RENATA DE BELLO SOLCIA

Remoção de H_2S de ar por *Thiobacillus denitrificans* utilizando biofiltro percolador

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

Orientadores: Profa. Dra. Denise Bevilaqua
Prof. Dr. Oswaldo Garcia Junior *(in memorian)*

Araraquara
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Solcia, Renata de Bello
S684r Remoção de H_2S de ar por *Thiobacillus denitrificans* utilizando biofiltro percolador / Renata de Bello Solcia. - Araraquara : [s.n], 2011
79 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Denise Bevilaqua e
Orientador: Oswaldo Garcia Junior (*in memorian*)

1. Química-ambiental. 2. Descontaminação de ar. 3. Biofiltração. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

FORMAÇÃO ACADÊMICA

I. BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

Curso de Bacharelado em Química Tecnológica concluído em 2008 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

I.1. ESTÁGIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Estágio de Iniciação Científica realizado no Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, do Instituto de Química, Araraquara – UNESP, sob a orientação do Prof. Dr. Oswaldo Garcia Junior e co-orientação da Dra. Denise Bevilaqua, no período de 06/06 a 08/08.

Título: Oxidação da covelita (CuS) por *Acidithiobacillus ferrooxidans* crescida em Fe^{2+} e S^0 na presença de cisteína.

I.2. ESTÁGIO SUPERVISIONADO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Estágio supervisionado realizado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, sob a orientação do Prof. Dr. Oswaldo Garcia Junior, Prof. Dr. Luís Gonzaga Santos Sobral, Dra. Denise Bevilaqua e Dra. Renata de Barros Lima, no período de 09/08 a 11/08.

Título: Cultivo de micro-organismos mesofílicos, termofílicos moderados e termofílicos extremos em sistema contínuo, para aplicação em biolixiviação de sulfetos minerais.

II. MESTRADO EM QUÍMICA

Curso de Mestrado em Química no Instituto de Química de Araraquara – UNESP, sob a orientação da prof. Dra. Denise Bevilaqua e do Prof. Dr. Oswaldo Garcia Junior *(in memorian)*, no período de 03/09 a 03/11.

Título: Remoção de H_2S de ar por *Thiobacillus denitrificans* utilizando biofiltro percolador.

II.1. ESTÁGIO NO EXTERIOR

Estágio realizado no grupo de Reatores biológicos e enzimáticos do Departamento de Engenharia Química e Tecnologia de Alimentos da Universidade de Cádiz (Espanha) sob a supervisão do prof. Dr. Domingo Cantero Moreno e do Dr. Martín Ramírez Muñoz, no período de 09/09 a 07/10, para desenvolvimento da parte experimental da dissertação de mestrado.

RENATA DE BELLO SOLCIA

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

Araraquara, 01 de fevereiro de 2011.

BANCA EXAMINADORA

Drª Denise Bevilaqua (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Luis Gonzaga Santos Sobral
Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro

Prof. Dr. Domingo Cantero Moreno
Universidade de Cádiz – UCA, Cádiz - Espanha

Dedico este trabalho à memória do professor Dr. Oswaldo Garcia Júnior que sempre me orientou com todo entusiasmo e dedicação e que sempre foi um exemplo de pessoa e profissional, a você minha eterna admiração e gratidão.

Dedico a professora Dra. Denise Bevilaqua por todo esforço, dedicação, apoio, amizade, carinho e perseverança, a você minha profunda gratidão, reconhecimento e admiração.

Dedico aos meus pais, Renato e Odette, aos meus irmãos, Roberta e João Paulo e ao meu namorado, Juan por todo apoio, amor, encorajamento e ensinamentos, a vocês meu eterno carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força pra seguir em frente nos momentos de angústia.

Ao meu orientador, professor Dr. Oswaldo Garcia Júnior *(in memorian)* pela confiança, apoio, dedicação e contribuição. Minha eterna gratidão e admiração a você que foi um exemplo de pessoa e profissional, que amava e se dedicava àquilo que fazia. À minha orientadora professora Dra. Denise Bevilaqua, pelo essencial apoio, confiança e amizade, meus eternos agradecimentos a você que mesmo passando por um momento tão difícil, jamais abandonou os alunos. E a todos do grupo de Biohidrometalurgia, Ana Paula, Maurício, Marcelo, Daniel, Wanessa, Gustavo, Robson e Waldenir por todo apoio, ajuda e amizade.

A toda minha família e principalmente aos meus pais, Renato e Odette, e aos meus irmãos, João Paulo e Roberta que sempre estiveram presentes, em todas as horas e não mediram esforços para que meus sonhos se realizassem. Ao meu namorado, Juan pelo companheirismo e amizade, pela compreensão, incentivo e paciência que teve diante da minha ausência

A todos os membros do Departamento de Engenharia Química, Tecnologia de Alimentos e Tecnologias do Meio Ambiente que me receberam com todo carinho e em especial a todos os membros do grupo de Reatores Biológicos e Enzimáticos. Meus sinceros agradecimentos e carinho ao professor Dr. Domingo Cantero Moreno e ao Dr. Martín Ramirez Muñoz, os quais foram essenciais para a realização deste trabalho, muito obrigado pela confiança e amizade. Ao Maikel, Ianeya, Josefina e Ociel que foram mais do que companheiros de laboratório, se tornaram amigos muito especiais. Ao José Manuel, Antonio, Gema, Juana, Cristina, Belen, Juanito, Nela, Beli e Kaoulta, por todo apoio, ajuda e carinho. À Rosa, Ceci, Kike, Maria Teresa e Hanita pela amizade e pelo carinho tão especial com que sempre me trataram. Aos orgânicos da Uca pelo carinho e momentos de descontração durante os almoços. A Raquel, minha companheira de casa e eterna amiga, pelo carinho e amizade. Muito obrigado a todos vocês que se tornaram uma segunda família pra mim.

Ao meu amigo Dóllar, pelo apoio, conselhos e amizade, mesmo longe sempre esteve presente. Aos meus amigos Boi, Ví, Carol e Jú pelo apoio e pela amizade tão valiosa.

Ao CNPq e à Rede Alfa BIOPROAM Tecnologias limpas para a sustentabilidade e proteção do meio ambiente, pelo apoio financeiro.

Meus eternos agradecimentos pelo apoio de todos vocês, sem vocês esse trabalho não teria se concretizado.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados ensaios para o estudo da viabilidade da conversão de lavadores químicos (tecnologia química muito utilizada para a remoção de H_2S) em biofiltros percoladores para a remoção de H_2S. Foi investigado o efeito inibitório da concentração de sulfato no meio de recirculação de nutrientes, o efeito do pH, da vazão de recirculação de nutrientes, da concentração de alimentação de H_2S na corrente gasosa e do tempo de residência na eficiência de remoção de H_2S em dois biofiltros percoladores, um recheado com espuma de poro aberto de poliuretano e o outro com anéis de Pall de polipropileno. Durante a etapa de imobilização dos micro-organismos foi observado, experimentalmente, que o anel de Pall de polipropileno não é um bom suporte para a imobilização de *Thiobacillus denitrificans* e, portanto, no caso da conversão de um lavador químico constituído por um leito de recheio de anéis de Pall em um biofiltro percolador, seria apropriada a substituição deste suporte por espuma de poro aberto de poliuretano, por exemplo, que demonstrou ser um bom suporte para a formação do biofilme. Durante o estudo do efeito do pH observou-se que o aumento de pH aumenta a porcentagem de remoção de H_2S, sendo que nas condições utilizadas, o intervalo de pH ótimo ficou entre 7,6 – 8,5. O efeito inibitório da concentração de sulfato foi observado a partir de 16,5 g L^{-1} no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano e de 13,0 g L^{-1} no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno. Os efeitos da vazão de recirculação de nutrientes e do tempo de residência do gás foram mais evidentes no biofitro de anéis de Pall comparado a espuma de poro aberto, devido, provavelmente, às características do suporte. No biofiltro de espuma de poro aberto, a diminuição do tempo de residência afetou a porcentagem de remoção somente em tempos inferiores a 9 s, enquanto que no biofiltro de anéis de Pall, a partir de 33 s. Quanto menor o tempo de residência, menor foi a porcentagem de remoção de H_2S. No biofiltro de espuma de poro aberto, em tempos de residência superiores a 9 s, a vazão de recirculação de nutrientes não afetou o desempenho, enquanto que no biofiltro de anéis de Pall, em tempos de residência inferiores a 33 s, quanto menor a vazão de recirculação de nutrientes, menor foi a porcentagem de remoção do contaminante. A carga de alimentação máxima de H_2S alcançada foi em torno de 22,0 g S^0 $m^{-3}h^{-1}$ em ambos os biofiltros percoladores, acima deste valor houve o acumulo de sulfetos totais no meio de recirculação. Uma vez ajustadas estas variáveis operacionais, a capacidade de remoção de H_2S se aproximou a 100 % em ambos os biofiltros percoladores.

Palavras-chave: Biofiltro percolador, H_2S, *Thiobacillus denitrificans*.

ABSTRACT

In this work experiments were carried out in order to study the viability of conversion of chemical scrubbers (current technology) to biotrickling filter for removing H_2S. Many parameters were investigated, such as, the inhibitory effect of sulfate concentration in the nutrient recirculation, the effect of the pH, the flow rate of recirculating nutrient, the inlet H_2S concentration and the gas stream residence time in the H_2S removal capacity in two biotrickling filter. One of them was packaged with open pore polyurethane foam and other with polypropylene Pall rings. During and after the immobilization stage it was observed, experimentally, that polypropylene Pall rings is not a good support for immobilizing *Thiobacillus denitrificans*. Thus, in the case of a chemical packaged scrubber conversion using such support in a biotrickling filter, it would be appropriate to replace it by open pore polyurethane foam, for instance, which demonstrated to be a better support to the biofilm to establish. It was shown that increasing the pH an increase in the H_2S removal was detected. In this experimental work conditions, the optimum pH range was from 7.6 to 8.5. The inhibitory effect of the sulfate concentration was observed from 16.5 g L^{-1} in the open pore polyurethane foam biofilter and 13.0 g L^{-1} in the polypropylene Pall rings biofilter. The effects of the flow rate of the recirculating nutrient and the gas residence time were more evident in the Pall ring biofilter when compared with the open pore foam, probably due to the support characteristics. In the open pore foam biofilter, decreasing the residence time the H_2S removal percentage was affected only for less than 9 s, whereas in the Pall rings biofilter, before 33 s. In both biofilters as lower the residence time, lower the H_2S removal percentage. In the open pore polyurethane foam biotrickling filter, in residence time higher than 9 s, the flow rate of the recirculating nutrient did not affect the biofilter performance, while in the Pall rings system, in residence time lower than 33 s, decreasing the flow rate of the recirculating nutrient, decreased the contaminant removal. The maximal H_2S feeding load was around 22.0 g S^0 m^{-3} h^{-1} in both biotrickling filter, above these value occurred the accumulation of total sulfides in the recycling nutrients stream. Once adjusted all these operating variables, the H_2S removal capacity approached to 100 % in both cases.

Keywords: Biotrickling filter, H_2S, *Thiobacillus denitrificans*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tecnologias para o tratamento de ar contaminado baseadas na vazão de gás e na concentração de contaminante a ser tratado (REVAH; MORGAN-SAGASTUME, 2005) 21

Figura 2. Processo com alcanolaminas (REVAH; MORGAN-SAGASTUME, 2005) 23

Figura 3. Processo Claus (SASSI; GUPTA, 2008) 24

Figura 4. Diagrama de um processo redox (GÓMEZ; CANTERO, 2007) 24

Figura 5. Esquema de um biofiltro (DESHUSSES, 2005) 26

Figura 6. Esquema de um biofiltro percolador (DESHUSSES, 2002) 27

Figura 7. Esquema de um biolavador (SINGH et al, 2005) 28

Figura 8. Processo Thiopaq® 29

Figura 9. Processo de remoção de H_2S por absorção em $Fe_2(SO_4)_3$ (GÓMEZ; CANTERO, 2007) 30

Figura 10. Câmara de Neubauer 35

Figura 11. Suportes: A) Cubos de espuma de poro aberto de poliuretano e B) Anéis de Pall de polipropileno 42

Figura 12. Esquema do sistema de geração de H_2S 43

Figura 13. Esquema experimental de remoção de H_2S 44

Figura 14. Fotografia do sistema experimental. (A) Sistema de geração de H_2S; (B) Biofiltro recheado com espuma de poro aberto de poliuretano; (C) Biofiltro recheado com anéis de Pall de polipropileno 45

Figura 15. Esquema de imobilização do *Thiobacillus denitrificans* 46

Figura 16. Fotografia do sistema de imobilização do *Thiobacillus denitrificans* sobre: (A) Espuma de poro aberto de poliuretano e (B) Anéis de Pall de polipropileno 47

Figura 17. Evolução da concentração de substrato na imobilização de *Thiobacillus denitrificans* nos biofiltros de A) espuma de poro aberto de poliuretano e B) anéis de Pall de polipropileno 52

Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de *Thiobacillus denitrificans* imobilizado em espuma de poro aberto de poliuretano, após 195 dias de ensaio 54

Figura 19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de *Thiobacillus denitrificans* imobilizado em anéis de Pall de polipropileno, após de 159 dias de ensaio 54

Figura 20. Evolução da A) concentração de sulfato (◆), nitrato (■), nitrito (●) e sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes (▲), e B) concentração de gás sulfídrico na entrada (△), na saída (○) e porcentagem de remoção de H_2S (■), no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano 56

Figura 21. Evolução da A) concentração de sulfato (◆), nitrato (■), nitrito (●) e sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes (▲), e B) concentração de gás sulfídrico na entrada (△), na saída (○) e porcentagem de remoção de H_2S (■), no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno 57

Figura 22. Porcentagem de remoção de H_2S (■), remoção biológica (Δ) e concentração de sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes (○), em diferentes valores de pH, no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano 59

Figura 23. Porcentagem de remoção de H_2S (■), remoção biológica (Δ) e concentração de sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes (●), em diferentes concentrações de SO_4^{2-}, no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano 60

Figura 24. Porcentagem de remoção de H_2S (■), remoção biológica (Δ) e concentração de sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes (●), em diferentes concentrações de sulfato, no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno 61

Figura 25. Porcentagem de remoção de H_2S em função da velocidade superficial do meio de recirculação de nutrientes, em diferentes tempos de residência: (■) 57 s, (●) 32 s, (▲) 16 s, (★) 9 s, no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano 62

Figura 26. Porcentagem de remoção de H_2S em função da velocidade superficial do meio de recirculação de nutrientes, em diferentes tempos de residência: (■) 59 s, (●) 33 s, (▲) 17 s, (★) 9 s, no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno 63

Figura 27. Porcentagem de remoção em função da altura do biofiltro, a distintas concentrações de H_2S: (■) 73 ppmv, (▲) 97 ppmv, (★) 132 ppmv e (▽) 157 ppmv, no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano 65

Figura 28. Porcentagem de remoção em função da altura, a distintas concentrações de H_2S: (■) 69 ppmv, (▲) 99 ppmv, (★) 134 ppmv e (▽) 164 ppmv, no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno 66

Figura 29. Capacidade de remoção de 100% (-) e real (■) em função da carga de saída do biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano 67

Figura 30. Capacidade de remoção de 100% (-) e real (■) em função da carga de saída do biofiltro de anéis de Pall de polipropileno 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tecnologias para o tratamento de resíduos gasosos (SINGH et al, 2005) 22

Tabela 2. Parâmetros operacionais típicos de um biofiltro percolador (DESHUSSES; GABRIEL, 2005) 33

Tabela 3. Características dos suportes de espuma de poro aberto de poliuretano e anéis de Pall de polipropileno 42

Tabela 4. Condições operacionais no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano 48

Tabela 5. Condições operacionais do biofiltro de anéis Pall de polipropileno 49

Tabela 6. Velocidades de consumo de substrato durante a imobilização 53

Tabela 7. Velocidades de consumo de substrato durante a imobilização 53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_0: concentração de H_2S na entrada (ppmv)

C_i: concentração de H_2S na altura "i" (ppmv)

C_S: concentração de H_2S na saída (ppmv)

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

$\overline{C}_i$: concentração de H_2S na altura "i" (g m^{-3})

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

C_L: concentração de sulfetos totais no meio de recirculação (g m^{-3})

EBRT: tempo de residência (s)

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

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

ppbv: partes por bilhão em volume (µL m^{-3})

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

Q: vazão do gás (m^3h^{-1})

R: porcentagem de remoção (%)

Rb: porcentagem de remoção biológica (%)

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

P: pressão (atm)

t: tempo (s)

T: temperatura (ºC)

V: volume recheado (m^3)

V_L: volume de líquido em recirculação (m^3)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19
2.1 Gás sulfídrico 19
2.1.1 Fontes de emissão 20
2.2 Tecnologias para o tratamento de gases 21
2.2.1 Tecnologias físico-químicas para o tratamento de H_2S 22
2.2.1.1 Processos com alcanolaminas 22
2.2.1.2 Processo Claus 23
2.2.1.3 Processo redox 24
2.2.1.4 Processos não regenerativos 25
2.2.2 Tecnologias biológicas para o tratamento de H_2S 25
2.2.2.1 Biofiltros 26
2.2.2.2 Biofiltros percoladores 26
2.2.2.3 Biolavadores 28
2.2.3 Processos combinados para o tratamento de H_2S 28
2.2.3.1 Processo Thiopaq® 28
2.2.3.2 Remoção de H_2S por absorção em $Fe_2(SO_4)_3$ 29
2.3 Micro-organismos 30
2.3.1 *Thiobacillus denitrificans* 31
2.4 Conversão de lavadores químicos em biofiltros percoladores 32
3 OBJETIVO 34
4 MATERIAIS E MÉTODOS 35
4.1 Métodos de análise 35
4.1.1 Determinação da concentração celular em suspensão 35
4.1.2 Determinação da concentração celular imobilizada 36
4.1.3 Determinação da concentração de tiossulfato 36
4.1.4 Determinação da concentração de sulfetos totais 36
4.1.5 Determinação da concentração de sulfato 37
4.1.6 Determinação da concentração de nitrato 37
4.1.7 Determinação da concentração de nitrito 38
4.1.8 Determinação da concentração de gás sulfídrico 39
4.1.9 Microscopia eletrônica de varredura 39
4.2 Micro-organismo 39
4.3 Meio de Cultivo 40

