34,5
<b>7</b>	6	6	-
8	4,5	4,5	34,5
9	4	4,5	33,6
10	7,5	7	34,5
11	7,5	7,5	35,8
<b>14</b>	8	8	-
15	6	5,5	34,5
16	6	7,5	34,5
17	6	6	35,1
18	6	6	34,5

O pH ótimo para a *Thiobacillus denitrificans* é entre 6,8 e 7,4 (KELLY et al. apud SOLCIA, 2011), por este motivo o pH foi monitorado durante todo o tempo em que as colunas estavam em funcionamento e a correção do mesmo foi realizada quando necessário. Durante o crescimento anaeróbico da bactéria, a mesma realiza a liberação de íons  $H^+$  para o meio, o esperado durante este crescimento é o decaimento no valor de pH, este é o segundo motivo pelo qual é necessário o controle do pH do meio.

O dia zero refere-se ao dia da inoculação, no qual cada coluna foi preenchida com 120 mL de meio de cultura, com uma concentração de  $5,0 \text{ g L}^{-1}$  de tiosulfato de sódio e  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  de nitrato de potássio, e 120 mL de consorcio de microrganismos. A concentração inicial dos líquidos percolados no ciclo foi de  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  de tiosulfato de sódio e  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de nitrato de potássio.

Os dias 7 e 14 referem-se a renovação dos nutrientes para a microbiota e início de um novo ciclo, para isto foi inserido em cada coluna 120 mL de meio de cultura fresco e 120 ml do percolado proveniente da corrida anterior, obtendo, então, a mesma concentração inicial nos três ciclos.

As análises da concentração de tiosulfato foram realizadas por iodometria, os resultados obtidos para a primeira corrida são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados da análise de tiosulfato referentes à primeira corrida

<b>Dia</b>	<b>Concentração de tiosulfato PET [g L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Concentração de tiosulfato PU [g L<sup>-1</sup>]</b>
<b>0</b>	1,71	1,71
1	0,36	0,36
2	0,28	0,28
3	0,48	0,36
4	0,28	0,28
<b>7</b>	1,43	1,43
8	0,48	0,59
9	0,28	0,42
10	0,22	0,31
11	0,22	0,17
<b>14</b>	1,43	1,54
15	0,48	0,48
16	0,28	0,28
17	0,28	0,28
18	0,22	0,17

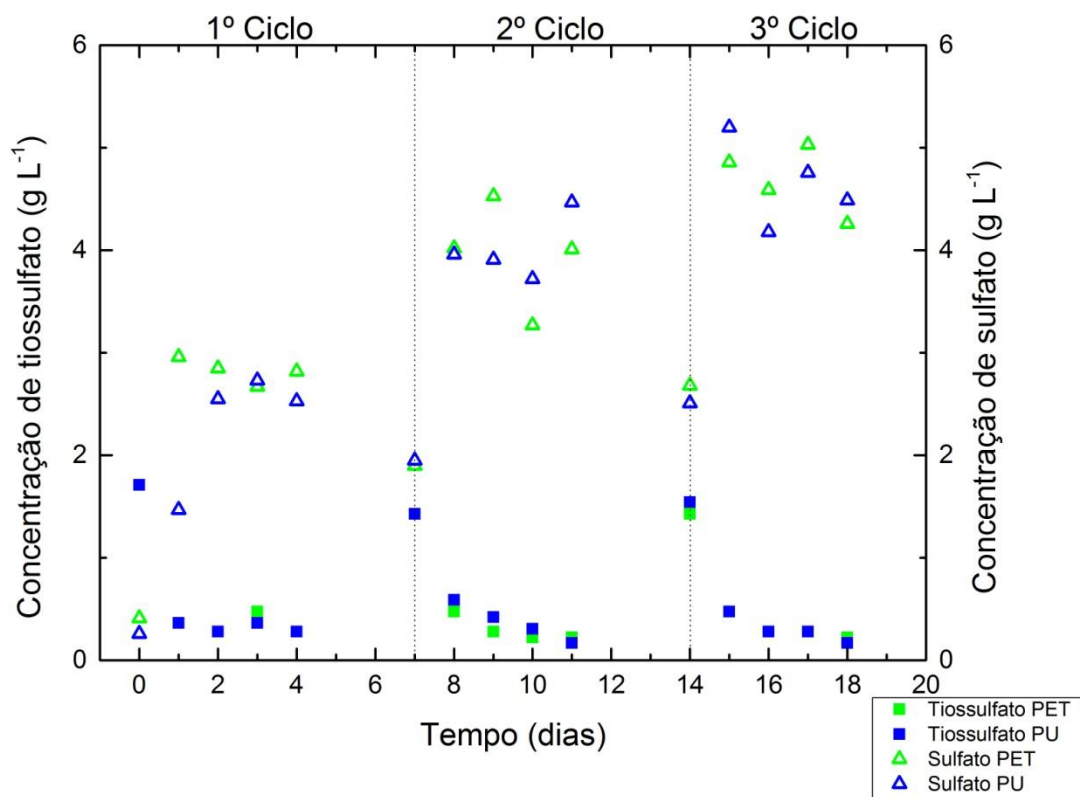
Utilizando a curva padrão de sulfato obteve-se os dados referentes a análise de sulfato por turbidimetria durante a primeira corrida. Os dados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Dados da análise de sulfato referentes à primeira corrida

<b>Dia</b>	<b>Concentração de sulfato PET (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de sulfato PU (g L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,406	0,256
1	2,959	1,466
2	2,852	2,552
3	2,666	2,731
4	2,816	2,531
<b>7</b>	1,902	1,945
8	4,016	3,959
9	4,531	3,909
10	3,266	3,724
11	4,009	4,474
<b>14</b>	2,681	2,509
15	4,859	5,195
16	4,590	4,176
17	5,033	4,761
18	4,261	4,490

A partir dos dados de determinação das concentrações de tiosulfato e sulfato construiu-se um gráfico(Figura 6) que relaciona ambas as concentrações com o tempo de operação das colunas.