4.4 Crescimento da linhagem bacteriana 41
4.5 Características dos suportes 41
4.6 Sistema de geração da corrente de entrada de H_2S 42
4.7 Sistema experimental para remoção de H_2S 43
4.7.1 Equipamentos 45
4.8 Desenvolvimento e adaptação do biofilme 46
4.9 Estudo da influência das principais variáveis de operação sobre a eficácia do processo de remoção de H_2S 47
4.9.1 Estudo do efeito da concentração de sulfato 49
4.9.2 Estudo do efeito do pH 50
4.9.3 Estudo do efeito da vazão de recirculação de nutrientes e do tempo de residência 50
4.9.4 Estudo do efeito da concentração de H_2S e da eficiência do processo 50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
5.1 Desenvolvimento do biofilme 52
5.2 Adaptação do biofilme 55
5.3 Estudo do efeito do pH – Biofiltro de espuma de poro aberto 57
5.4 Estudo do efeito da concentração de sulfato 59
5.5 Estudo do efeito da vazão de recirculação de nutrientes e do tempo de residência 61
5.6 Estudo do efeito da concentração de H_2S e da eficiência do processo 64
5.7 Determinação da eficácia de remoção 66
6 CONCLUSÕES 69
REFERÊNCIAS 70
ANEXO 74
APÊNDICE 77

1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um dos maiores problemas ambientais devido a muitos processos industriais que geram uma variedade de contaminantes gasosos. Dentro deste contexto está a preocupação com efluentes gasosos que contém gás sulfídrico, um composto reduzido de enxofre, corrosivo, altamente tóxico, que possui um limite de detecção entre 0,5 – 2 ppbv (GABRIEL; DESHUSSES, 2003) e que contém um odor desagradável de ovo podre. Por essas razões o controle deste gás é importante tanto para a saúde e segurança pública, como para a proteção do meio ambiente.

O H_2S está presente naturalmente no petróleo, no gás natural, em mananciais de enxofre, em gases vulcânicos e em pântanos, mas pode ser gerado e emitido em diversas atividades industriais como no refino do petróleo, na produção de papel e celulose, no processamento de alimentos, no processamento de gás natural e no tratamento de águas residuais. É importante destacar a geração de H_2S em estações de tratamento de águas residuais, uma vez que neste caso, o gás sulfídrico é considerado o maior contribuinte na geração de odores (GABRIEL; DESHUSSES, 2003).

Normalmente, o controle de H_2S é realizado utilizando lavadores químicos que consistem em torres com recheios especiais, onde a corrente gasosa ascendente entra em contato com sais alcalinos, tais como hidróxido de sódio e carbonato de sódio, ou com agentes oxidantes, tais como hipoclorito, permanganato, etc. No entanto, esses métodos possuem algumas desvantagens consideráveis como o alto custo de operação, já que necessitam de reagentes químicos e energia (GABRIEL; DESHUSSES, 2003).

Neste contexto, o uso de micro-organismos capazes de oxidar H_2S e produzir enxofre elementar ou sulfato é considerado uma alternativa com potencial para o tratamento em larga escala desse gás (JANSSEN et al, 2001). As tecnologias biológicas possuem várias vantagens, pois não necessitam de catalisadores ou agentes oxidantes, produzem pouca lama biológica, possui baixo consumo energético, além de ser possível utilizar o enxofre recuperado como matéria-prima na produção de H_2SO_4 (GÓMEZ; CANTERO, 2007). Dentre as tecnologias biológicas está o biofiltro percolador que consiste em uma coluna recheada com um material sintético de elevada área superficial específica (como por exemplo, anel de plástico, anel de cerâmica porosa, espuma de poro aberto e rocha de lava), sobre o qual se desenvolve um biofilme, através do qual se passa ar contaminado, em fluxo paralelo ou cruzado, com uma fase móvel líquida. Essa fase líquida consiste em uma solução de nutrientes inorgânicos

essenciais para o crescimento e a manutenção dos micro-organismos no biofilme (LESON; WINER, 1991). Os contaminantes são absorvidos e se difundem através da fase líquida ficando a disposição do biofilme, que irá degradá-los.

Segundo Van Groenestijn e Kraakman (2005), mais de 7500 biofiltros foram construídos na Europa e o mercado está crescendo. Os sistemas de biofiltração estão presentes, em estações de compostagem, em estações de tratamento de águas residuais, em matadouros industriais, no processamento da madeira, no processamento de peixe, na indústria de tabaco, em plantas de obtenção de azeite vegetal, na manufatura de fungicidas, em lavanderias industriais, no processamento de resinas, na indústria têxtil, em plantas processadoras de cacau, em granjas e na indústria química em geral. No Brasil, empresas como a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) em Volta Redonda – RJ, a Petrobras em Cubatão – SP e em São Mateus do Sul – PR utilizam biofiltros para a remoção de H_2S e mercaptanas.

Como comentado anteriormente, normalmente o tratamento do gás sulfídrico é realizado utilizando lavadores químicos, que é uma tecnologia química de alto custo. Até recentemente, para que as tecnologias biológicas tivessem um bom desempenho, eram necessários tempos de residência do gás muito maiores do que os utilizados em lavadores químicos, portanto, não era possível o uso de tecnologias biológicas para o tratamento de grandes quantidades de gás. Seria significante o beneficio econômico, se uma determinada tecnologia química, como os lavadores químicos, pudesse ser convertida em uma tecnologia biológica, como os biofiltros percoladores, mantendo o mesmo tempo de residência, já que os biofiltros percoladores possuem um menor custo operacional, além de não necessitarem de reagentes químicos tóxicos e perigosos. Desta forma, nos últimos anos foram realizadas várias conversões bem sucedidas de lavadores químicos em biofiltros percoladores e foi demonstrado que isto é tecnicamente possível e altamente rentável para a remoção de H_2S (PRADO et al, 2009). Neste contexto, o presente trabalho foi proposto com a finalidade de estudar a viabilidade de converter lavadores químicos em biofiltros percoladores recheados com espuma de poro aberto de poliuretano e anéis de Pall de polipropileno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gás sulfídrico

O gás sulfídrico (H_2S) é um gás incolor, inflamável, corrosivo, altamente tóxico e que contém um odor desagradável de ovo podre.

Algumas propriedades físico – químicas estão listadas a seguir:

Peso molecular: 34,08 g mol^{-1}

Ponto de fusão: -85 ºC

Ponto de ebulição: -60,7 ºC

Pressão de vapor a 20ºC: 18,8 bar

Coeficiente de Henry a 25 ºC: 468 atm / fração molar

Solubilidade em água a 20ºC: 1 g / 242 mL

Densidade relativa de vapor (ar = 1): 1,19

Constantes de dissociação: pK_{a1}=7,02; pK_{a2}=11,96

O limite de detecção para o H_2S varia dependendo do autor, Gabriel e Deshusses (2003) descreveram valores entre 0,5 e 2 ppbv e Jin et al (2005) descreveram valores abaixo de 0,47 ppbv.

Os valores limites de exposição ao H_2S, recomendados pela ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) são de 10 ppmv para a TLV-TWA (Threshold limit value – Time weight average), e de 15 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 devem estar expostos a no máximo 8 ppmv.

De acordo com Shareefdeen et al. (2010), a exposição a baixas concentrações de H_2S pode resultar em irritação nos olhos, na garganta, tosse e falta de ar. Exposições prolongadas a baixas concentrações podem provocar fadiga, perda de apetite, dor de cabeça, perda de memória e tontura. Concentrações entre 150 e 250 ppmv paralisam o nervo olfativo fazendo com que o sentido do olfato desapareça e concentrações acima de 1000 ppmv causam colapso imediato e perda da respiração.

2.1.1 Fontes de emissão

O gás sulfídrico é produzido naturalmente, além de ser gerado em diversas atividades industriais. É encontrado, naturalmente, no petróleo, no gás natural, em gases vulcânicos, em mananciais de enxofre, e em pântanos. Também é gerado em várias atividades industriais, como no processamento de alimentos e borracha, na produção de couro, nas indústrias de papel e celulose, na purificação do gás natural, nas refinarias de petróleo e em estações de tratamento de águas residuais (JIN et al, 2005; SYED et al, 2006).

Neste trabalho destaca-se o controle de H_2S gerado em estações de tratamento de águas residuais, já que tem adquirido grande importância, devido à multiplicação desses sistemas de tratamento, e à proximidade com residências e centros populacionais. O H_2S gerado nessas estações é resultado da digestão anaeróbia do sulfato e da matéria orgânica presente nas águas por bactérias anaeróbias (Equações [1] e [2]) (MAHMOOD et al., 2007).

$$SO_4^{2-} + \text{Matéria orgânica} \xrightarrow{\text{bactérias anaeróbias}} S^{2-} + H_2O + CO_2 \quad [1]$$

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S \quad [2]$$

Uma vez que o H_2S esteja presente nas tubulações, as bactérias aeróbias presentes na superfície convertem o gás sulfídrico em ácido sulfúrico como mostrado na equação [3] (MAHMOOD et al., 2007).

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 \quad [3]$$

Neste contexto, a geração de H_2S em estações de tratamento de águas residuais está associada a vários problemas, incluindo a corrosão biogênica do concreto, a liberação de odor desagradável e a toxicidade do gás para os trabalhadores (ZHANG et al, 2008).

As concentrações de H_2S geradas em tratamento de águas residuais podem variar, consideravelmente, dependendo do tipo da água a ser tratada. Neste sentido, alguns autores já descreveram trabalhos em estações de tratamento de águas residuais municipais com concentrações entre 1 e 10 ppmv de H_2S (WEBSTER et al., 1996), de 5 ppmv de H_2S e entre 0,1 e 1 ppmv de compostos orgânicos voláteis (CHITWOOD et al, 1999). Apesar de ambos os autores terem trabalhado com baixas concentrações de H_2S, a concentração em estações de tratamento de águas residuais nas indústrias de papel e celulose pode chegar a 30.000 ppmv (SCHIEDER et al., 2003).

2.2 Tecnologias para o tratamento de gases

Existem diferentes métodos para o tratamento de efluentes gasosos contendo H_2S. Para a seleção de uma tecnologia específica de remoção, ou combinação de tecnologias, algumas variáveis devem ser consideradas, dentre elas, a concentração de contaminante no gás a ser tratado (Figura 1), a pressão, a temperatura, a composição do gás, o volume de gás a ser processado, a carga total de contaminante, as especificações do gás na saída do processo e considerações econômicas (GÓMEZ; CANTERO, 2007; SINGH et al, 2005).

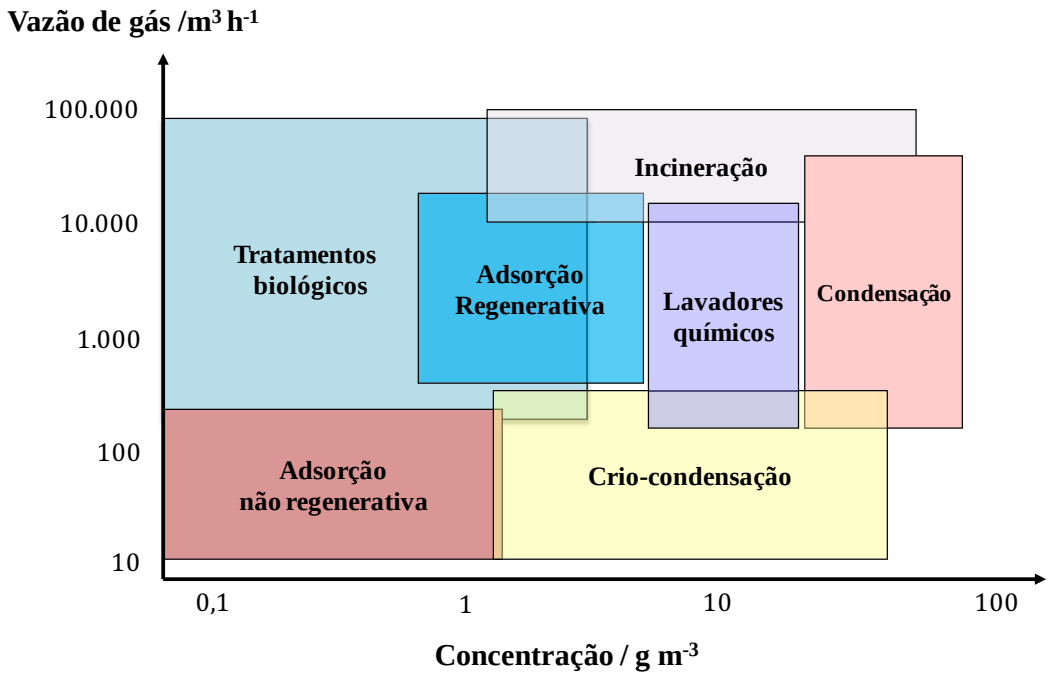

Figura 1. Tecnologias para o tratamento de ar contaminado baseadas na vazão de gás e na concentração de contaminante a ser tratado (REVAH; MORGAN-SAGASTUME, 2005)

Algumas das tecnologias disponíveis para o controle de odores e da poluição do ar estão descritas na Tabela 1. Normalmente, os processos físicos ocorrem por adsorção ou absorção, nos quais há a transferência do contaminante para outra fase (sólida ou líquida), que necessita posteriormente de um tratamento ou descarte. Os processos químicos se baseiam, normalmente, por oxidação térmica ou catalítica. Já nos tratamentos biológicos, o contaminante se difunde por uma fase líquida, onde será degradado por micro-organismos (SINGH et al, 2005). Um parâmetro importante, neste último caso, é a solubilidade e a

biodegradabilidade do composto. A maior vantagem dos processos biológicos, comparado aos físicos e químicos, é que são conduzidos em temperatura ambiente (10 – 40 ºC), em pressão atmosférica, são baratos, simples de operar e limpos (REVAH; MORGAN-SAGASTUME, 2005).

Tabela 1. Tecnologias para o tratamento de resíduos gasosos (SINGH et al, 2005)

Físicas	Químicas	Biológicas
Condensação	Lavadores químicos	Biofiltro
Adsorção	Oxidação térmica	Biofiltro percolador
Absorção	Oxidação catalítica	Biolavador
Tecnologia de membrana	Ozonação	Reator com lodo ativado
	Oxidação UV	Bioreator de membrana

2.2.1 Tecnologias físico-químicas para o tratamento de H_2S

Até o momento, as tecnologias físico-químicas bem estabelecidas para o tratamento de H_2S dominam o mercado. Dentre essas técnicas estão os tratamentos com alcanolaminas e o processo Claus.

2.2.1.1 Processos com alcanolaminas

O tratamento de gases com alcanolaminas é um dos métodos mais utilizados na remoção de H_2S e CO_2 de efluentes gasosos, uma vez que é apropriado para tratamento de grandes volumes de gás. É usado, predominantemente, no tratamento de gases em refinarias de petróleo e na purificação de gás natural, no entanto apresenta alguns problemas como corrosão, perda de aminas, formação de espuma e obstrução dos equipamentos. As aminas de maior interesse para este tipo de tratamento são: a monoetanolamina, a dietanolamina e a metildietanolamina. (GÓMEZ; CANTERO, 2007).

Nesse processo, a transferência do H_2S da fase gasosa para a fase aquosa ocorre pelo contato intenso entre o gás e a solução de amina (REVAH; MORGAN-SAGASTUME, 2005). Um diagrama simplificado do processo pode ser visualizado na Figura 2.