Figura 6. Variação da concentração de tiosulfato e da concentração de sulfato em função do tempo de operação dos reatores referente à primeira corrida



É possível verificar que durante cada ciclo houve a conversão de tiosulfato a sulfato, como esperado em ambos os reatores e que há acúmulo de sulfato no líquido percolado. Isto ocorre devido a renovação dos nutrientes ser composta em 50% pelo percolado proveniente do ciclo anterior, este contendo o sulfato da conversão realizada no ciclo antecedente. No primeiro ciclo a concentração final de sulfato é superior a concentração de tiosulfato inicial, esta diferença pode ser proveniente de íons sulfatos advindos do sulfato de magnésio presente na composição do meio de cultura.

Até o momento ambos os meios suportes tiveram comportamentos semelhantes no consumo de tiosulfato, mostrando que o PET é um meio suporte de grande potencial para aplicação em biofiltros percoladores.

Com base na curva padrão, têm-se os dados da análise de nitrato por espectrofotometria no ultravioleta, durante a primeira corrida, que são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados da análise de nitrato referentes à primeira corrida

<b>Dia</b>	<b>Concentração de nitrato PET (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de nitrato PU (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	1118,492	1118,492
1	439,856	820,467
2	451,526	379,713
3	460,503	586,176
4	541,293	627,469
<b>7</b>	1143,627	1168,761
8	644,524	885,099
9	663,375	851,885
10	641,831	900,359
11	593,357	841,113
<b>14</b>	1100,539	1229,803
15	730,700	831,239
16	763,914	815,978
17	762,118	812,388
18	780,072	824,955

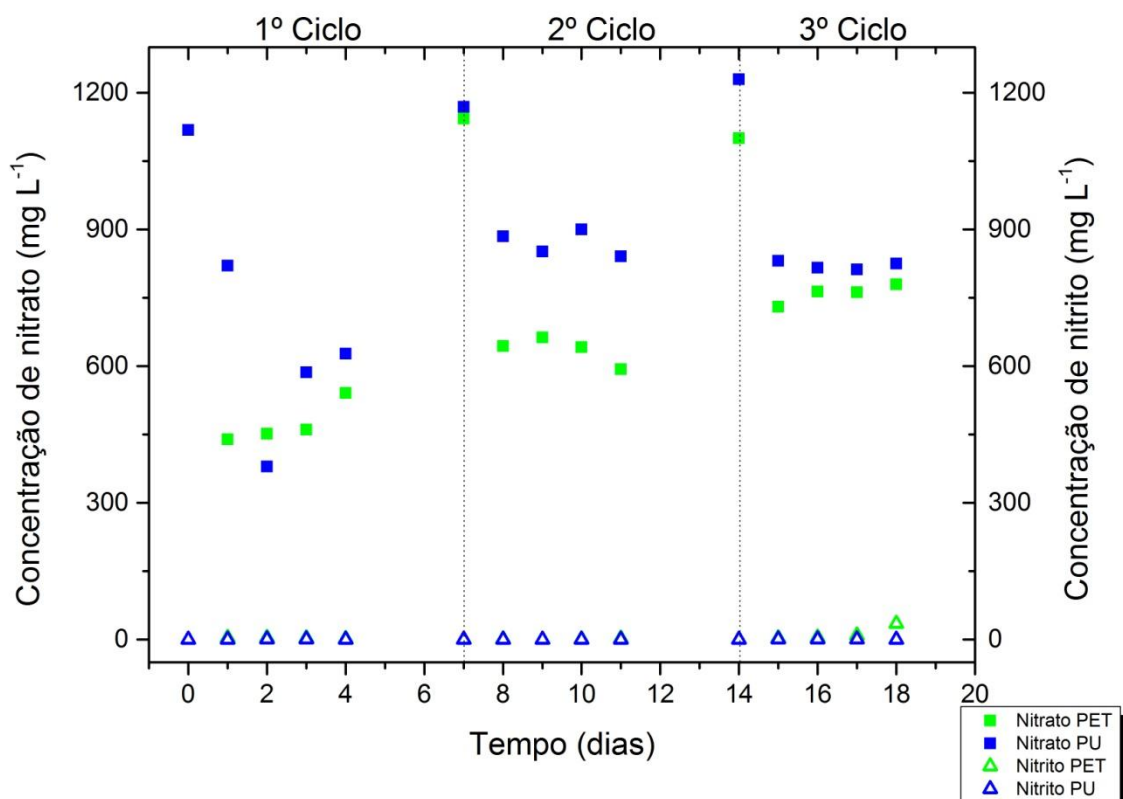
Fundamentando-se na curva padrão foram obtidos os resultados das análises de nitrito por espectrofotometria com dicloidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina para a primeira corrida(Tabela 9).

Tabela 9. Dados da análise de nitrito referentes à primeira corrida

<b>Dia</b>	<b>Concentração de nitrito PET (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de nitrito PU (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,486	0,486
1	3,696	3,449
2	4,307	8,917
3	3,014	9,164
4	1,932	1,391
<b>7</b>	0,255	0,119
8	0,721	6,753
9	0,533	1,438
10	1,074	2,355
11	2,428	4,663
<b>14</b>	0,425	0,686
15	3,484	11,857
16	4,369	7,271
17	9,082	7,130
18	34,842	53,187

A variação da concentração de nitrato e nitrito em função do tempo de operação dos reatores referente à primeira corrida é mostrada a seguir(Figura 7).

Figura 7. Variação da concentração de nitrato e da concentração de nitrito em função do tempo de operação dos reatores referente à primeira corrida



O consumo de nitrato na primeira corrida foi maior no reator preenchido com PET do que no reator preenchido com PU (Figura 7), resultado que reafirma o potencial de aplicabilidade do PET como meio suporte para biodessulfurização observada nos resultados da conversão de tiosulfato a sulfato.

Porém nos dois reatores verificou-se o acúmulo de nitrato e o não consumo total deste, bem como a baixa conversão a nitrito, evidenciada pela baixa concentração que se mantém quase constante pelos três ciclos. Tais resultados podem ser provindos da composição da microbiota, que não é uma cultura pura, mas um consórcio complexo de microrganismos, que promoveram a redução do nitrato a nitrogênio, que não foi quantificado neste estudo, ou devido a adaptação da microbiota.

## 5.2. Resultados da segunda corrida

Para a renovação dos nutrientes da segunda corrida, nos dias 21, 28 e 35 as concentrações do tiosulfato de sódio e do nitrato de potássio foram dobradas em relação a primeira, os três ciclos foram iniciados com 120 mL de meio de cultura

fresco e 120 mL do líquido percolado proveniente do ciclo que o antecedeu, a concentração inicial de cada ciclo foi de 5,0 g L<sup>-1</sup> de tiosulfato de sódio e 2,0 g L<sup>-1</sup> de nitrato de potássio.