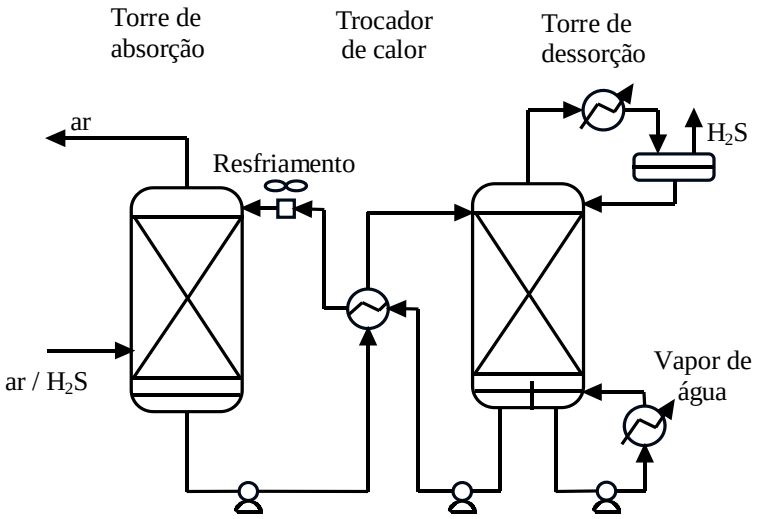

Figura 2. Processo com alcanolaminas (REVAH; MORGAN-SAGASTUME, 2005)

2.2.1.2 Processo Claus

Este processo é baseado na oxidação catalítica do gás sulfídrico a enxofre elementar e foi desenvolvido pelo cientista Carl Friedrick Claus que, em 1883, desenvolveu uma patente para este processo, utilizando bauxita como catalisador. O processo envolve a oxidação de um terço do H_2S a SO_2, com ar, em um forno. Neste estágio térmico são utilizadas temperaturas de 1300 a 1700 K (ABEDINI; SALOOKI, 2010) e podem ocorrer as seguintes reações (GÓMEZ; CANTERO, 2007):

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow S^0 + H_2O \quad (4)$$

$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \leftrightarrow SO_2 + H_2O \quad (5)$$

Os gases que saem do forno são resfriados em uma caldeira e, então, os dois terços restantes de H_2S, proveniente do forno Claus, reage com o SO_2 a baixas temperaturas (470 a 620 K) sobre um catalisador de alumina ou de dióxido de titânio, para formar mais enxofre (SASSI; GUPTA, 2008):

$$2H_2S + SO_2 \leftrightarrow 3\,S^0 + 2H_2O \quad (6)$$

Recuperações de 90 a 95 % podem ser obtidas em plantas que possuem dois reatores catalíticos (GÓMEZ; CANTERO, 2007). O esquema do processo Claus está representado na Figura 3.

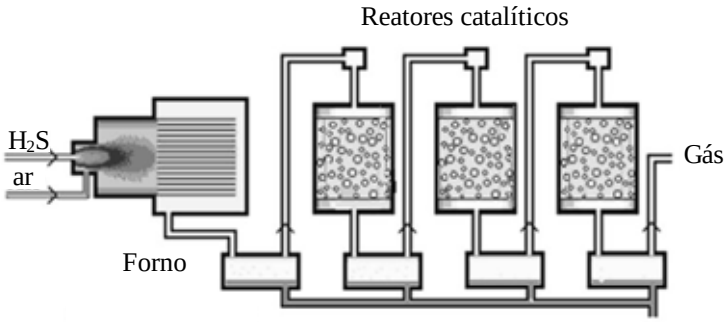

Figura 3. Processo Claus (SASSI; GUPTA, 2008)

2.2.1.3 Processo redox

Este tratamento é baseado em reações redox (Equações [7] e [8]) e apresenta algumas vantagens, tais como: remove altas taxas de H_2S, opera à temperatura ambiente, além de poder ser utilizado para diferentes composições e vazões de gás. É utilizado um catalisador M que pode ser, alternativamente, reduzido e oxidado. A Figura 4 mostra um esquema de um sistema redox para tratamento de gases na fase líquida (GÓMEZ; CANTERO, 2007).

$$H_2S + 2M^n \rightarrow S^0 + 2H^+ + 2M^{n-1} \quad [7]$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2M^{n-1} + 2H^+ \rightarrow 2M^n + H_2O \quad [8]$$

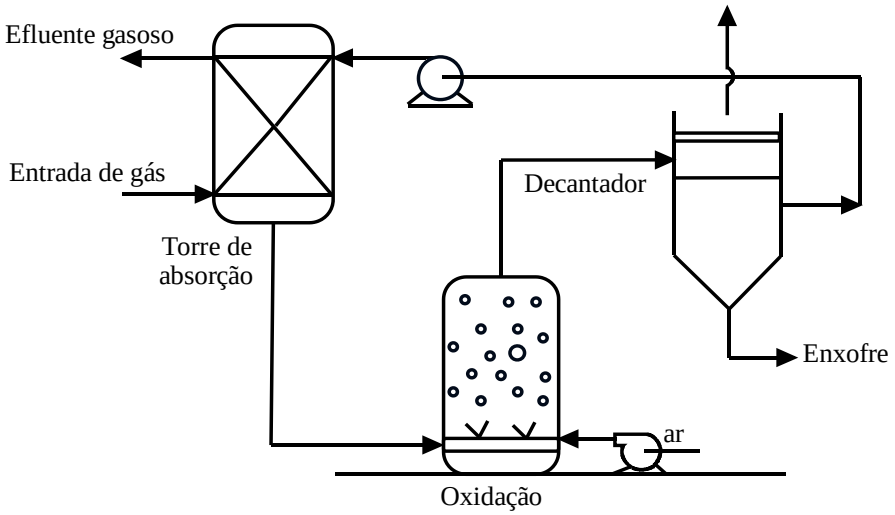

Figura 4. Diagrama de um processo redox (GÓMEZ; CANTERO, 2007)

O gás ácido entra no lavador onde ocorre a oxidação na presença do catalisador e, posteriormente, a solução contendo o enxofre formado e o catalisador reduzido seguem para um reator no qual o catalisador é regenerado através da oxidação com ar. O efluente passa, então, por um decantador, no qual o enxofre é coletado (GÓMEZ; CANTERO, 2007).

2.2.1.4 Processos não regenerativos

Neste grupo incluem-se os processos nos quais o reagente empregado na remoção do contaminante não pode ser recuperado. A maioria dos processos são de absorção ou adsorção, usados, geralmente, para baixas cargas de H_2S (GÓMEZ; CANTERO, 2007).

Estes sistemas são usados, normalmente, em regime descontínuo e podem ser divididos em duas categorias, em função do tipo de sorvente utilizado, sólido ou líquido. Entre os sorventes sólidos, os mais utilizados são: óxido de ferro e zinco, sólidos alcalinos e adsorventes (por exemplo, carvão ativado). Entre os sorventes líquidos estão: suspensões de óxido de ferro e zinco, soluções alcalinas, soluções oxidantes (de dicromato, permanganato, peróxido, nitrito e oxigênio), aldeídos e triazinas (GÓMEZ; CANTERO, 2007).

2.2.2 Tecnologias biológicas para o tratamento de H_2S

Os tratamentos biológicos são baseados na capacidade de micro-organismos transformarem certos compostos orgânicos e inorgânicos em compostos menos tóxicos e sem odor. Esta tecnologia é empregada em atividades industriais que tratam altas vazões de ar com baixas concentrações de poluente, como mostrado na Figura 1. Esta tecnologia possui várias vantagens, comparada com as tecnologias tradicionais, incluindo baixos custos, reduzido impacto ambiental e baixa demanda de energia (DESHUSSES; COX, 2002).

Dentre as tecnologias biológicas utilizadas para o tratamento de H_2S em ar, estão os biofiltros, os biofiltros percoladores e os biolavadores. Essas três configurações diferenciam-se entre si em função de qual é a fase móvel, o tipo de suporte e o estado da biomassa.

2.2.2.1 Biofiltros

Biofiltros são reatores no qual uma corrente de ar úmido contaminado passa através de um leito orgânico poroso (geralmente, turfa ou composto) sobre o qual uma cultura mista de micro-organismos, que degradam o contaminante, estão imobilizados naturalmente (Figura 5). A atividade do biofilme é influenciada tanto pela densidade microbiana, como por alguns fatores operacionais como, a temperatura, a disponibilidade de nutrientes, o pH e a umidade (REVAH; MORGAN-SAGASTUME, 2005). Nesses sistemas há pouco fornecimento de água, por isso muitos metabólitos, formados durante a oxidação, permanecem no material suporte (DESHUSSES, 2005). São simples, requerem pouca manutenção e são efetivos no tratamento de odores e compostos voláteis que são facilmente biodegradados e para compostos que não geram ácido como produto (DESHUSSES; COX, 2002).

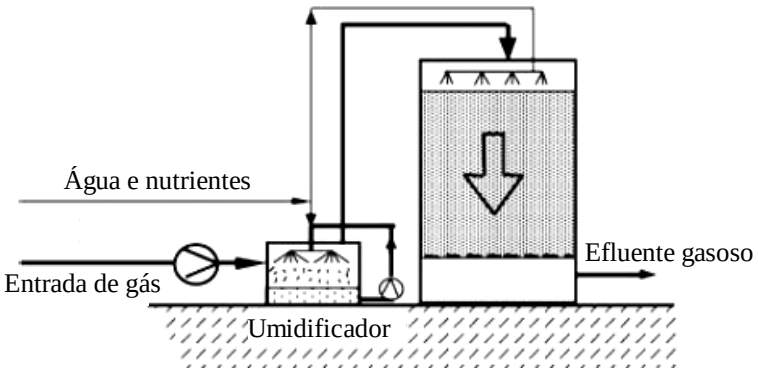

Figura 5. Esquema de um biofiltro (DESHUSSES, 2005)

2.2.2.2 Biofiltros percoladores

O biofiltro percolador é uma das tecnologias biológicas mais promissoras para o controle de odores e de compostos orgânicos voláteis. Ao contrário dos biofiltros que são, normalmente, recheados com material orgânico e operados com o mínimo de água, os biofiltros percoladores são recheados com material inerte, sobre o qual é percolada uma fase líquida continuamente. Desta forma os biofiltros possuem a vantagem de que através dessa

fase móvel líquida é possível controlar o pH, a concentração de sais e metabólitos e o suprimento de nutrientes para os micro-organismos (DESHUSSES; GABRIEL, 2005). Outra vantagem dos biofiltros percoladores em relação aos biofiltros é que eles podem ser construídos mais altos (2 a 3 m de altura *vs.*1 a 1,5 m nos biofiltros), pois o material suporte normalmente não sofre compactação. Os biofiltros percoladores são mais recentes do que os biofiltros e, portanto, ainda não foram aplicados nas indústrias na mesma extensão dos biofiltros (DESHUSSES, 2005).

Um biofiltro percolador (Figura 6) é composto por uma coluna recheada com um material sintético de elevada área superficial específica, sobre o qual se desenvolve um biofilme, e através do qual se passa o ar contaminado, em fluxo paralelo ou cruzado, com uma fase móvel líquida. Esta fase móvel líquida fornece a umidade e os nutrientes (como nitrogênio, fósforo, potássio e elementos traços) para a manutenção dos micro-organismos, além de ser um meio de controlar alguns parâmetros operacionais como comentado anteriormente (DESHUSSES, 2005). O recheio sintético é, quase sempre, um material inerte como plástico, rocha de lava ou espuma de poro aberto, porém outros materiais podem ser incluídos, como lã de vidro, esferas de vidro ou cerâmica. O recheio fornece a superfície necessária para a imobilização dos micro-organismos e para o contato gás – líquido (DESHUSSES; GABRIEL, 2005).

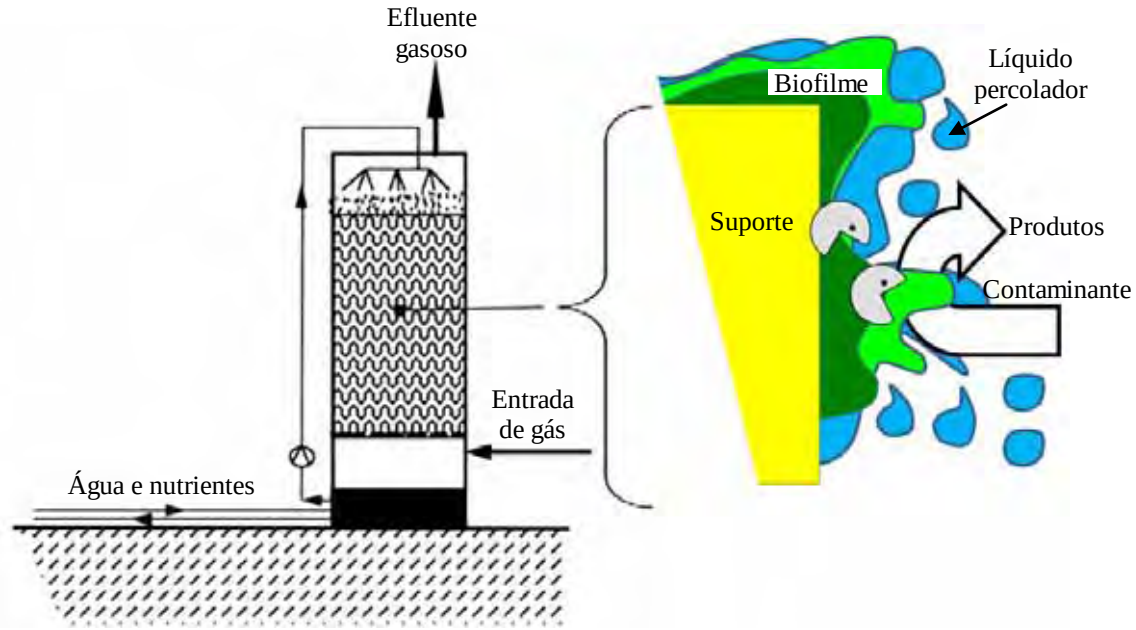

Figura 6. Esquema de um biofiltro percolador (DESHUSSES, 2002)

A remoção dos contaminantes é resultado de uma complexa combinação de diferentes fenômenos físicos, químicos e biológicos. Os contaminantes se absorvem e difundem-se através da fase líquida ficando à disposição do biofilme, que irá degradá-los. A maior parte dos poluentes é degradada no biofilme, mas parte pode ser removida pelos micro-organismos em suspensão no meio de recirculação (DESHUSSES, 2002).

2.2.2.3 Biolavadores

Em um biolavador (Figura 7), o contaminante, na fase gasosa, é absorvido em uma fase líquida e, posteriormente, degrado em um bioreator, que contém micro-organismos suspensos em uma fase líquida. O pH e a adição de nutrientes são controlados, continuamente, para manter alto o crescimento e atividade microbiana. A baixa área específica entre gás e líquido faz com que este processo fique restrito a contaminantes com baixo coeficiente de Henry (<5) (REVAH; MORGAN-SAGASTUME, 2005).

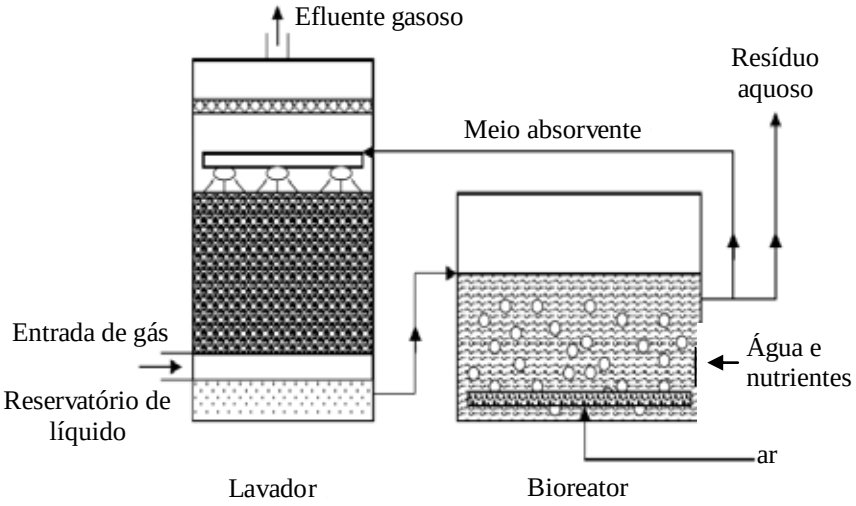

Figura 7. Esquema de um biolavador (SINGH et al, 2005)

2.2.3 Processos combinados para o tratamento de H_2S

2.2.3.1 Processo Thiopaq®

Em 1993, a Paques BV (Holanda) desenvolveu uma nova tecnologia baseada no ciclo do enxofre que é comercializada como Thiopaq®. Este processo consiste em um lavador, cujo gás contendo H_2S entra em contato com uma solução ligeiramente alcalina e é, consequentemente, absorvido (Equação [9]). O HS^- contido no meio líquido segue para um bioreator e é então oxidado por micro-organismos na presença de oxigênio (Equação [10]). O enxofre formado, por sua vez, é separado em um decantador e o meio líquido retorna ao lavador (GÓMEZ; CANTERO, 2007). Na Figura 8 está um esquema simplificado desse processo.

$$H_2S + OH^- \rightarrow HS^- + H_2O \quad [9]$$

$$HS^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S^0 + O_2 \quad [10]$$

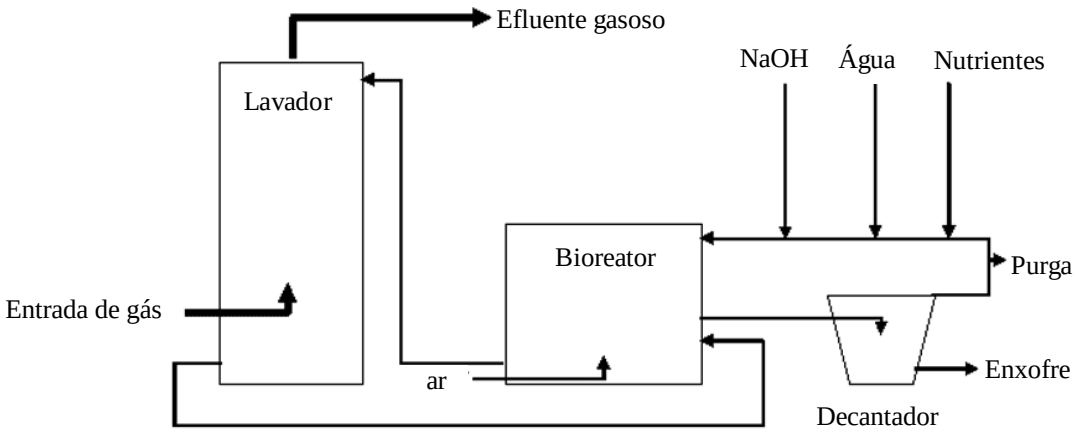

Figura 8. Processo Thiopaq®

Comparado com os lavadores químicos convencionais, que utilizam NaOH, este processo reduz mais de 95 % do consumo de soda (GÓMEZ; CANTERO, 2007).

2.2.3.2 Remoção de H_2S por absorção em $Fe_2(SO_4)_3$

A principal diferença entre este método e o Thiopaq® é que a absorção ocorre em meio ácido e a recuperação do reagente ocorre por meio da ação de micro-organismos do gênero *Acidithiobacillus*. Neste processo (Figura 9), em um lavador, uma solução de sulfato férrico

entra em contato com o gás contendo o H_2S. Esta solução absorve o H_2S, que é oxidado a enxofre, enquanto que o sulfato férrico é reduzido a sulfato ferroso (Equação [11]) (GÓMEZ; CANTERO, 2007).

$$H_2S\ (g)\ +\ Fe_2(SO_4)_3(aq)\ \rightarrow\ S\ (s)\ +\ 2\ FeSO_4(aq)\ +\ H_2SO_4(aq) \qquad [11]$$

O enxofre é então separado do meio líquido e a solução de sulfato ferroso segue para um bioreator aeróbio contendo *Acidithiobacillus ferrooxidans* que oxida o sulfato ferroso a sulfato férrico, segundo a equação [12]. A solução de sulfato férrico, resultante do processo biológico, é reutilizada no lavador, minimizando o consumo de reagente (GÓMEZ; CANTERO, 2007).

$$2\ FeSO_4\ (aq) + H_2SO_4\ (aq) + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{A.\ ferrooxidans} Fe_2(SO_4)_3\ (aq) + H_2O \qquad [12]$$

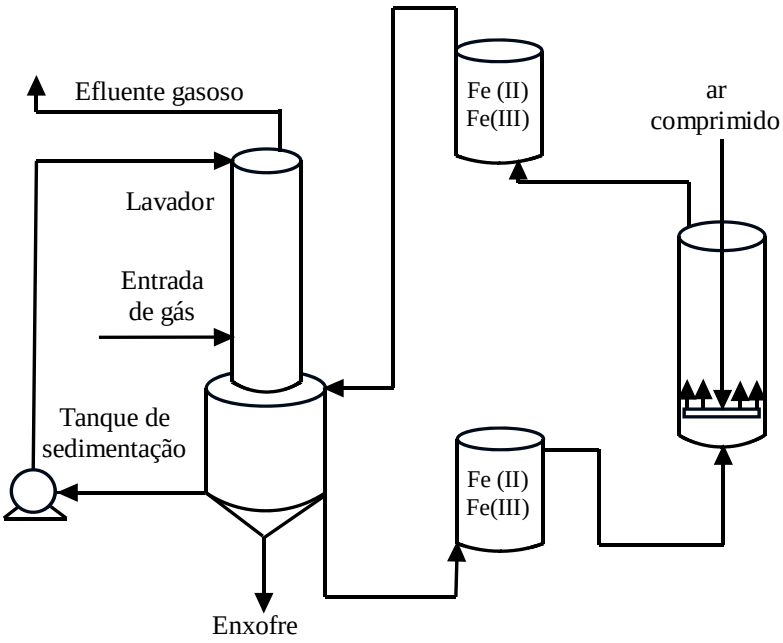

Figura 9. Processo de remoção de H_2S por absorção em $Fe_2(SO_4)_3$ (GÓMEZ; CANTERO, 2007)

2.3 Micro-organismos

A aplicação de processos biológicos na remoção de H_2S baseia-se no ciclo biológico do enxofre, o qual está vinculado a uma grande variedade de micro-organismos capazes de assimilar o H_2S e transformá-lo em compostos menos tóxicos (LOMANS et al., 2002).

Atualmente uma grande quantidade de micro-organismos, presentes em processos biológicos de remoção de H_2S, é identificada. Entre esses micro-organismos podem ser destacados: *Chromatiaceae*, *Chlorobiaceae*, *Xanthomonas sp.*, *Pseudomonas sp.* e, principalmente, *Thiobacillus* (JENSEN; WEBB, 1995). No entanto, para que a tecnologia seja economicamente viável, o micro-organismo deve possuir outras características além da habilidade de oxidar H_2S. Por exemplo, o micro-organismo deve ser autótrofo estrito para simplificar os requisitos nutricionais; deve ser facultativo anaeróbio, sendo capaz de oxidar H_2S em condições aeróbias ou anaeróbias; deve produzir, preferencialmente, um produto de oxidação solúvel, para facilitar a separação da biomassa; deve necessitar de um pH próximo do neutro, para minimizar a corrosão, além de apresentar alta atividade específica para oxidação de H_2S (SUBLETTE; SYLVESTER, 1987). Por essas razões, já em 1987, Sublette e Sylvester (1987) propuseram o uso do micro-organismo *Thiobacillus denitrificans* para a dessulfurização de gases. E foi por essas razões que no presente trabalho o micro-organismo selecionado para o estudo da conversão de lavadores químicos em biofiltros percoladores foi o *Thiobacillus denitrificans*.

2.3.1 *Thiobacillus denitrificans*

Thiobacillus denitrificans é uma β-Proteobacteria, autótrofa estrita, anaeróbia facultativa e oxida o H_2S a sulfato. As células têm dimensões médias de 0,5 µm de diâmetro e de 1,0 a 3,0 µm de comprimento e apresentam mobilidade por meio de flagelo polar. Sua faixa ótima de temperatura é de 28 a 32 ºC e a faixa ótima de pH de 6,8 – 7,4. São encontradas em solo, lodo, água doce, sedimentos marinhos, resíduos domésticos e lagoas de tratamento de água industrial, especialmente sob condições anaeróbias (KELLY et al., 2005).

É capaz de crescer, facultativamente, em compostos reduzidos de enxofre por redução de nitrato (NO_3^-) a gás nitrogênio (N_2), segundo a equação [13] (SUBLETTE et al., 2001).

$$5HS^- + 8NO_3^- + 3H^+ \longrightarrow 5\,SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O \qquad [13]$$

Na presença de oxigênio a reação se procede segundo as equações [14] (SUBLETTE et al., 2001) e [15].

$$HS^- + 2O_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+ \qquad [14]$$

$$2HS^- + O_2 \longrightarrow 2S^0 + 2OH^- \qquad [15]$$

Em um bioreator com células suspensas em uma fase líquida, a carga máxima alcançada pelo *Thiobacillus denitrificans*, obtida sob condições aeróbias, foi de 15,1 a 20,9 mmol H_2S h^{-1} g^{-1} de biomassa (SUBLETTE, 1987) e de 5,4 a 7,6 mmol H_2S h^{-1} g^{-1} de biomassa sob condições anaeróbias (SUBLETTE; SYLVESTER, 1987). Quanto à produção de biomassa, Sublette (1987) obteve, em condições aeróbias, apenas 37 % da biomassa obtida em condições anaeróbias, provavelmente porque o oxigênio inibiu o crescimento do *Thiobacillus denitrificans* em H_2S.

Thiobacillus denitrificans mostrou ser inibida por concentrações de sulfato acima de 250 mmol L^{-1} (24 g L^{-1}) (SUBLETTE, 1990). Esta inibição não é especificamente provocada pelo sulfato, mas é resultado do aumento da força iônica do meio. Esta inibição gerada pelo produto de oxidação do H_2S é uma barreira para reatores em batelada ou em sistema continuo. Em sistemas em batelada, o acúmulo de sulfato pode determinar o tempo de cada ciclo e em sistemas contínuos, a concentração de sulfato, que deve ser mantida no meio, determina a taxa de alimentação de sulfeto e o volume do reator (SUBLETTE et al., 1998).

2.4 Conversão de lavadores químicos em biofiltros percoladores

Normalmente o tratamento do gás sulfídrico é realizado utilizando lavadores químicos, que é uma tecnologia de alto custo. Até recentemente, para que as tecnologias biológicas tivessem um bom desempenho, eram necessários tempos de residência entre 10 e 30 s (Tabela 2), o que é muito maior do que o tempo de residência utilizado em lavadores químicos (1 – 2 s). Diantes deste contexto, não seria possível o uso de tecnologias biológicas para o tratamento de grandes quantidades de gás. Neste sentido, seria significante o beneficio econômico se lavadores químicos pudessem ser convertidos em biofiltros percoladores, mantendo o mesmo tempo de residência, uma vez que esses biofiltros possuem um menor custo operacional, além de não necessitarem de reagentes químicos tóxicos e perigosos (DESHUSSES; GABRIEL, 2005). Nos últimos anos foram realizadas várias conversões bem sucedidas de lavadores químicos em biofiltros percoladores e foi demonstrado que é tecnicamente possível e altamente rentável para a remoção de H_2S (PRADO et al, 2009).

Os parâmetros operacionais típicos de um biofiltro percolador estão descritos na Tabela 2, evidenciando que o tempo de residência é muito maior e a vazão de recirculação do meio líquido é muito menor em biofiltros percoladores do que em lavadores químicos.

Tabela 2. Parâmetros operacionais típicos de um biofiltro percolador (DESHUSSES; GABRIEL, 2005)

Parâmetros	**Valor**
Altura do leito	1 a 4 m
Área transversal do leito	Depende da aplicação, mas em princípio está limitado ao espaço disponível
Tamanho do suporte	Altamente variável: exemplo: 5 a 30 mm de diâmetro em rochas de lava, 10 a 100 mm em suportes de plástico, 4 a 10 poros cm^{-1} em espuma de poro aberto
Tempo de residência do gás (EBRT)	Normalmente de 10 a 30 s, mas em alguns de 2 a 5 s
Temperatura	10 a 30 ºC, mas há casos descritos com valores de 60 a 70 ºC
Velocidade superficial do meio de recirculação de nutrientes	Altamente variável: de 0,01 a 10 m h^{-1}
pH do líquido de recirculação	~7 para controle de compostos orgânicos voláteis, ~1 a 2 para controle de H_2S
Parâmetros monitorados	Temperatura, pH, oxigênio dissolvido e condutividade do líquido de recirculação, vazão de recirculação do líquido, concentração de contaminante na entrada e saída e queda de pressão

A conversão de um lavador químico já existente em um biofiltro percolador depende da viabilidade técnica e econômica. No entanto, para que a conversão seja economicamente viável, o revestimento, o suporte e a maioria dos equipamentos precisam ser reaproveitados. O revestimento deve ser resistente o suficiente para suportar o peso do suporte e da biomassa e, em alguns casos, resistente a baixos valores de pH. Na maioria dos casos é necessário realizar algumas mudanças para que o lavador possa ser convertido com sucesso. Em alguns casos o suporte deve ser substituído, uma vez que os lavadores químicos normalmente são recheados com materiais de plástico e com baixa área superficial específica, o que não permite a imobilização adequada dos micro-organismos (DESHUSSES; GABRIEL, 2005). Diante desse contexto o presente trabalho visou o estudo da conversão de lavadores químicos em biofiltros percoladores recheados com anéis de Pall de polipropileno, já que este é um suporte muito utilizado em lavadores químicos.

3 OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi estudar a viabilidade da conversão de lavadores químicos em biofiltros percoladores para a remoção de H_2S de ar. Neste contexto, para os ensaios foi utilizado um biofiltro percolador recheado com espuma de poro aberto de poliuretano e outro com anéis de Pall de polipropileno, uma vez que esses anéis são muito utilizados em lavadores químicos e espuma de poro aberto, em biofiltros percoladores. Durante os ensaios foram utilizadas, em ambos biofiltros, condições próximas às aplicadas, normalmente, em lavadores químicos a fim de se avaliar a possível conversão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Métodos de análise

4.1.1 Determinação da concentração celular em suspensão

Em uma câmara de Neubauer (Figura 10) foram realizadas as quantificações microbianas. A câmara tem duas zonas de contagem com 25 quadros de dimensões definidas: área de 0,0025 mm^2 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 [16]:

$$\frac{\text{Número total de bactérias contadas x } 4 \text{ x } 10^6}{\text{Número de quadros pequenos contados}} \qquad [16]$$

A contagem de uma diagonal foi adotada como metodologia.

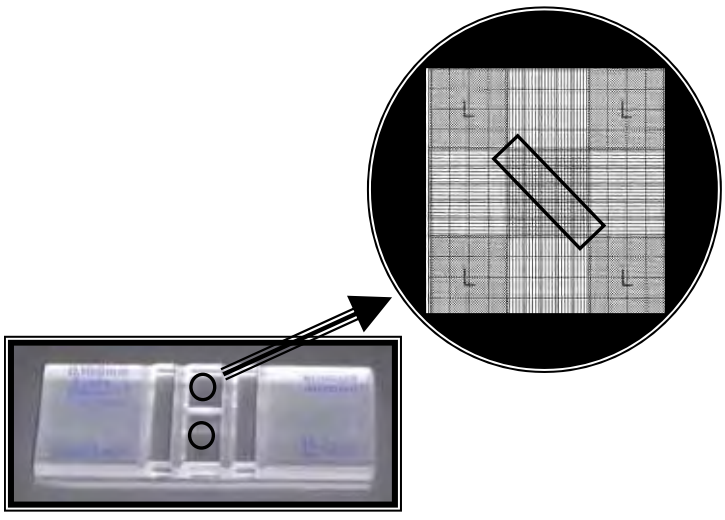

Figura 10. Câmara de Neubauer

Foi utilizado um microscópio óptico *Olympus* BH-2 que possui 5 objetivas de aumentos: x4, x10, x20, x40 e x100, sendo que para melhor contagem utilizamos a objetiva de 40. A imagem era captada por uma câmara analógica e dirigida a um monitor de 14".

4.1.2 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 submergido 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 80ºC, durante 24 horas, e depois de seco foi determinada a concentração de micro-organismos imobilizados por grama de suporte.

4.1.3 Determinação da concentração de tiossulfato

A determinação da concentração de tiossulfato foi realizada por iodometria (RODIER, 1998). Em meio ácido, iodato (padrão primário) reage com iodeto produzindo iodo, segundo a equação [17].

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \rightleftarrows 3\ I_2 + 3\ H_2O \qquad [17]$$

O iodo reage estequiometricamente com tiossulfato segundo a equação [18].

$$3\ I_2 + 6\ S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 6\ I^- + 3\ S_4O_6^{2-} \qquad [18]$$

Para a determinação, um volume conhecido de amostra foi tomado e filtrado com um filtro de 0,22 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.

4.1.4 Determinação da concentração de sulfetos totais

A determinação da concentração de sulfetos totais em solução foi realizada por iodometria (RODIER, 1998). Em meio ácido, iodato (padrão primário) reage com iodeto

produzindo iodo, segundo a equação [17]. O iodo reage estequiometricamente com o sulfeto segundo a equação [19].

$$3S^{2-} + 3I_2 \leftrightarrows 3S + 6I^- \quad [19]$$

Para a determinação, em um erlenmeyer foram adicionados 5,0 mL de água destilada, 2,0 mL de ácido sulfúrico 10 %, 1,0 mL de ácido sulfâmico 2 g L^{-1}, um volume conhecido de amostra filtrada com um filtro de 0,22 µm, e 5 gotas de solução de amido 20 g L^{-1} (indicador). A titulação foi realizada com uma solução de iodo com concentração conhecida. O ponto final foi indicado pela coloração azul do complexo formado entre o iodo em excesso e o amido.

4.1.5 Determinação da concentração de sulfato

A concentração de sulfato foi determinada por turbidimetria (CLESCERL et al., 1989), 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 SO_4^{2-} através da diluição de uma solução padrão de 100 mg L^{-1} de SO_4^{2-} (Na_2SO_4).

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 $BaCl_2.2H_2O$. 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 HP 8453 x UV – Visível.

Para a leitura da amostra, esta foi filtrada com um filtro de 0,22 µm e diluída quando necessário. As etapas seguintes foram realizadas de forma análoga aos padrões.

4.1.6 Determinação da concentração de nitrato

A concentração de nitrato foi determinada por espectrofotometria no ultravioleta (CLESCERL et al., 1989) 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 – NO_3^- através da diluição, com água mili-Q, de uma solução padrão de 10,0 mg L^{-1} de N – NO_3^-(KNO_3^-).

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 HP 8453 x UV – Visível 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 0,22 µm e então diluída segundo a necessidade. As etapas seguintes foram realizadas de forma análoga aos padrões.

4.1.7 Determinação da concentração de nitrito

A concentração de nitrito foi determinada por espectrofotometria (CLESCERL et al., 1989), 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 NO_2^- através da diluição, com água mili-Q, de uma solução padrão de 0,50 mg L^{-1}. A solução padrão estoque de 1400 mg L^{-1} 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 HP 8453 x UV – Visível.

Para a leitura das amostras, estas foram filtradas com um filtro de 0,22 µm e então foram diluídas, segunda a necessidade. As seguintes etapas foram realizadas de forma análoga aos padrões.

4.1.8 Determinação da concentração de gás sulfídrico

Para a análise da concentração de gás sulfídrico na fase gasosa, uma bolsa TEDLAR® de 10 L foi conectada ao biofiltro para a coleta do gás. Posteriormente, com uma bomba manual de fluxo constante, o gás foi impulsionado para um sensor específico (Industrial Scientific Corporation Gasbadge pro 15071, USA) e analisado.

4.1.9 Microscopia eletrônica de varredura

Para a obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura dos micro-organismos aderidos em ambos os suportes, uma pequena parte de cada suporte foi cortada e então secada. Posteriormente as amostras foram metalizadas com ouro e observadas em um Microscópio Topcon SM 300.