Os valores de pHs e temperaturas medidas durante a segunda corrida encontram-se na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10. Dados de pH e temperatura referentes à segunda corrida

<b>Dia</b>	<b>pH PET</b>	<b>pH PU</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>21</b>	7,45	6,78	-
22	6,13	5,22	35,1
23	4,77	4,42	34,5
24	4,27	4,57	34,5
25	3,86	4,85	34,5
<b>28</b>	6,6	6,7	-
29	6,7	6,91	38,3
30	6,6	7,1	38,3
31	4,85	6,8	38,3
32	3,25	6,06	39,5
33	3,17	5,23	41,8
34	3,03	5,02	35,4
<b>35</b>	6,6	6,1	-
36	3,41	6,19	36,5
37	2,62	8,05	36,5
38	2,5	6,1	36,5
39	2,55	7,16	36,5
40	6,51	4,81	36,5

A variação de pH verificada na segunda corrida foi maior do que a da primeira, decorrente de uma maior produção de íons H<sup>+</sup> pela microbiota.

As análises de tiosulfato foram realizadas e os dados obtidos com o incremento da concentração na segunda corrida são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Dados da análise de tiosulfato referentes à segunda corrida

<b>Dia</b>	<b>Concentração de tiosulfato PET [g L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Concentração de tiosulfato PU [g L<sup>-1</sup>]</b>
21	3,17	3,17
22	0,53	0,06
23	0,11	0,06
24	0,06	0,03
25	0,03	0,03
28	3,17	3,06
29	2,75	2,83
30	2,63	1,32
31	1,37	0,39
32	0,11	0,06
33	0,06	0,06
34	0,03	0,03
35	2,80	2,47
36	0,98	1,63
37	0,11	0,76
38	0,06	0,39
39	0,06	0,11
40	0,03	0,03

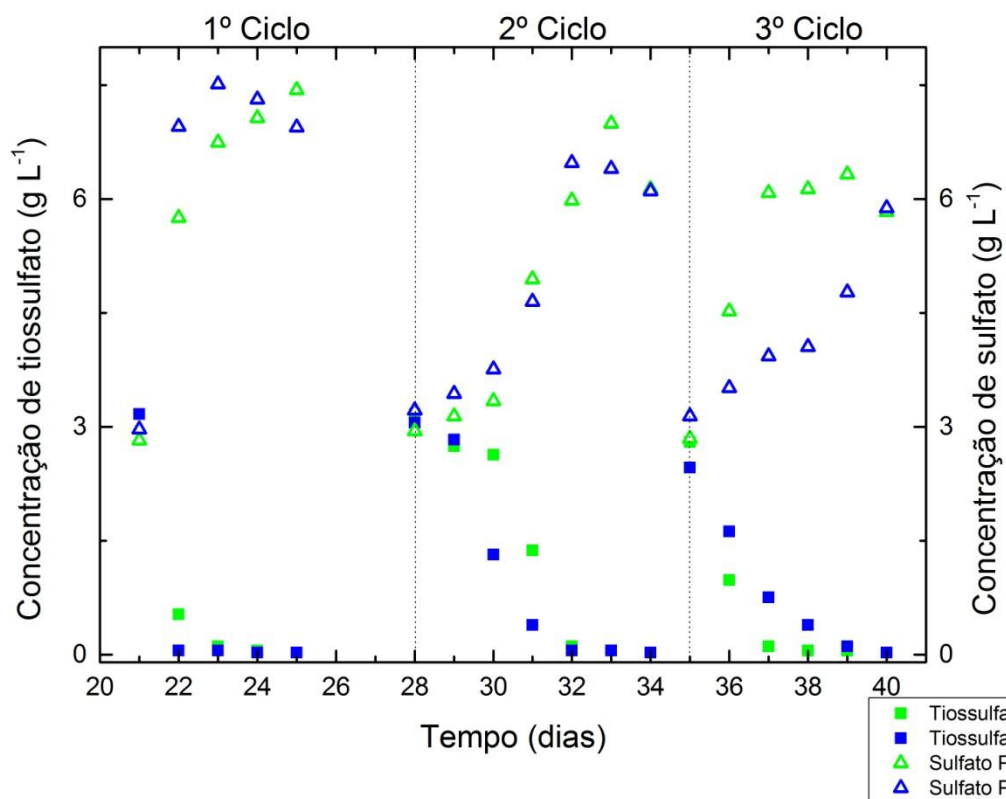
Utilizando a nova curva padrão obtida determinou-se as concentrações de sulfato durante a segunda corrida, os resultados encontram-se na Tabela 12 a seguir.

Tabela 12. Dados da análise de sulfato referentes à segunda corrida

<b>Dia</b>	<b>Concentração de sulfato PET (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de sulfato PU (g L<sup>-1</sup>)</b>
<b>21</b>	2,822	2,970
22	5,757	6,954
23	6,748	7,514
24	7,069	7,316
25	7,440	6,946
<b>28</b>	2,946	3,217
29	3,143	3,440
30	3,341	3,760
31	4,946	4,649
32	5,983	6,477
33	6,995	6,402
34	6,131	6,106
<b>35</b>	2,847	3,143
36	4,526	3,514
37	6,081	3,933
38	6,131	4,057
39	6,328	4,773
40	5,835	5,884

A relação entre o consumo de tiosulfato e a produção de tiosulfato durante a segunda corrida é mostrada na Figura 8.

Figura 8. Variação da concentração de tiosulfato e da concentração de sulfato em função do tempo de operação dos reatores referente à segunda corrida



O comportamento dos reatores se mantiveram semelhantes, como observado na primeira corrida, havendo todo o consumo de tiosulfato e algumas variações maiores entre o comportamento dos dois reatores quanto a produção de sulfato.