4.2 Micro-organismo

Para a realização dos ensaios foi utilizada a linhagem bacteriana *Thiobacillus denitrificans* DSM12475, fornecida pela German Collection of Microorganisms and Cell Culture (DSMZ).

4.3 Meio de Cultivo

Para a manutenção periódica da linhagem bacteriana foi utilizado o meio de cultivo recomendado pela DSMZ (Meio 113), que contém sais minerais e tiossulfato de sódio como fonte de energia, ajustado a pH 7,0 com NaOH.

A composição e o modo de preparo dos referidos meios estão descritos a seguir:

Solução A:

KH_2PO_4…….....2,0 g

KNO_3…….....…..2,0 g

NH_4Cl…….....……..1,0 g

$MgSO_4.7H_2O$……...0,8 g

Solução de elementos traços SL-4....…….…….....2,0 mL

Água destilada…….....940,0 mL

pH (NaOH)..…….…....…...7,0

Solução B:

$Na_2S_2O_3.5H_2O$…….....…...54,0 g

Água destilada…….....40,0 mL

Solução C:

$NaHCO_3$…….....1,0 g

Água destilada…….....20,0 mL

Solução D:

$FeSO_4$. $7H_2O$…….....…….2,0 mg

H_2SO_4 0,05 M.....…….....1,0 mL

Solução de elementos traços SL-4:

EDTA…….....0,5 g

$FeSO_4$. $7H_2O$……...…….....0,2 g

Solução de elementos traços SL-6…….....100 mL

Água destilada…….....900 mL

Solução de elementos traços SL-6:

$ZnSO_4.7H_2O$……..……..…….....…...0,10 g

$MnCl_2.4H_2O$…….…….....0,03 g

H_3BO_3……...…….....0,3 g

$CoCl_2.6H_2O$……...…….....0,2 g

$CuCl_2.2H_2O$...…….…….....0,01 g

$NiCl_2.6H_2O$...…….…….....0,02 g

$Na_2MoO_4.2H_2O$..…….....0,03 g

Água destilada……..…….....1,0 L

pH…….....3,4

As soluções A, B e D foram esterilizadas em autoclave (121 ºC, 15 minutos) e a solução C por filtração em membrana (0,22 µm de diâmetro). No momento do uso, as soluções foram misturadas.

4.4 Crescimento da linhagem bacteriana

Para a obtenção do inóculo inicial, a linhagem bacteriana, fornecida pela DSMZ, foi semeada com uma alça de platina em meio sólido (composição igual ao meio 113 recomendado pela DSMZ, com 1,5 % m/v de agar). Após 3 a 4 dias de incubação e uma vez observada a formação de colônias, foi realizada a transferência de algumas colônias do meio sólido para o meio líquido, e incubado de forma estática a 30ºC.

Posteriormente, para o crescimento e a manutenção dos micro-organismos, o cultivo em meio líquido foi repicado e incubado, de forma estática a 30º C, até a concentração de micro-organismos alcançar, aproximadamente, 10^8 células mL^{-1} (de 3 a 4 dias) (Item 4.1.1).

4.5 Características dos suportes

Para a imobilização do micro-organismo foi utilizado como suporte, cubos de 8 cm^3 de espuma de poro aberto de poliuretano (Figura 11A) e anéis de Pall 5/8" de polipropileno (Pall Ring Company, UK, Figura 11B).

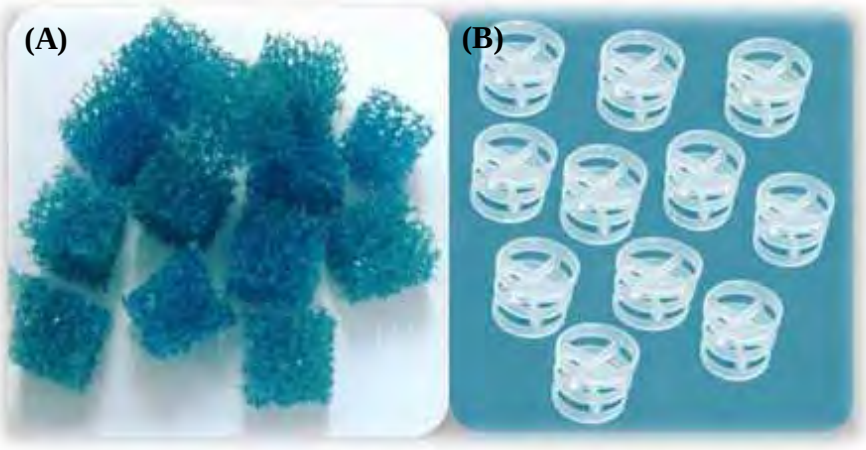

Figura 11. Suportes: A) Cubos de espuma de poro aberto de poliuretano e B) Anéis de Pall de polipropileno

As principais características dos suportes estão representadas na Tabela 3.

Tabela 3. Características dos suportes de espuma de poro aberto de poliuretano e anéis de Pall de polipropileno

	Espuma	**Anéis de Pall**
Área superficial específica (m^2 m^{-3})	600	320
Densidade (kg m^{-3})	35	110

4.6 Sistema de geração da corrente de entrada de H_2S

A geração de H_2S, para a alimentação dos biofiltros, foi baseada na reação química entre HCl e Na_2S (Equação [20]). O sistema (Figura 12) consistia de uma coluna de PVC de 6,3 cm de diâmetro, recheada com esferas de vidro de 0,5 cm de diâmetro até uma altura de 17,5 cm, sobre a qual, foram gotejadas soluções de HCl 0,1M e de Na_2S 0,07M, passando-se o ar (procedente de um compressor industrial) em contracorrente a fim de arrastar o gás sulfídrico formado. A adição dos reagentes no sistema ocorria de forma descontínua e eram

controladas por um painel de controle Siemens, de forma que as bombas alternavam entre ligada e desligada. Para aumentar a concentração do H_2S gerado, o tempo que a bomba ficava desligada era menor.

$$Na_2S\,(aq) + 2\,HCl\,(aq) \longrightarrow 2\,NaCl\,(aq) + H_2S\,(aq) \leftrightarrow HS^-\,(aq) \leftrightarrow S^{2-}\,(aq) \quad [20]$$

$$H_2S\,(aq) \Updownarrow H_2S\,(g) \qquad pKa_1 = 7{,}02 \qquad pKa_2 = 11{,}96$$

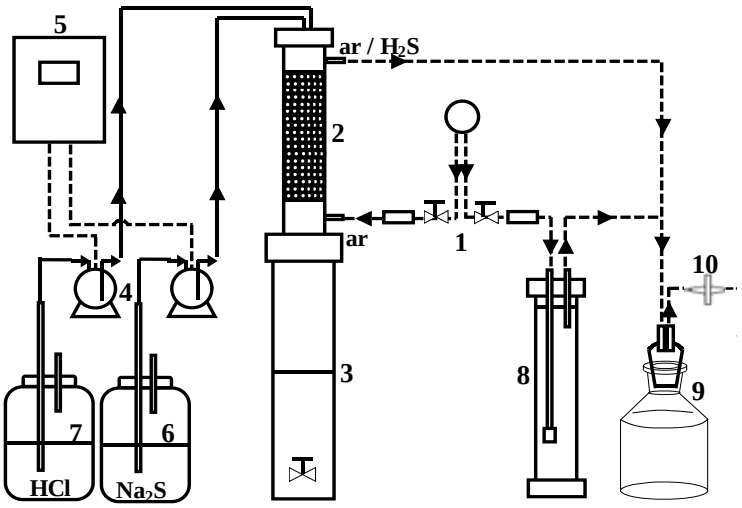

Figura 12. Esquema do sistema de geração de H_2S

1. Rotâmetro de ar; 2. Coluna de PVC recheada com esferas de vidro; 3. Depósito de resíduos; 4. Bombas peristálticas; 5. Painel de controle das bombas; 6. Depósito de Na_2S; 7. Depósito de HCl; 8. Umidificador; 9. Depósito de expansão; 10. Filtro de ar

A corrente de entrada de ar/H_2S, proveniente de um sistema de geração de H_2S, era diluída com ar, em um depósito de expansão de 2,0 L, para a obtenção da concentração desejada. Antes da mistura de ambas correntes, foi realizada uma umidificação da corrente de ar em um umidificador de 6,3 cm de diâmetro e 45 cm de altura. Para a manutenção dos biofiltros assépticos, a corrente de entrada no biofiltro foi filtrada com um filtro de 0,2 µm. A solução salina, produto da reação, foi coletada em um depósito situado abaixo da coluna.

4.7 Sistema experimental para remoção de H_2S

Os biofiltros consistiam de duas colunas de PVC transparente de 10 cm de diâmetro interno, e altura útil de 32 cm. As colunas continham três zonas, a inferior que continha o meio de recirculação com os nutrientes necessários para o crescimento dos micro-organismos, e na qual o pH era controlado por adição de NaOH 0,5 M. A entrada do ar contaminado com gás sulfídrico estava nesta mesma zona. A zona intermediária continha o suporte sobre o qual se desenvolveu um biofilme de *Thiobacillus denitrificans*, e era onde ocorria a oxidação do H_2S pela ação desses micro-organismos. A zona superior possuía um sistema de distribuição do meio de cultivo sobre o suporte, além da saída do ar tratado.

Para rechear o biofiltro com espuma de poro aberto de poliuretano foi utilizado 33,36 g de suporte, que correspondeu a 181 cubos de espuma. E para rechear o biofiltro de anéis de Pall de polipropileno foi utilizado 249,1 g de suporte, correspondendo a 572 anéis.

A seguir as Figura 13 e 14 representam o esquema e a imagem do sistema experimental.

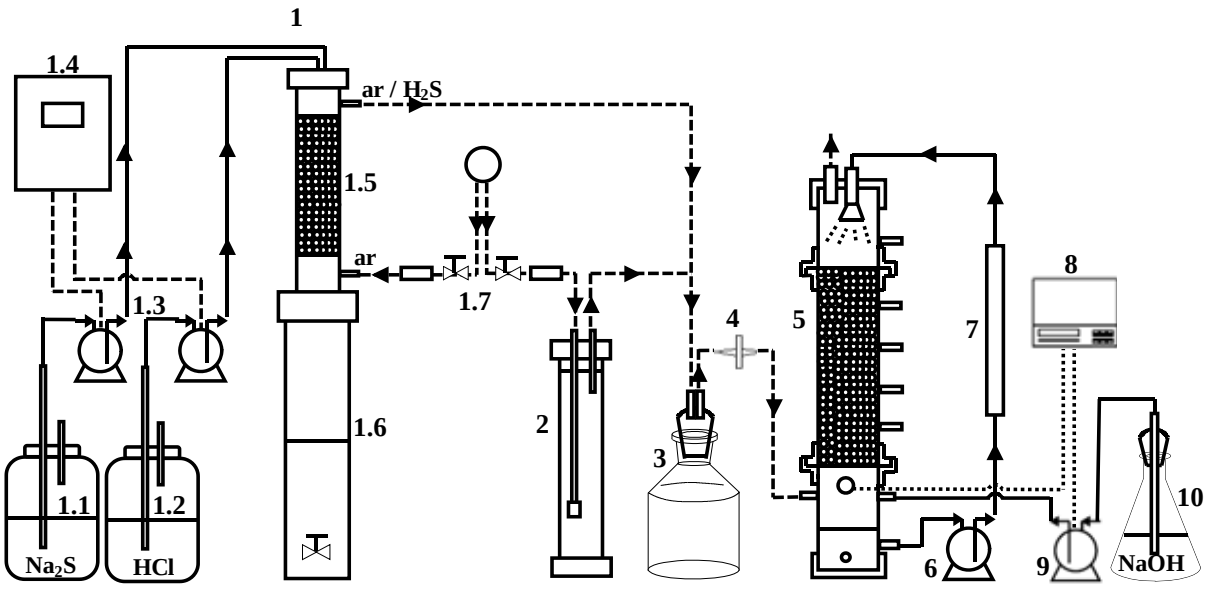

Figura 13. Sistema experimental de remoção de H_2S

1. Sistema de geração de H_2S; 1.1. Depósito de Na_2S; 1.2. Depósito de HCl; 1.3. Bombas peristálticas; 1.4. Painel de controle das bombas; 1.5. Coluna de PVC recheada com esferas de vidro; 1.6. Depósito de resíduos; 1.7. Rotâmetros de ar; 2. Umidificador; 3. Depósito de expansão; 4. Filtro; 5. Biofiltro percolador; 6. Bomba de recirculação de nutrientes; 7.Rotâmetro para a solução de nutrientes em recirculação; 8. Controlador de pH; 9. Bomba de adição de NaOH; 10. Depósito de NaOH

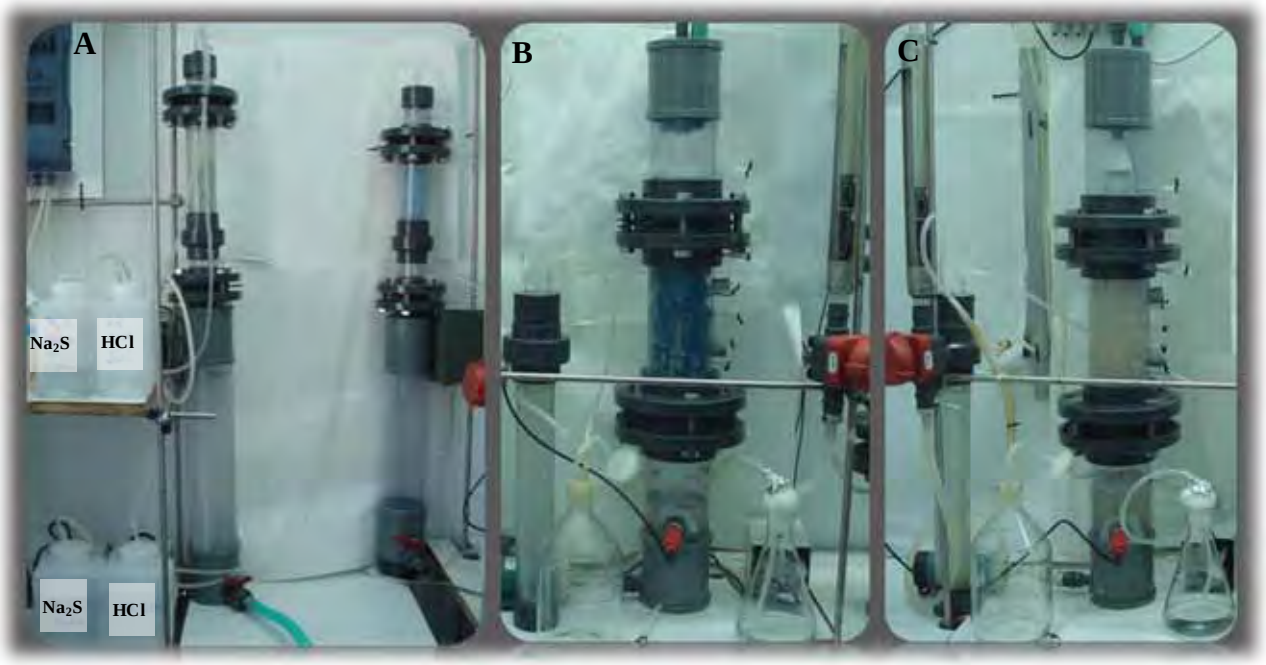

Figura 14. Fotografia do sistema experimental. (A) Sistema de geração de H_2S; (B) Biofiltro recheado com espuma de poro aberto de poliuretano; (C) Biofiltro recheado com anéis de Pall de polipropileno

4.7.1 Equipamentos

Para o controle do pH no biofiltro de espuma de poro aberto foi utilizado um controlador Crison Multimeter 44, e um Crison pH 28 para o biofiltro de anéis de Pall. Ambos controladores estavam conectados a uma bomba peristáltica Cole Parmer 7542-30, que adicionava NaOH para a correção do pH. Para as medidas de pH foi utilizado um eletrodo Crison 5303.

Para a recirculação do meio de cultivo foi utilizado uma bomba Magnetic pump MP15R e um rotâmetro ABB D10A11.

As vazões de cada corrente foram controladas por rotâmetros Brooks instrument BV. O intervalo de vazão alcançado pelos rotâmetros de ar industrial eram de 0 a 5 L min^{-1} e de 1 a 25 L min^{-1} e do controlador de ar sintético/H_2S era de 0 a 10 L min^{-1}.

No sistema de geração de H_2S foram utilizadas bombas peristálticas Cole Parmer 7542-30.

As mangueiras utilizadas em todas as bombas Cole Parmer eram Masterflex Pharmed.

4.8 Desenvolvimento e adaptação do biofilme

A imobilização dos micro-organismos foi realizada mediante percolação do cultivo de *Thiobacillus denitrificans* sobre o suporte. Devido à baixa velocidade específica de crescimento, o meio de cultivo foi recirculado até o esgotamento do substrato (tiossulfato). Ao esgotar o substrato, o meio de cultivo do biofiltro foi substituído por meio fresco, deixando nos dois primeiros ciclos 50% de inóculo e nos ciclos seguintes retirando-o totalmente. Para o biofiltro de espuma de poro aberto, a vazão de recirculação de nutrientes utilizada foi de 80 L h^{-1} (9,13 m h^{-1}) e para os anéis de Pall, de 276 L h^{-1} (31,5 m h^{-1}). As Figuras 15 e 16 representam o esquema e a imagem do sistema de imobilização dos micro-organismos.

Foram realizadas medidas diárias de concentração de tiossulfato e concentração celular em suspensão.

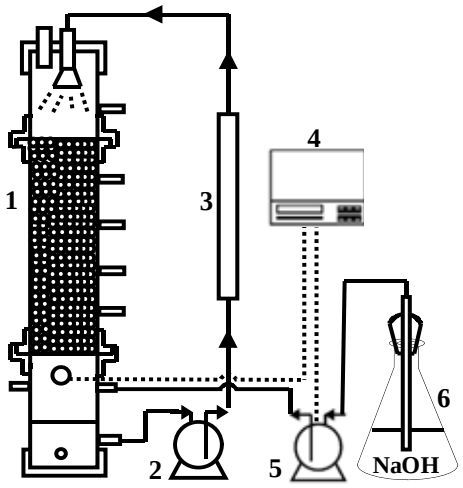

Figura 15. Esquema de imobilização do *Thiobacillus denitrificans*

1. Coluna de PVC recheada com espuma de poro aberto de poliuretano ou com anéis de Pall de polipropileno; 2. Bomba de recirculação de nutrientes; 3. Rotâmetro dos nutrientes em recirculação; 4. Controlador de pH; 5. Bomba de adição de NaOH; 6. Depósito de NaOH

Figura 16. Fotografia do sistema de imobilização do *Thiobacillus denitrificans* sobre: (A) Espuma de poro aberto de poliuretano e (B) Anéis de Pall de polipropileno

Uma vez obtida a imobilização da biomassa, a fase seguinte foi a adaptação do biofilme ao gás sulfídrico. Para isto, o meio de recirculação foi trocado por um meio formulado de forma idêntica ao recomendado pela DSMZ (Meio 113), mas sem a fonte de substrato (tiossulfato), iniciando-se, ao mesmo tempo, a alimentação de ar/H_2S.

Para o biofiltro de espuma de poro aberto, o tempo de residência inicial foi de 37 s, a vazão de recirculação de nutrientes de 80 L h^{-1} (9,13 m h^{-1}) e a carga de entrada de 5,6 ± 0,4 g S^0 m^{-3} h^{-1}. Para o biofiltro de anéis de Pall, o tempo de residência utilizado foi de 59 s, a vazão de recirculação de nutrientes de 276 L h^{-1} (31,5 m h^{-1}) e a carga de entrada de 3,3 ± 0,4 g S^0 m^{-3} h^{-1}. O pH do meio de recirculação foi controlado em torno de 7,0 em ambos os biofiltros.

4.9 Estudo da influência das principais variáveis de operação sobre a eficácia do processo de remoção de H_2S.

Foi estudado o efeito inibitório da concentração de sulfato, o efeito do pH, da vazão de recirculação de nutrientes, da concentração de alimentação de H_2S e do tempo de residência sobre a capacidade de remoção de H_2S dos biofiltros.

Nas tabelas 4 e 5 estão apresentados um resumo das condições operacionais utilizadas durante os ensaios.

Tabela 4. Condições operacionais no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano

Estudo	pH	EBRT / s	Cin / ppmv	Carga de entrada / g S^0 m^{-3} h^{-1}	Velocidade superficial do meio líquido/ m h^{-1}	Tempo / dias
1. Adaptação	7,0 ± 0,1	37	44 ± 3	5,6 ± 0,4	9,13	0 - 17
2. pH	6,9 a 8,6	37	54 ± 1	6,8 ± 0,2	9,13	27 - 59
3. Concentração de Sulfato	7,9 ± 0,1	37	49 a 145	6,2 a 18	9,13	59 - 91
4. Velocidade superficial do meio líquido e EBRT	7,5 ± 0,1	57	138 ± 1	11,0 ± 0,2	9,13	115 - 117
					13,7	133 - 136
					18,3	136 - 139
					22,8	139 - 141
		32	71 ± 1		9,13	141 - 143
					13,7	143 - 146
					18,3	146 - 148
					22,8	148 - 150
		16	38 ± 1		9,13	151 - 153
					13,7	153 - 155
					18,3	155 - 157
					22,8	157 - 160
		9	20 ± 1		9,13	160 - 162
					13,7	162 - 165
					18,3	165 - 167
					22,8	167 - 169
5. Concentração de H_2S	7,5 ± 0,1	34	73 ± 1	10 ± 0,1	18,3	169 - 171
			97 ± 1	13 ± 0,1		172 - 174
			132 ± 1	19 ± 2		175 - 176
			157 ± 1	23		195

Tabela 5. Condições operacionais do biofiltro de anéis de Pall de polipropileno

Estudo	pH	EBRT / s	Cin / ppmv	Carga de entrada / g S^0 m^{-3} h^{-1}	Velocidade superficial do meio líquido / m h^{-1}	Tempo / dias
1. Adaptação	7,0 ± 0,2	59	41 ± 5	3,3 ± 0,4	31,5	0 - 18
2. Concentração de Sulfato	7,8 ± 0,1	31	74 – 112	11 – 17	31,5	43 - 61
3. Velocidade superficial do meio líquido e EBRT	7,5 ± 0,1	59	135 ± 2	10,7 ± 0,1	15,8	97 - 98
					23,6	99 - 101
					31,5	101 - 103
					39,4	103 - 108
		33	73 ± 1		15,8	110 - 112
					23,6	112 - 115
					31,5	115 - 117
					39,4	117 - 119
		17	38 ± 1		15,8	119 - 122
					23,6	122 - 124
					31,5	124 - 126
					39,4	126 - 129
		9	20 ± 1		15,8	140 - 143
					23,6	143 - 145
					31,5	145 - 148
					39,4	148 - 150
4. Concentração de H_2S	7,6 ± 0,1	34	69 ± 1	9,6 ± 0,1	39,4	151 - 153
			99 ± 2	14 ± 0,3		152 - 154
			134 ± 3	19 ± 0,4		155 - 157
			164 ± 1	23 ± 0,1		158 - 159

4.9.1 Estudo do efeito da concentração de sulfato

Para estudar o efeito da concentração de sulfato no meio de recirculação de nutrientes este foi analisado em um intervalo de concentração de 1,80 a 16,9 g L^{-1} no biofiltro de espuma de poro aberto e de 3,0 a 14,8 g L^{-1} no biofiltro de anéis de Pall, acompanhado da diminuição da eficácia de remoção e do acúmulo de sulfetos totais no meio. Os ensaios no biofiltro de espuma de poro aberto foram realizados com um tempo de residência do gás de 37 s, uma vazão de recirculação de nutrientes de 80L h^{-1} (9,13 m h^{-1}), uma carga de alimentação entre 6,2 e 18 g S^0 $m^{-3}h^{-1}$ e um pH em torno de 7,9. Para o biofiltro de anéis de Pall, foi utilizado um tempo de residência do gás de 31 s, uma vazão de recirculação de nutrientes de 276 L h^{-1} (31,5 m h^{-1}), uma carga de alimentação entre 11 e 17 g S^0 $m^{-3}h^{-1}$ e um pH em torno de 7,8.

4.9.2 Estudo do efeito do pH

A fim de se estudar o efeito do pH no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano sobre a eficiência de remoção de H_2S, o pH do meio de recirculação foi aumentado até que um acúmulo de sulfetos totais no meio fosse observado. O intervalo de pH estudado foi de 6,9 a 8,6. O tempo de residência do gás utilizado foi de 37 s, a vazão de recirculação de nutrientes de 80 L h^{-1} (9,13 m h^{-1}), a carga de alimentação de 6,8 ± 0,2 g S^0 $m^{-3}h^{-1}$ e a concentração de sulfato foi mantida abaixo de 5,5 g L^{-1}.

4.9.3 Estudo do efeito da vazão de recirculação de nutrientes e do tempo de residência

Para estudar o efeito da vazão de recirculação de nutrientes sobre a eficácia de remoção no biofiltro de espuma de poro aberto, foram utilizadas quatro vazões com velocidades superficiais do líquido (m h^{-1}): 9,13, 13,7, 18,3 e 22,8 e em quatro tempos de residência distintos (s): 57, 32, 16 e 9. Para o biofiltro de anéis de Pall, foram utilizadas quatro vazões com velocidades superficiais do líquido (m h^{-1}): 15,8, 23,6, 31,5 e 39,4 em quatro tempos de residência distintos (s), 59, 33, 17 e 9. O ensaio foi realizado com uma carga de alimentação de 11,0 ± 0,2 g S^0 m^{-3} h^{-1}, no biofiltro de espuma de poro aberto de e de 10,7 ± 0,1 g S^0 m^{-3} h^{-1} no biofiltro de anéis de Pall.

4.9.4 Estudo do efeito da concentração de H_2S e da eficiência do processo

A fim de se avaliar o efeito da concentração de entrada de H_2S foram realizadas medidas de concentração de H_2S ao longo do biofiltro, sendo a concentração de entrada aumentada de 73 ppmv (10,0 g S^0 m^{-3} h^{-1}) a 157 ppmv (23 g S^0 m^{-3} h^{-1}) no biofiltro de espuma de poro aberto e de 69 ppmv (9,6 g S^0 m^{-3} h^{-1}) a 164 ppmv (23 g S^0 m^{-3} h^{-1}) no biofiltro de anéis Pall.

Foi utilizado um tempo de residência de 34 s em ambos os biofiltro e uma vazão de recirculação de 160 L h^{-1} (18,3 m h^{-1}) no biofiltro de espuma de poro aberto e de 345 L h^{-1}

(39,4 m h^{-1}) no biofiltro de anéis de Pall. O pH de ambos biofiltros foi mantido em torno de 7,5 e a concentração de sulfato foi mantida abaixo de 10 g L^{-1}, uma vez que o acúmulo de produtos de oxidação tem efeitos significativamente negativos no desempenho do biofiltro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento do biofilme

Durante o desenvolvimento do biofilme foram realizados 6 ciclos de imobilização no biofiltro de espuma de poro aberto e 8 no de anéis de Pall, como pode ser visto na Figura 17.

A duração de cada ciclo foi maior no biofiltro de anéis de Pall devido à maior velocidade de consumo de substrato na espuma de poro aberto (Tabelas 6 e 7). Isto pode estar associado à maior facilidade de imobilização dos micro-organismos na espuma de poro aberto do que nos anéis de Pall, devido à maior área superficial da espuma e às características de cada suporte. Assim, a maior quantidade de micro-organismos imobilizados fez com que o biofiltro de espuma de poro aberto tivesse um maior consumo de substrato em um mesmo período de tempo.

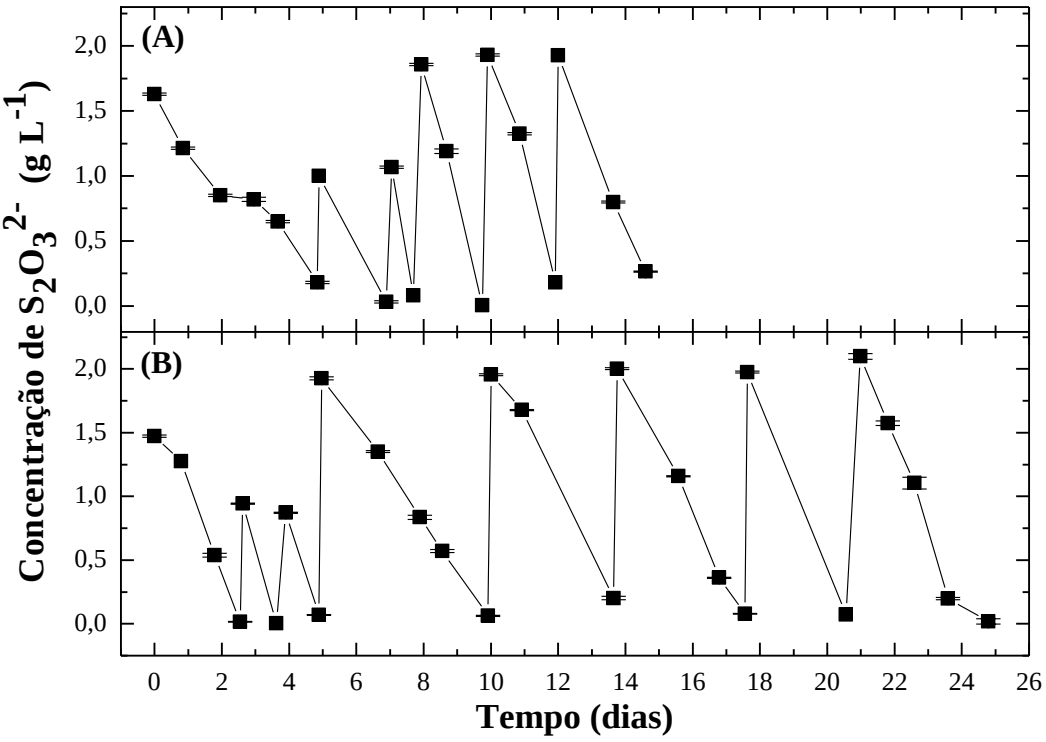

Figura 17. Evolução da concentração de substrato na imobilização de *Thiobacillus denitrificans* nos biofiltros de A) espuma de poro aberto de poliuretano e B) anéis de Pall de polipropileno

Os desvios mostrados nas Tabelas 6 e 7 indicam que os ciclos de imobilização dos micro-organismos no biofiltro de anéis de Pall foram mais homogêneos quando comparados ao biofiltro de espuma de poro aberto.

Tabela 6. Velocidades de consumo de substrato durante a imobilização

	Velocidade de consumo (g $S_2O_3^{2-}$ L^{-1} h^{-1})	
Ciclo	**Espuma**	**Anéis de Pall**
1	-0,012	-0,024
2	-0,020	-0,036
3	-0,051	-0,026
4	-0,038	-0,015
5	-0,034	-0,020
6	-0,026	-0,021
7	-	-0,026
8	-	-0,020
Média	-0,030	-0,024
Desvio	0,011	0,004

Tabela 7. Velocidades de consumo de substrato durante a imobilização

	Velocidade (g $S_2O_3^{2-}$ (g suporte)$^{-1}$ h^{-1})	
Ciclo	**Espuma**	**Anéis de Pall**
1	-0,0007	-0,00019
2	-0,0012	-0,00029
3	-0,0031	-0,00021
4	-0,0023	-0,00012
5	-0,0020	-0,00016
6	-0,0015	-0,00016
7	-	-0,00021
8	-	-0,00016
Média	-0,0018	-0,00019
Desvio	0,00066	0,000035

Uma vez que a velocidade de consumo de substrato se manteve constante, os ciclos de imobilização foram interrompidos para que prosseguíssemos com a etapa de adaptação.

Foi observado que nos biofiltros havia uma deficiência na distribuição do meio de recirculação sobre o suporte e era visível que a quantidade de biomassa imobilizada era diferente nas distintas posições do biofiltro.

Ma et al (2006) realizaram um estudo sobre a imobilização de *Thiobacillus denitrificans* em turfa, madeira, cerâmica e carvão ativado granular e demonstraram que, apesar de todos os suportes estimularem o crescimento do micro-organismo, o carvão ativado

teve a maior capacidade de adsorção dos micro-organismos, uma vez que tem a maior área superficial específica. No presente trabalho, também foi observada a importância da área superficial específica, uma vez que, apesar de não haver sido realizada medidas da concentração de micro-organismos imobilizados durante a etapa de imobilização, no término do ensaio, a concentração era de 8,25 x 10^9 células (g de espuma)$^{-1}$ e 1,33 x 10^8 células (g de anel)$^{-1}$. A concentração de micro-organismos em suspensão no meio de recirculação de nutrientes se manteve na ordem de 10^7 a 10^8 células mL^{-1} no biofiltro de espuma de poro aberto e na ordem de 10^8 a 10^9 células mL^{-1} no biofiltro de anéis de Pall.