As concentrações de nitrato durante a segunda corrida são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13. Dados da análise de nitrato referentes à segunda corrida

<b>Dia</b>	<b>Concentração de nitrato PET (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de nitrato PU (mg L<sup>-1</sup>)</b>
21	3210,614	3248,425
22	2170,481	1834,826
23	2067,662	1865,340
24	1952,902	1942,289
25	2047,098	1834,826
28	2722,388	2780,763
29	2662,023	2762,189
30	2876,285	2715,091
31	2579,768	2614,262
32	2845,108	2421,227
33	2926,036	2319,735
34	2831,841	2313,101
35		3115,755
36	2885,572	3196,683
37	2524,046	2999,005
38	2467,662	2825,871
39	2607,629	2729,022
40	2472,305	2581,095

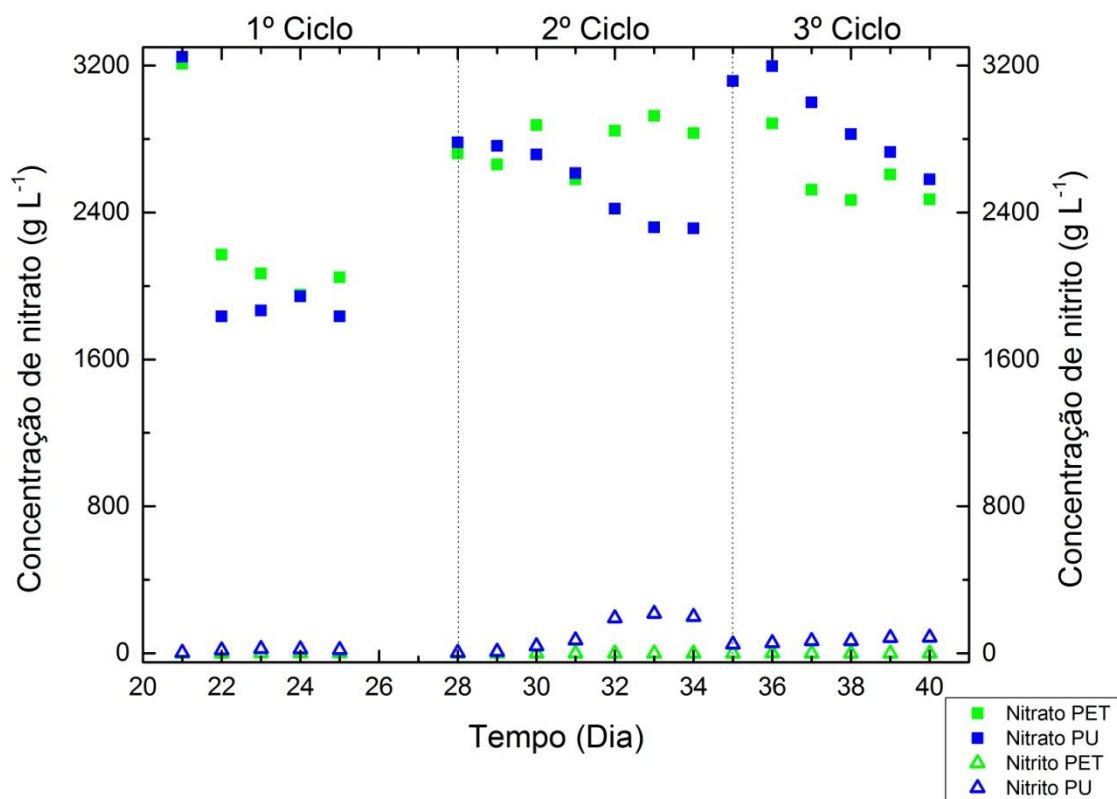
Na Tabela 14 vê-se os dados das concentrações de nitritos determinadas durante a segunda corrida.

Tabela 14. Dados da análise de nitrito referentes à segunda corrida

<b>Dia</b>	<b>Concentração de nitrito PET (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de nitrito PU (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>21</b>	0,152	2,910
22	-0,055	15,763
23	1,325	24,372
24	1,731	21,462
25	1,304	19,037
<b>28</b>	0,030	3,031
29	0,006	8,609
30	-0,024	38,923
31	-0,073	71,177
32	-0,076	190,615
33	-0,073	214,623
34	-0,073	197,890
<b>35</b>	0,149	47,532
36	0,555	56,627
37	-0,076	67,176
38	-0,082	66,812
39	-0,094	84,273
40	0,221	86,456

As concentrações de nitrato e nitrito referentes a segunda corrida são relacionadas no gráfico mostrado a seguir pela Figura 9.

Figura 9. Variação da concentração de nitrato e da concentração de nitrito em função do tempo de operação dos reatores referente à segunda corrida



Podemos verificar que, como na primeira corrida, a concentração de nitrito se manteve quase constante quando compara a de nitrato, tendo apenas pequenas variações.

No primeiro e segundo ciclo, o consumo de nitrato no reator contendo Poliuretano(PU) foi maior. Entretanto, no terceiro ciclo o PET apresentou um consumo superior ao visto no PU. Há acúmulo de nitrato no líquido percolado, evidenciado pela concentração inicial de cada ciclo ser crescente e pelo não esgotamento deste substrato no meio, que deveria ser completamente consumido.

### 5.3. Análise do desempenho dos meios suportes

Ambos os reatores possuíam um volume útil de  $3,17 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ , este refere-se ao volume ocupado pelos meios suportes no interior do reator. O consumo de tiosulfato pelos reatores foram calculados considerando o consumo nas primeiras 24 horas de cada ciclo e o volume útil de cada reator, os resultados são mostrados na

Tabela 15.

Tabela 15. Consumo de tiosulfato pelos reatores

Corrida	1ª Corrida			2ª Corrida		
	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Consumo de Tiosulfato PET ( $\text{g}[\text{S}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ )	1,21	0,86	0,86	2,38	0,38	1,64
Consumo de Tiosulfato PU ( $\text{g}[\text{S}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ )	1,21	0,76	0,96	2,81	0,20	0,76

Pode-se verificar que o PET obteve um consumo de substrato superior ou igual ao do poliuretano em 5 dos 6 ciclos monitorados. O consumo médio do PET e do poliuretano na primeira corrida foi de  $0,98 \text{ g}[\text{S}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ , na segunda corrida o consumo médio do PET foi de  $1,47 \text{ g}[\text{S}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  e do poliuretano foi de  $1,26 \text{ g}[\text{S}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ . O consumo médio do PET durante todo o monitoramento foi de  $1,22 \text{ g}[\text{S}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  e do poliuretano foi de  $1,12 \text{ g}[\text{S}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

Os fatores de conversão de tiosulfato a sulfato foram calculado a partir do consumo total de tiosulfato e produção de sulfato durante cada ciclo, as porcentagem de conversões obtidas encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16. Fatores de conversão de tiosulfato a sulfato pelos reatores