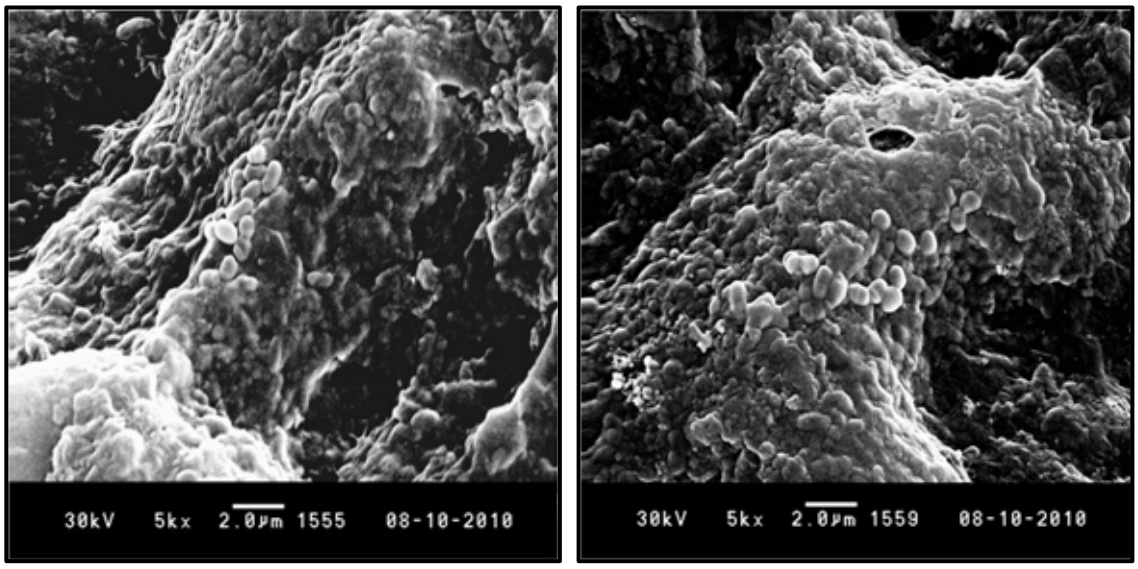

Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de *Thiobacillus denitrificans* imobilizado em espuma de poro aberto de poliuretano, após 195 dias de ensaio

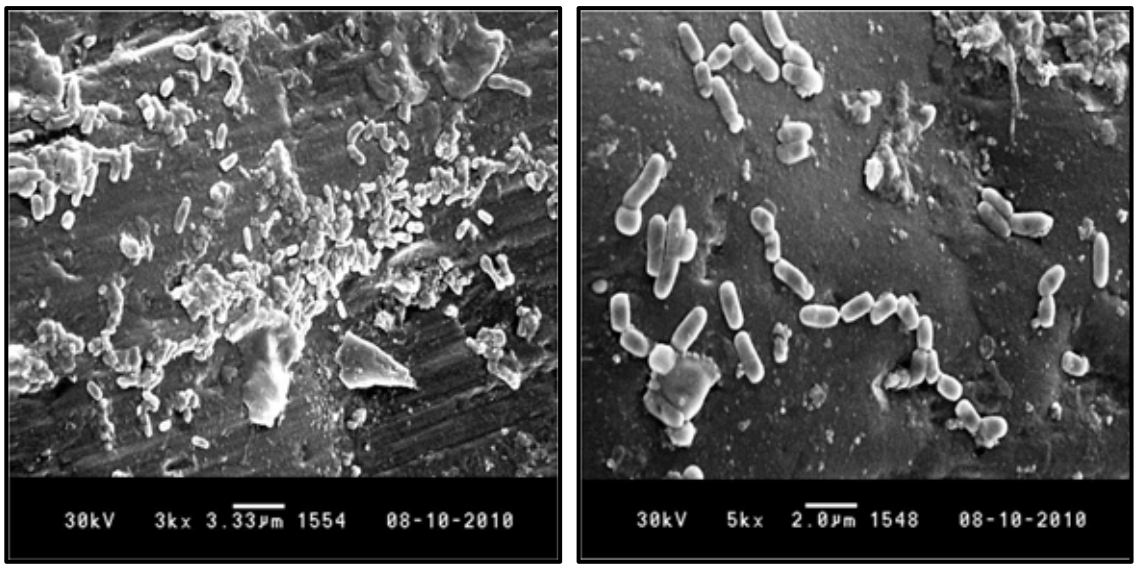

Figura 19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de *Thiobacillus denitrificans* imobilizado em anéis de Pall de polipropileno, após de 159 dias de ensaio

As Figuras 18 e 19 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura do *Thiobacillus denitrificans* imobilizado em espuma de poro aberto e em anéis de Pall, respectivamente, no fim dos ensaios. Com estas imagens se confirma a hipótese comentada anteriormente de que realmente há uma maior quantidade de micro-organismos imobilizados na espuma de poro aberto, comparado aos anéis de Pall. Além disso, se observa que nos anéis de Pall não se formou propriamente um biofilme sobre o suporte, provavelmente devido às características deste suporte, que não devem ser adequadas para a adesão dos micro-organismos. Deshusses e Gabriel (2005), como já mencionado, descreveram exatamente isto, de que na maioria dos casos em que se converte um lavador químico em um biofiltro percolador, é necessário substituir suportes feitos de materiais plásticos e com baixa área superficial específica, pois não favorecem a imobilização dos micro-organismos.

5.2 Adaptação do biofilme

Nesta fase eliminou-se a fonte de substrato do meio de recirculação de nutrientes, e a alimentação passou a ser realizada com gás sulfídrico em uma corrente de ar.

A vazão de recirculação de nutrientes, no biofiltro de espuma de poro aberto foi mantido em 80 L h^{-1} (9,13 m h^{-1}), o tempo de residência do gás foi fixado em 37 s e a carga de entrada em 5,6 ± 0,4 g S^0 m^{-3} h^{-1}. Para o biofiltro de anéis de Pall, a vazão de recirculação de nutrientes se manteve em 276 L h^{-1} (31,5 m h^{-1}), o tempo de residência do gás foi fixado em 59 s e a carga de entrada em 3,3 ± 0,4 g S^0 m^{-3} h^{-1}. O pH de ambos os biofiltros se manteve em torno de 7,0.

Como mostram as Figuras 20 e 21, a velocidade de consumo de nitrato é lenta, considerando que, por exemplo, no biofiltro de espuma de poro aberto, em 30 dias (Figura 20A, período 3) houve o consumo de apenas metade da concentração inicial. Desta forma, fica claro que o nitrato não é o aceptor final de elétrons principal para o micro-organismo, mas sim o oxigênio. Também é possível notar que a concentração de sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes se manteve baixa, o que permite assegurar que os sulfetos não estão se acumulando no meio líquido e, portanto a remoção de H_2S é 100% devido à ação biológica.

A concentração de sulfato (Figuras 20 e 21) aumentou, pois se trata de um produto da oxidação do gás sulfídrico. Assim, nos dois biofiltros o meio de recirculação de nutrientes foi

substituído por meio fresco para evitar a inibição da atividade dos micro-organismos. Quando foram realizadas as substituições do meio de recirculação de nutrientes, nos dois biofiltros obteve-se uma diminuição da porcentagem de remoção, o que demonstrou que os micro-organismos em suspensão são de grande importância neste caso. Assim, optou-se por substituir somente 50% do meio de recirculação de nutrientes, deixando 50% restante.

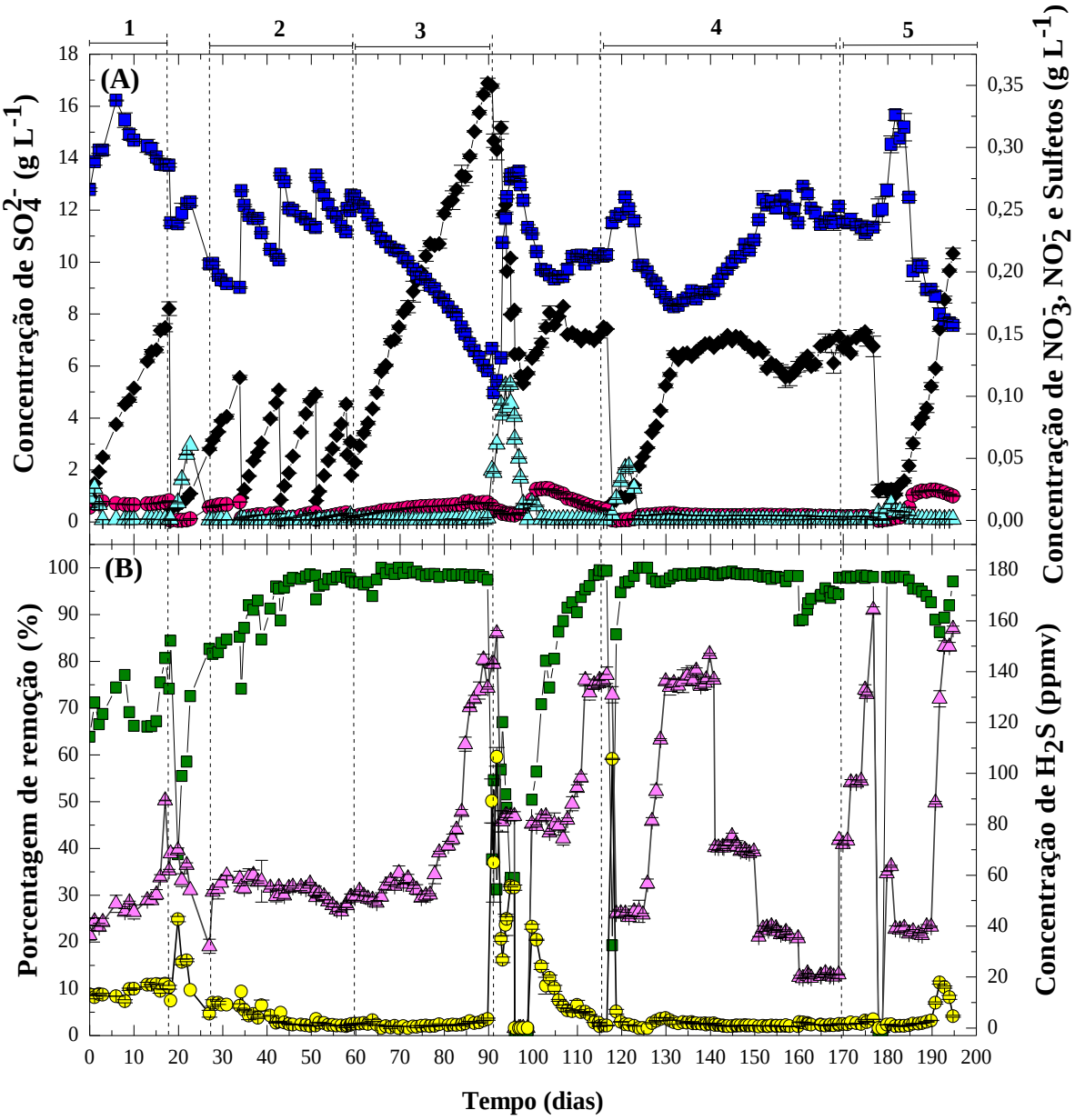

Figura 20. Evolução da A) concentração de sulfato (◆), nitrato (■), nitrito (●) e sulfetos totais no meio de recirculação nutrientes (▲), e B) concentração de gás sulfídrico na entrada (▲), na saída (●) e porcentagem de remoção de H_2S (■), no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano

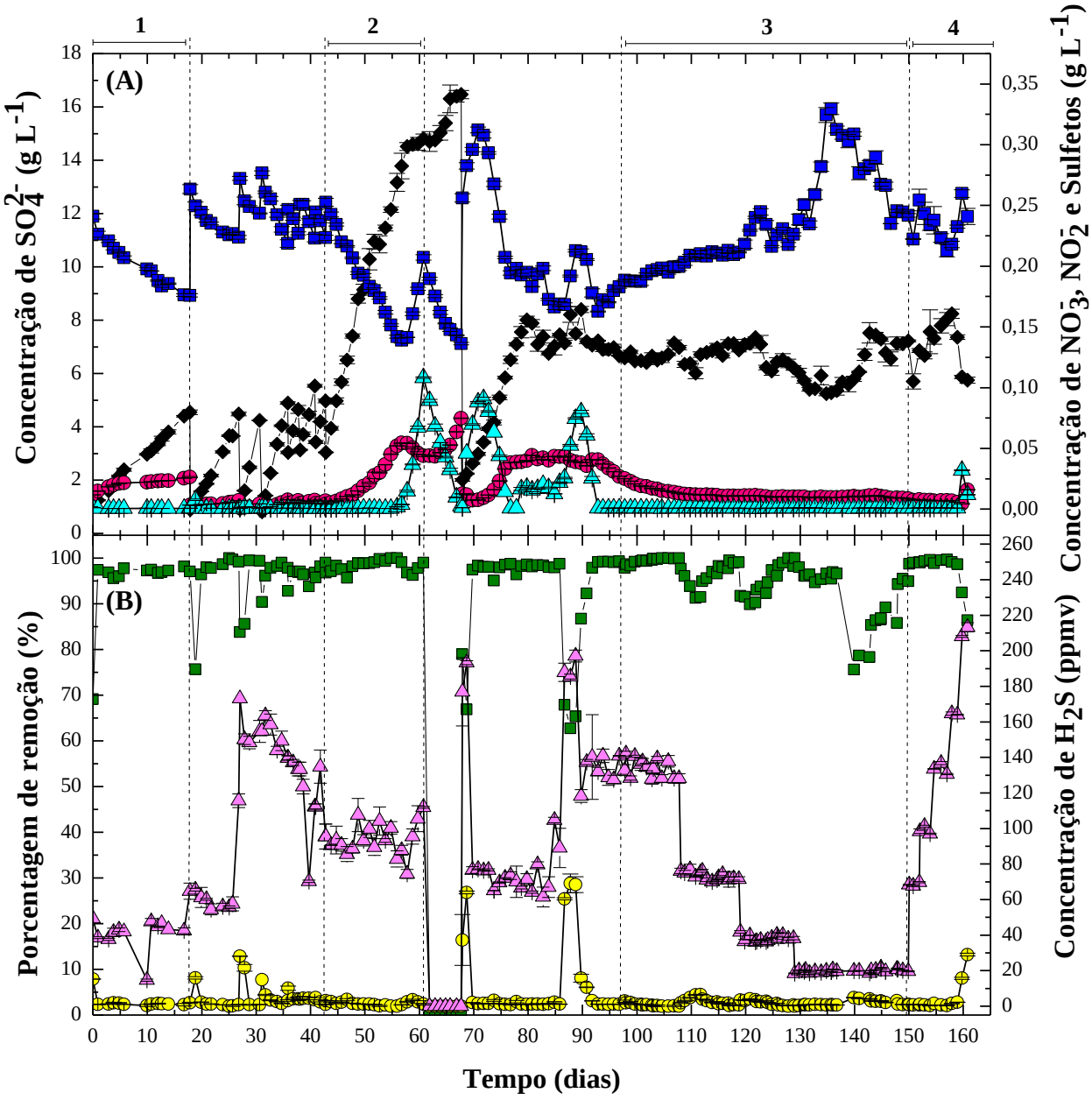

Figura 21. Evolução da A) concentração de sulfato (◆), nitrato (■), nitrito (●) e sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes (△), e B) concentração de gás sulfídrico na entrada (△), na saída (○) e porcentagem de remoção de H_2S (■), no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno

5.3 Estudo do efeito do pH – Biofiltro de espuma de poro aberto

No processo de oxidação do H_2S, o pH do meio de recirculação de nutrientes tem grande influência porque afeta a concentração de H_2S neste meio e além disso, ao se tratar de remoção biológica, cada micro-organismo tem um pH ótimo no qual se obtém a velocidade máxima de consumo de substrato.

Para o *Thiobacillus denitrificans*, o pH ótimo está situado entre 6,8 e 7,4 (KELLY et al., 2005), mas nos biofilmes deve se considerar que o micro-organismo pode estar exposto a um pH ligeiramente diferente ao medido no meio líquido. Além disso, em função do pH, o H_2S pode passar para o meio líquido nas formas de H_2S, HS^- ou S^{2-}. Segundo a equação [21], em um pH abaixo de 7,02 a espécie majoritária é o H_2S, entre 7,02 e 11,96 o HS^- e acima de 11,96 o S^{2-}.

$$H_2S_{(g)} \Leftrightarrow H_2S_{(aq)} \xleftrightarrow[pK_{a1}=7,02]{} HS^-_{(aq)} \xleftrightarrow[pK_{a2}=11,96]{} S^{2-}_{(aq)} \qquad [21]$$

Para estudar o efeito do pH no biofiltro de espuma de poro aberto, o pH do meio de recirculação de nutrientes foi aumentado até que fosse observado o acúmulo de sulfetos totais no meio, pois uma vez iniciado o acúmulo, isso significa que uma porcentagem da remoção de H_2S deve-se a absorção (química) e, portanto, a remoção não se deve, exclusivamente, a ação biológica. Assim, o pH foi estudado no intervalo de 6,9 a 8,6. O tempo de residência do gás foi de 37 s, a vazão de recirculação de nutrientes de 80 L h^{-1} (9,13 m h^{-1}) e a carga de alimentação de 6,8 ± 0,2 g S^0 $m^{-3}h^{-1}$, sendo a concentração de sulfato mantida abaixo de 5,5 g L^{-1}.

A fim de se conhecer exclusivamente a remoção biológica foram necessárias correções dos valores de remoção considerando-se o acúmulo de sulfetos no meio líquido. Na Figura 22 estão representadas a porcentagem de remoção total, biológica e a concentração de sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes para cada valor de pH. Pode-se observar que a porcentagem de remoção aumentou com o aumento do pH, até valores próximos a 7,6, mesmo em valores acima do ótimo de crescimento do micro-organismo. Este resultado é comparável com o obtido por Gong e Zhang (2006) os quais estudaram um reator aeróbio para oxidação de H_2S por *Thiobacillus denitrificans*, e constataram que em valores de pH entre 6 e 8, o acúmulo de sulfetos no meio líquido é muito pequeno e a taxa de oxidação química aumenta com o aumento do valor de pH.

No presente ensaio, o acúmulo de sulfetos totais no meio líquido iniciou-se apenas em valores de pH em torno de 8,6. Nessas condições o ensaio foi interrompido, uma vez que o *Thiobacillus denitrificans* é sensível a concentrações em excesso de sulfetos. Assim, este

experimento demonstrou que o intervalo ótimo de pH, nas condições estudadas, ficou entre 7,6 e 8,5.