Corrida	1ª Corrida			2ª Corrida		
	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Fator de conversão de Tiosulfato a Sulfato PET (%)	98,40	86,02	96,80	85,83	55,54	62,83
Fator de conversão de Tiosulfato a Sulfato PU (%)	92,86	116,99	84,16	73,90	55,69	65,59

A conversão de tiosulfato a sulfato obteve resultados maiores que 80% em 5 dos 6 ciclos analisados, para ambos os meio suportes, o que indica que uma microbiota oxidante de sulfeto foi obtida nos reatores. O fator médio de conversão para a primeira corrida do PET foi de 93,74% e do poliuretano foi de 98,07%, na segunda corrida os fatores foram inferiores, sendo que o do PET foi de 68,07% e o

do poliuretano foi de 65,06%. O fator de conversão médio do PET para todo o monitoramento foi de 80,90 % e do poliuretano foi de 81,53 %.

O fator de conversão de nitrato a nitrito foi determinado analogamente ao fator de conversão de tiosulfato a sulfato apresentado anteriormente. Os fatores encontrados para os ciclos são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Fator de conversão de nitrato a nitrito pelos reatores

Corrida	1ª Corrida			2ª Corrida		
Ciclo	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Fator de conversão de Nitrato a Nitrito PET (%)	0,251	0,395	10,740	0,099	0,094	0,017
Fator de conversão de Nitrato a Nitrito PU (%)	0,397	0,894	11,458	0,110	0,030	0,018

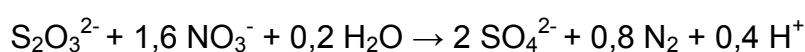
Em 5 ciclos dos 6 acompanhados a conversão de nitrato a nitrito foi inferior a 1% para ambos os meio suportes. Esta baixa taxa de conversão pode ser proveniente da conversão de nitrato a nitrogênio pela microbiota, que não pode ser determinada pelo não monitoramento de nitrogênio gerado. O fator médio de conversão do PET para a primeira corrida foi de 3,795% e do poliuretano foi de 4,250%, já na segunda corrida o PET obteve uma média de 0,702% e o poliuretano de 0,0526%. O fator de conversão médio de nitrato a nitrito para o PET durante todo o monitoramento foi de 1,933 % e do poliuretano foi de 2,151%.

Na Tabela 18 é mostrado a relação do consumo de tiosulfato e do consumo de nitrato durante as corridas realizadas para os reatores

Tabela 18. Relação do tiosulfato e nitrato consumidos pelos reatores

Corrida	1ª Corrida			2ª Corrida		
Ciclo	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Relação Tiosulfato-Nitrato PET (mol/mol)	1,37	1,21	1,64	1,49	15,86	3,71
Relação Tiosulfato-Nitrato PU (mol/mol)	1,61	2,13	1,88	1,23	3,58	2,52

A relação média para a primeira corrida do PET foi de 1,41 mol mol<sup>-1</sup> e do poliuretano foi de 1,87 mol mol<sup>-1</sup>, na segunda corrida a média do PET foi de 7,02 mol mol<sup>-1</sup> e do poliuretano foi de 2,44 mol mol<sup>-1</sup>. A relação média de tiosulfato/nitrato das duas corridas para o PET foi de 4,22 mol mol<sup>-1</sup> e para o poliuretano foi de 2,16 mol mol<sup>-1</sup>. A relação tiosulfato/nitrato média esperada era de 2,07 em relação as duas corridas, o que indica que houve maior consumo de tiosulfato em relação ao consumo de nitrato do que o esperado. Porém este consumo condiz com o esperado numa reação de consumo de tiosulfato e conversão de nitrato a nitrogênio, como mostrada a baixo.



## 6. CONCLUSÃO

As análises de tiosulfato comprovaram a redução de sua quantidade em ambos os materiais suportes. O PET obteve na maior parte dos ciclos uma velocidade de consumo pouco maior em relação a do poliuretano, mostrando o potencial de aplicação para remoção de tiosulfato pela microbiota formada no mesmo.

Os níveis de sulfato aumentaram em todos os ciclos, com algumas variações ao longo destes, obtendo uma conversão superior a 50% por todo o período avaliado, comprovando a formação de uma microbiota oxidante de enxofre.

O consumo de nitrato foi semelhante em ambos os materiais suportes, apresentando redução parcial de sua quantidade no líquido percolado e acumulando a cada ciclo, o que significa que a quantidade fornecida foi maior do que a necessária.

O nitrito se manteve em concentrações baixas quando em comparação com as concentrações de nitrato durante todo o monitoramento da atividade microbiana dos reatores. As baixas quantidades de nitrito determinadas pode ser consequência da conversão de nitrato a nitrogênio pelos microrganismos, entretanto, a produção nitrogênio não foi monitorada para comprovar a conversão.

Em síntese, o PET apresentou comportamento comparável ao da espuma de poro aberto de poliuretano durante todo o monitoramento, mostrando-se ser um meio suporte promissor e de baixo custo para biofiltros percoladores aplicados a biodessulfurização de biogás.

## **7. TRABALHOS FUTUROS**

Para a comprovação da aplicabilidade do PET como meio suporte para o processo de biodessulfurização do biogás com o uso de biofiltros percoladores têm-se como projetos para trabalhos futuros:

- Caracterização da microbiota formada nos biofilmes de cada reator;
- Análise de área superficial do material;
- Avaliar o potencial de biodessulfurização dos reatores pelo consumo de sulfeto por meio da passagem de corrente de  $H_2S$  pelas colunas;
- Aplicar o PET como meio suporte para a biodessulfurização do biogás em uma escala piloto.

## REFERÊNCIAS

- BASPINAR, A. et al. Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: Integration of sulphide and nitrogen removal. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 4, p. 916-922, Apr. 2011.
- BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Inventário Nacional de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa**. 2 ed. Brasília, DF, 2014
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Qualidade do Ar**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>>. Acesso em: 12 ago. 2016.
- CHEN, J. Removal of hydrogen sulfide in a biotrickling filter under extremely acidic conditions. **International Conference on Digital Manufacturing & Automation**. p.158-161. 2010.
- CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1989.
- DESHUSSES, M. A; COX, H. H. J. Biotrickling filters for air pollution control. In: BITTON, G. **The encyclopedia of environmental microbiology**. New York: Wiley. v. 2, p. 782-795. 2002.
- DWORKIN, M. et al. **The prokaryotes: a handbook on the biology of bacteria**. 5. ed. vol. 5. New York: Springer Science, 2006.
- ECYCLE. **O que é poluição do ar? Quais seus tipos e consequências?** Disponível em: <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/63/2949-poluicao-ar-atmosfera-perigos-problemas-o-que-e-historico-revolucao-industrial-big-smoke-classificacao-poluentes-co2-cfc-so2-no2-ozonio-fontes-naturais-antropogenicas-impactos-saude-meio-ambiente-dicas-para-reduzir.html>> . Acesso em: 12 ago. 2016.
- FISCHER, M. E. **Biogas purification: H<sub>2</sub>S removal using biofiltration**. 2010. 139 f. Thesis (Master of Applied Science in Chemical Engineering) - University of Waterloo, Waterloo. 2010.
- FORTUNY, M. et al. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 10-17, Mar. 2008.
- GUERRERO, R. B. S. **Biodessulfurização do biogás gerado no processo de digestão anaeróbia da estação de tratamento de efluentes da Cervejaria Heineken**. 2015. 94 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.
- LEIBNIZ-INSTITUT DSMZ-DEUTSCHE SAMMLUNG VON MIKROORGANISMEN UND ZELLKULTUREN GMBH. **DSMZ 113: *Thiobacillus denitrificans* medium**. Disponível em:

<[https://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ\\_Medium113.pdf](https://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium113.pdf)>. Acesso em 27 abr. 2016

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. **O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o meio ambiente**. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT, p. 612-618, 2005.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **Taxonomy browser**: *Thiobacillus denitrificans*. Disponível em: <[https://www.ncbi.nlm.nih.gov/Taxonomy/Browser/wwwtax.cgi?mode=Info&id=36861&lvl=3&p=mapview&p=has\\_linkout&p=blast\\_url&p=genome\\_blast&lin=f&keep=1&src\\_hmode=1&unlock](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/Taxonomy/Browser/wwwtax.cgi?mode=Info&id=36861&lvl=3&p=mapview&p=has_linkout&p=blast_url&p=genome_blast&lin=f&keep=1&src_hmode=1&unlock)>. Acesso em: 14 ago. 2016.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. **Safety and health topics**: Hydrogen Sulfide. Disponível em: <<https://www.osha.gov/SLTC/hydrogensulfide/hazards.html>>. Acesso em: 14 ago. 2016.

OLSON, K. R. **Manual de toxicologia clínica**. 6. ed. Porto Alegre: Amigh, 2014. 378. p.

PANTOJA FILHO, J. L. R. **Avaliação da utilização de diferentes materiais suporte na biofiltração de sulfeto de hidrogênio**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

PROBIOGÁS. **Guia prático do biogás**: geração e utilização. 5. ed. [s.l.]. 2010.

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

SILVA, M.B. **Influência do tipo de meio suporte no desempenho de biofiltros aplicados à remoção de H<sub>2</sub>S do ar atmosférico em sistemas de esgoto sanitário**. 2008. 156 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

SYED, M. et al. Removal of hydrogen sulphide from gas streams using biological processes: a review. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 48, p. 2/1-2/14, 2006.

SZARBLEWSKI, M. S.; SCHNEIDER, R. C. S.; MACHADO, E. L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, n. 1, p. 62-74, 2012.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Vigilantes da Energia. **Biogás e Gás Natural**. Guaratinguetá. Disponível em: <[http://www.feg.unesp.br/emas/vigilantes/Fontes\\_de\\_Energia/biogas.htm](http://www.feg.unesp.br/emas/vigilantes/Fontes_de_Energia/biogas.htm)>. Acesso em: 12 ago. 2016.

WELLAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849U - U860, 2010.

WANG, Z.; GOVIND, R. BISHOP, D. F. **Review of biofiltration – effect of support media on biofilter performance.** Proceedings, Annual Meeting - Air & Waste Management Association, v. 89, p. wp 87 a 05/1 - wp 87 a 5/16, 1996.

**APÊNDICE A - Curvas padrão**

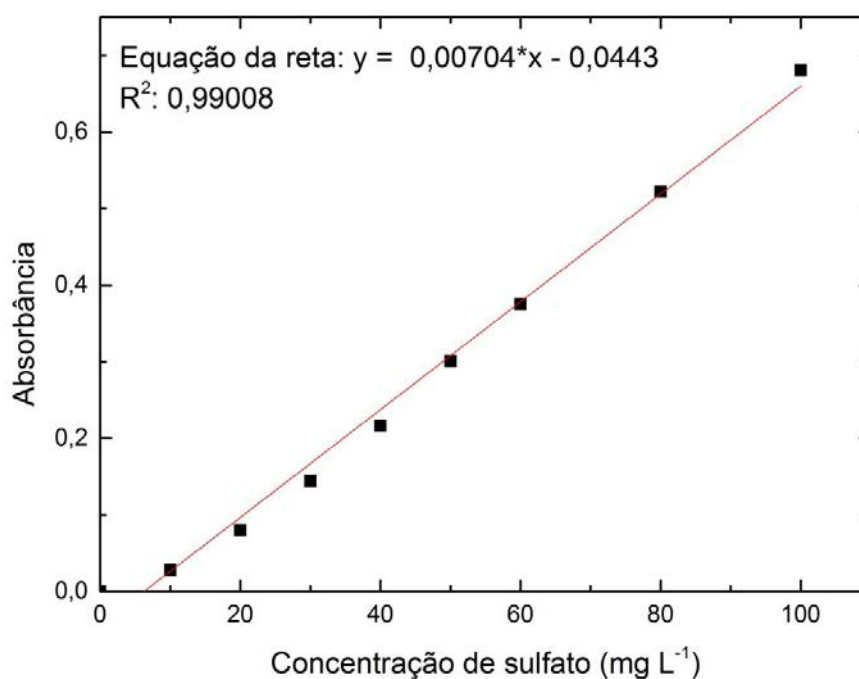
Os dados obtidos para a curva padrão de sulfato utilizada na primeira corrida estão contidos na Tabela 19.

Tabela 19. Dados obtidos para a curva padrão de sulfato referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki

<b>Concentração de sulfato (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Absorbância</b>
0	0,000
10	0,028
20	0,080
30	0,144
40	0,216
50	0,301
60	0,375
80	0,522
100	0,681

Com os dados presentes na Tabela 19 foi possível construir a curva padrão utilizada nas análises de sulfato durante a primeira corrida. Tal curva é apresentada na Figura 10.

Figura 10. Curva padrão de sulfato referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki



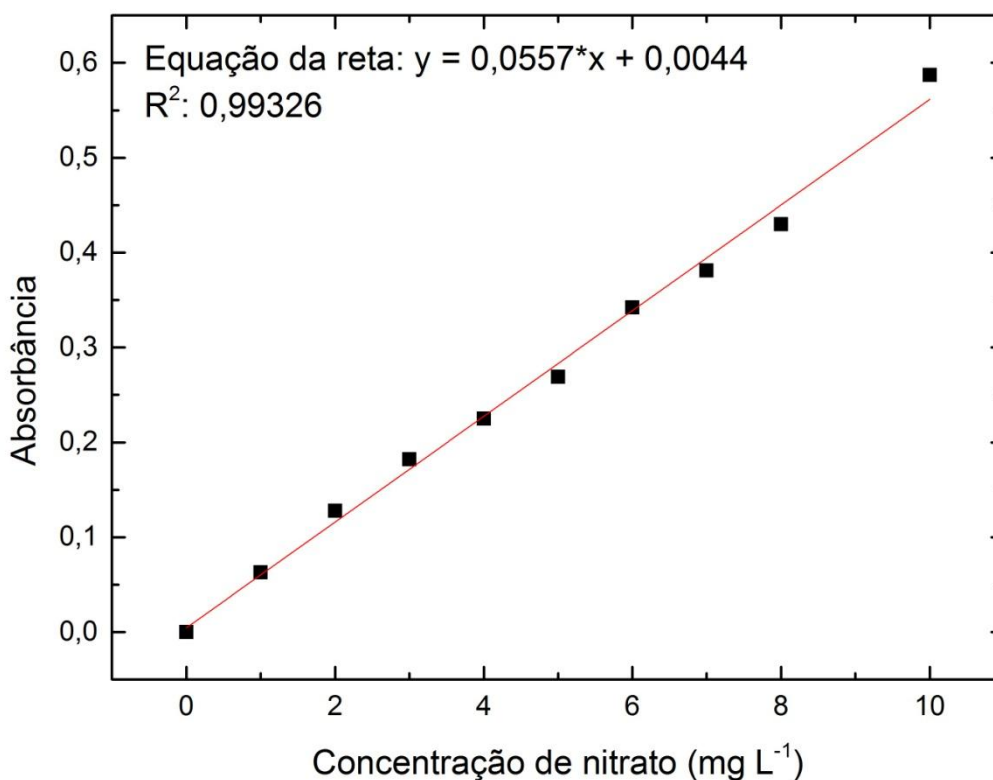
Para a determinação da concentração de nitrato durante a primeira corrida, têm-se os dados apresentados na Tabela 20, referente à curva padrão.

Tabela 20. Dados obtidos para a curva padrão de nitrato referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki

Concentração de nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbância
0	0,000
1	0,063
2	0,128
3	0,182
4	0,225
5	0,269
6	0,342
7	0,381
8	0,430
10	0,587

Com estes dados foi possível plotar a curva padrão de nitrato como mostrada na Figura 11 .

Figura 11. Curva padrão de nitrato referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki

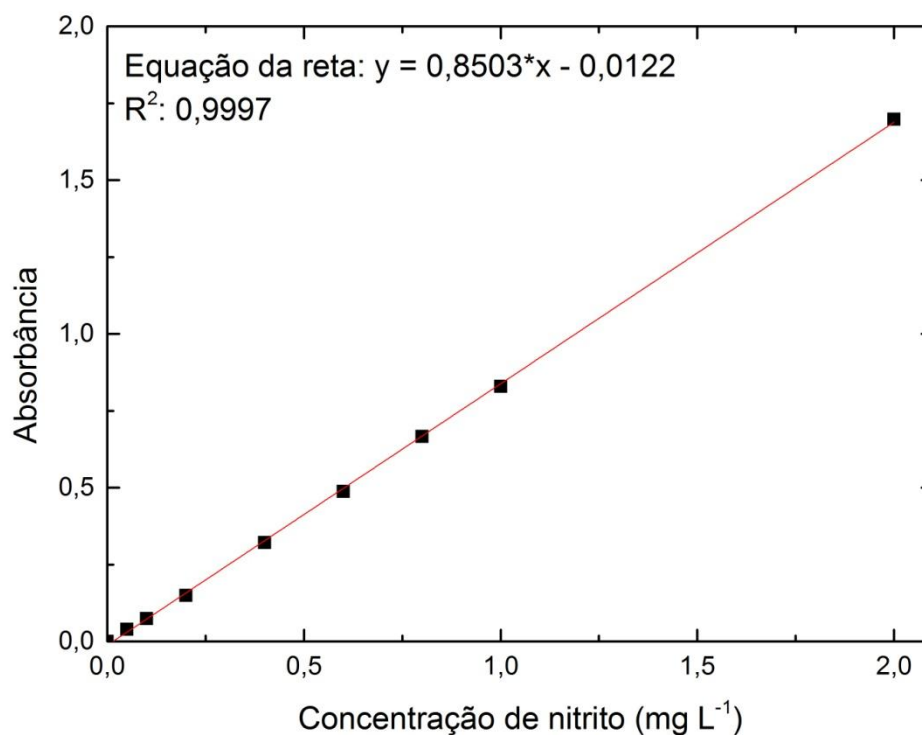


A curva padrão de nitrito utilizada na primeira corrida, Figura 12, foi plotada a partir dos dados contidos na Tabela 21.

Tabela 21. Dados obtidos para a curva padrão de nitrito referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki

Concentração de nitrito (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbância
0	0,000
0,05	0,040
0,1	0,075
0,2	0,150
0,4	0,322
0,6	0,488
0,8	0,667
1	0,829
2	1,698

Figura 12. Curva padrão de nitrito referente ao espectrofotômetro modelo UV/VIS da Kasuaki



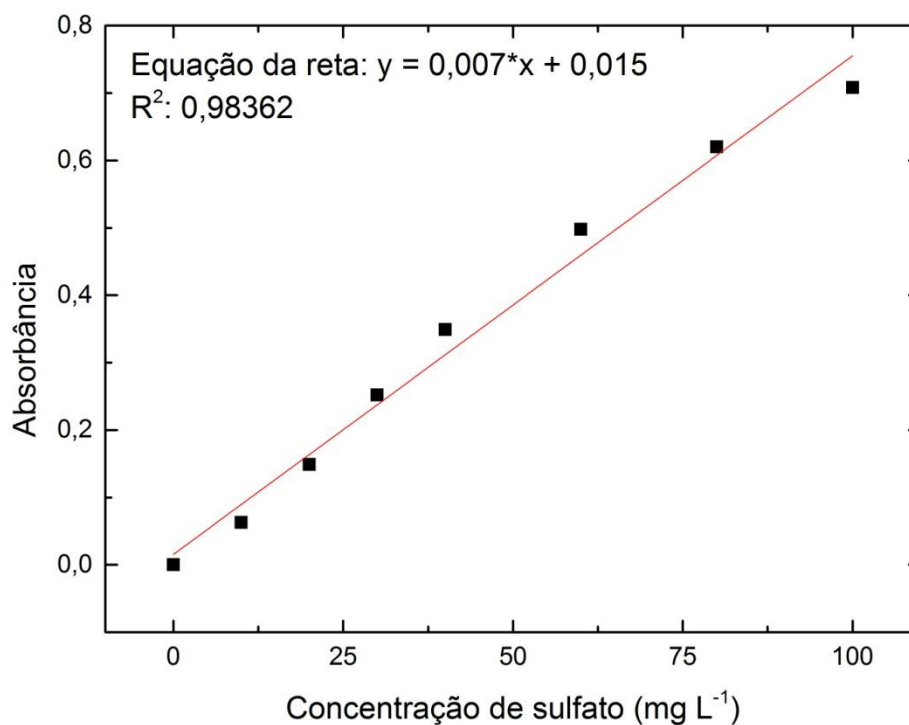
Devido a um problema com o equipamento utilizado durante a primeira corrida, as análises de sulfato, nitrato e nitrito da segunda corrida foram realizadas

em novos equipamentos. O monitoramento de sulfato e nitrito foram realizados no espectrofotômetro modelo 600S da FEMTO, que não realiza leitura de absorbância na radiação UV necessária para o monitoramento de nitrato, portanto esta foi realizada em um espectrofotômetro Beckman Coulter DU-640. A curva padrão de sulfato, Figura 13, utilizada na segunda corrida foi plotada a partir dos dados da Tabela 22.

Tabela 22. Dados obtidos para a curva padrão de sulfato referente ao espectrofotômetro modelo 600S da FEMTO

Concentração de sulfato (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbância
0	0,000
10	0,063
20	0,149
30	0,252
40	0,349
60	0,498
80	0,620
100	0,708

Figura 13. Curva padrão de sulfato referente ao espectrofotômetro modelo 600S da FEMTO

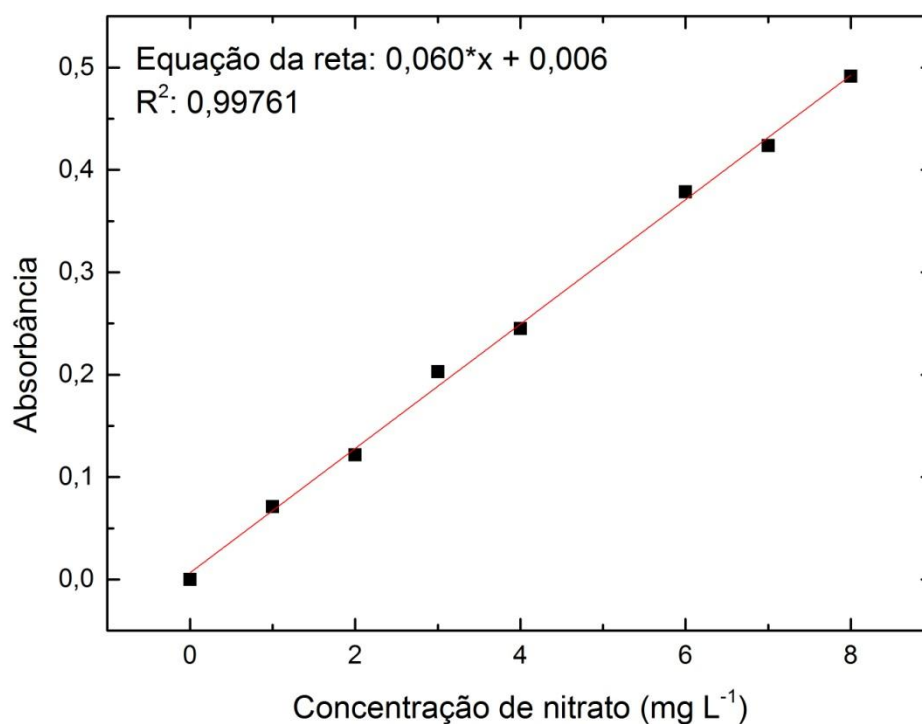


Para a determinação da concentração de nitrito foi utilizada a curva padrão contida na Figura 14 construída a partir dos dados da Tabela 23 abaixo.

Tabela 23. Dados obtidos para a curva padrão de nitrato referente ao espectrofotômetro modelo DU-640 da Beckman Coulter

Concentração de nitrato ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Absorbância
0	0,0000
1	0,0711
2	0,1215
3	0,2030
4	0,2451
6	0,3785
7	0,4236
8	0,4914

Figura 14. Curva padrão de nitrato referente ao espectrofotômetro modelo DU-640 da Beckman Coulter



Para a plotagem da curva padrão utilizada na determinação da concentração de nitrito durante a segunda corrida foram utilizados os dados apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Dados obtidos para a curva padrão de nitrito referente ao espectrofotômetro modelo 600S da FEMTO

Concentração de nitrito ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Absorbância
0	0,000
0,05	0,052
0,1	0,095
0,2	0,189
0,3	0,285
0,5	0,465
0,75	0,676
1	0,889
1,25	1,086
1,5	1,260
1,75	1,419

A curva padrão originada por estes dados é apresentada na Figura 15.

Figura 15. Curva padrão de nitrito referente ao espectrofotômetro modelo 600S da FEMTO