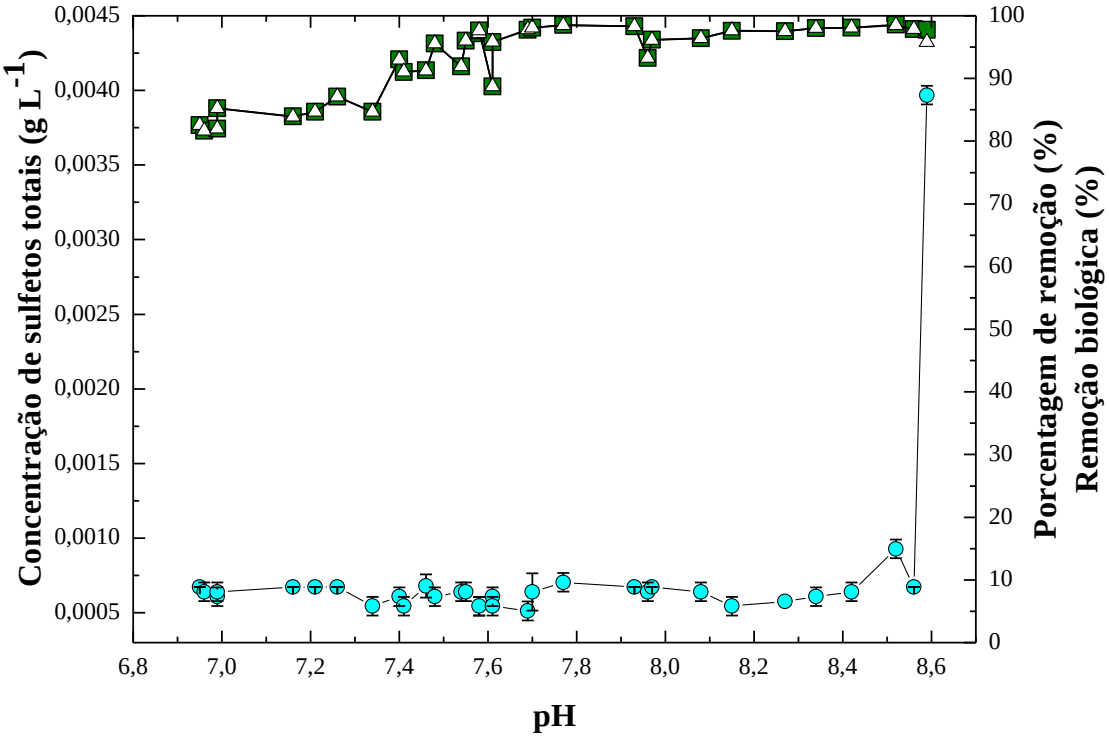

Figura 22. Porcentagem de remoção de H_2S (■), remoção biológica (Δ) e concentração de sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes (●), em diferentes valores de pH, no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano

5.4 Estudo do efeito da concentração de sulfato

O efeito inibitório da concentração de sulfato foi estudado a fim de se determinar qual é a concentração que não deve ser ultrapassada no meio de recirculação de nutrientes para que o sistema não se desestabilize.

Os experimentos para o biofiltro de espuma de poro aberto foram realizados com um tempo de residência do gás de 37 s, uma vazão de recirculação de nutrientes de 80 L h^{-1} (9,13 m h^{-1}), uma carga de alimentação entre 6,2 e 18 g S^0 $m^{-3}h^{-1}$ e um pH em torno de 7,9. Para o biofiltro de anéis de Pall, o tempo de residência do gás utilizado foi de 31 s, a vazão de

recirculação de nutrientes de 276 L h^{-1} (31,5 m h^{-1}), a carga de alimentação entre 11 e 17 g S^0 $m^{-3}h^{-1}$ e o pH em torno de 7,8.

No biofiltro de espuma de poro aberto, o acúmulo de sulfetos iniciou-se a partir de 16,5 g L^{-1} de sulfato (Figura 23) no meio de recirculação de nutrientes e no biofiltro de anéis de Pall a partir de 13,0 g L^{-1} de sulfato (Figura 24). Portanto, a concentração de sulfato deve ser mantida abaixo desses valores. Como a produção de sulfato é lenta, esta condição é facilmente obtida em baixos valores de carga.

A diferença entre os resultados dos diferentes suportes pode estar relacionada com as características do biofilme formado, sugerindo que o biofilme desenvolvido na espuma de poro aberto deixou os micro-organismos mais protegidos do ambiente em que estava exposto, o que é coerente, já que há uma maior quantidade de micro-organismos imobilizados.

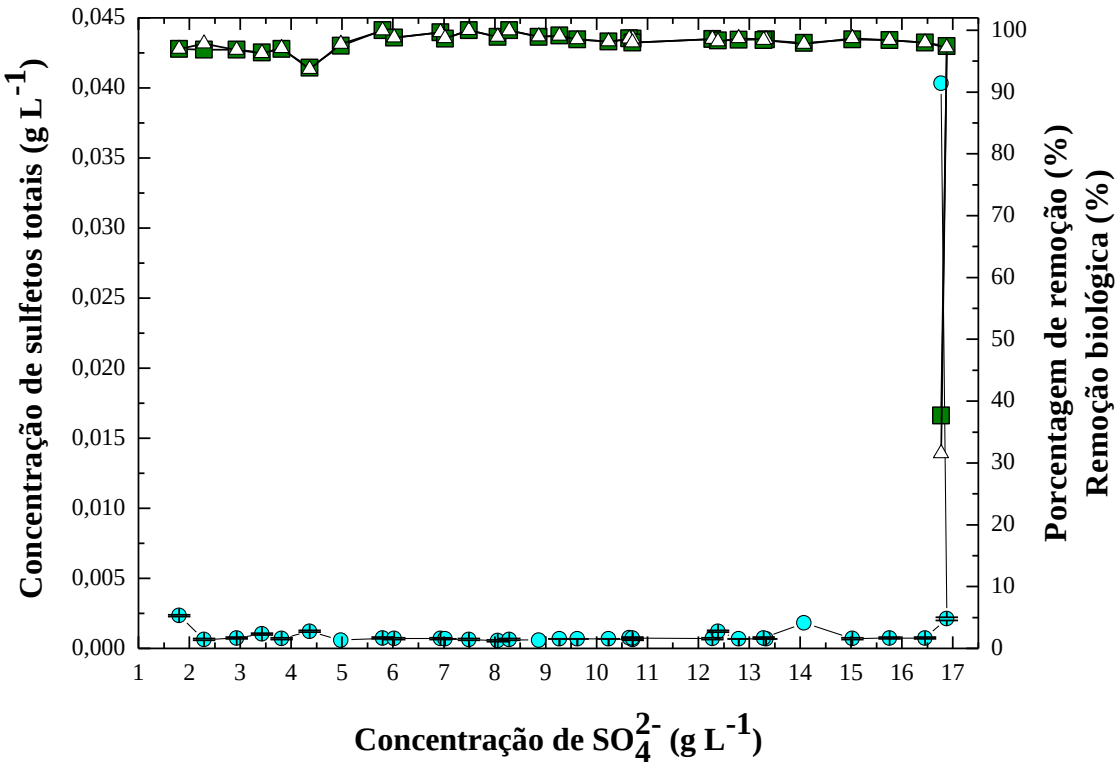

Figura 23. Porcentagem de remoção de H_2S (■), remoção biológica (Δ) e concentração de sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes (●), em diferentes concentrações de SO_4^{2}, no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano

Concentrações de sulfato superiores às descritas acima levaram ao acúmulo de sulfetos no meio de recirculação de nutrientes, ao aumento da concentração de nitrato e a diminuição da concentração de nitrito (Figuras 20 e 21). Isto não foi esclarecido, mas é provável que no

sistema haja uma competição entre a reação biológica (Equações [13]), que levou ao consumo de nitrato, e uma reação química que levou a produção de nitrato, ou a presença de outros micro-organismos. Em concentrações de sulfato inibitórias, a reação biológica é inibida com consequente absorção química do H_2S na forma de sulfetos.

Segundo Sublette (1998), para o *Thiobacillus denitrificans* o efeito inibitório da concentração de sulfato ocorre em concentrações que excedem 24 g L^{-1} e está relacionado ao aumento da força iônica no meio.

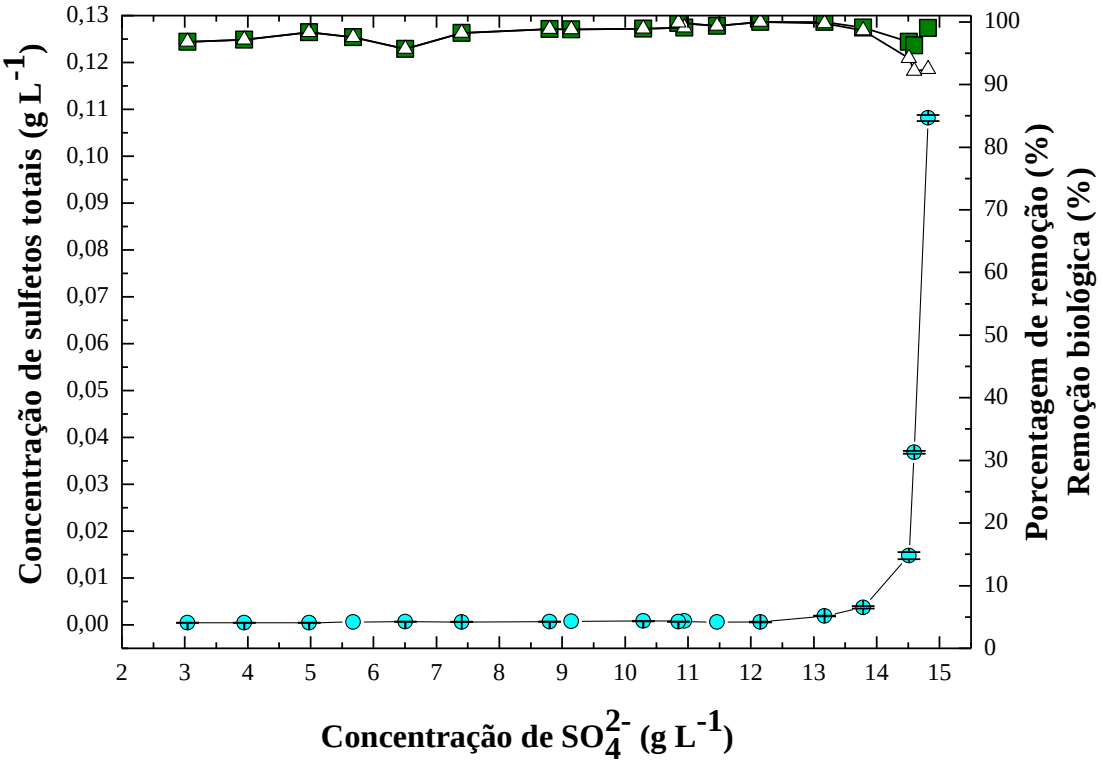

Figura 24. Porcentagem de remoção de H_2S (■), remoção biológica (Δ) e concentração de sulfetos totais no meio de recirculação de nutrientes (●), em diferentes concentrações de sulfato, no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno

5.5 Estudo do efeito da vazão de recirculação de nutrientes e do tempo de residência

Foram estudadas quatro vazões com velocidades superficiais do líquido de 9,13, 13,7, 18,3 e 22,8 m h^{-1} em quatro tempos de residência distintos, 57, 32, 16 e 9 s com uma carga de alimentação de 11,0 ± 0,2 g S^0 m^{-3} h^{-1}, no biofiltro de espuma de poro aberto. Para o biofiltro

de anéis de Pall foram utilizadas quatro vazões com velocidades superficiais do líquido de 15,8, 23,6, 31,5 e 39,4 m h^{-1} em quatro tempos de residência distintos, 59, 33, 17 e 9 s com uma carga de alimentação de 10,7 ± 0,1 g S^0 m^{-3} h^{-1}. O pH de ambos os biofiltros foi mantido em torno de 7,5. A concentração de sulfato foi mantida abaixo de 8 g L^{-1}, através da substituição diária de parte do meio de recirculação de nutrientes por meio fresco.

Nas Figuras 25 e 26 estão representadas as porcentagens de remoção dos biofiltros de espuma de poro aberto e de anéis de Pall, para cada velocidade superficial do líquido, em diferentes tempos de residência, sendo possível notar, nas mesmas, o efeito da vazão de recirculação de nutrientes e do tempo de residência sobre o processo de remoção.

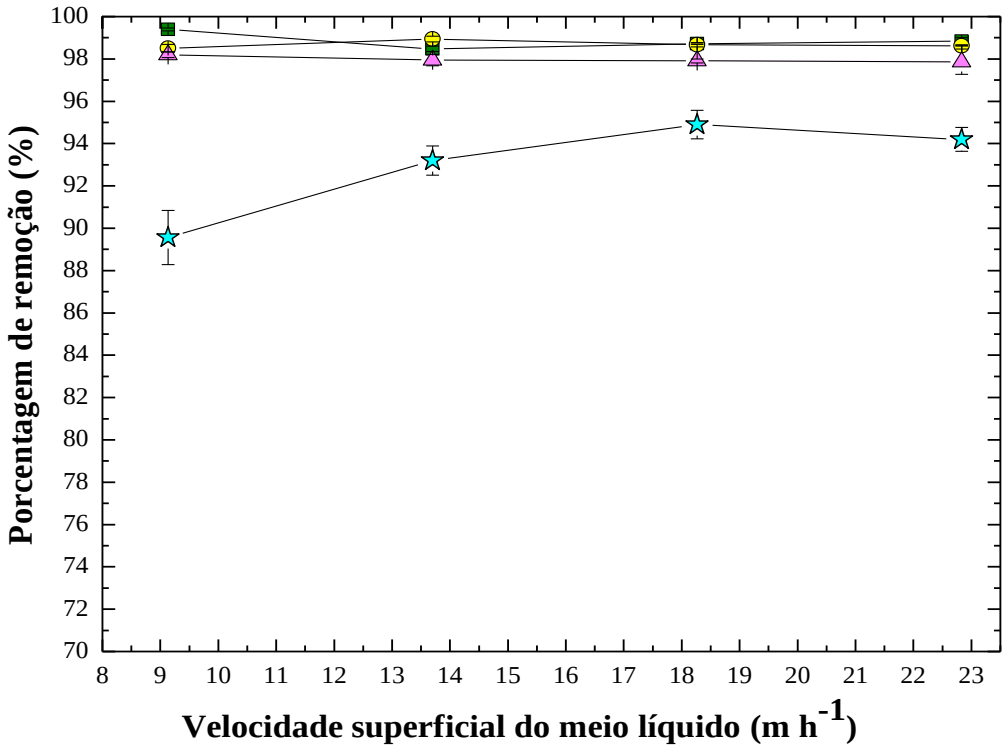

Figura 25. Porcentagem de remoção de H_2S em função da velocidade superficial do meio de recirculação nutrientes, em diferentes tempos de residência: (■) 57 s, (○) 32 s, (△) 16 s, (☆) 9 s, no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano

Para o biofiltro de espuma de poro aberto (Figura 25) foi possível observar que o efeito da diminuição do tempo de residência sobre a porcentagem de remoção somente é significativo para tempos de residência abaixo de 9 s. Em tempos superiores, o biofiltro manteve a remoção constante, a qual não foi afetada pelo aumento da vazão de recirculação de nutrientes. Também foi possível notar que com 9 s de tempo de residência, a vazão de

recirculação de nutrientes começava a afetar a remoção, uma vez que ao aumentar a vazão de 9,13 para 13,7 m h^{-1} houve um aumento de 3,6% na remoção, o que não é notado em tempos superiores.

Para o biofiltro de anéis de Pall (Figura 26) foi observado que a vazão de recirculação de nutrientes e o tempo de residência influenciaram mais sobre a eficiência quando comparado com o de espuma de poro aberto e que quanto menor o tempo de residência maior foi o efeito. Notou-se que quanto menor o tempo de residência, maior deve ser a vazão de recirculação de nutrientes para que seja atingida a máxima remoção.

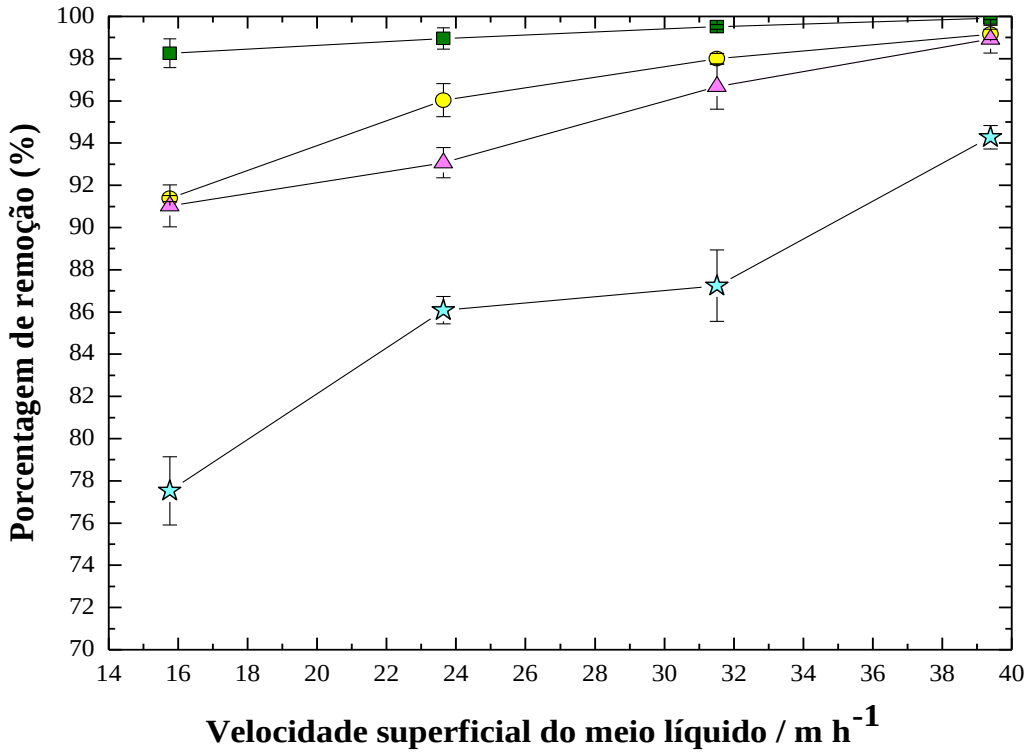

Figura 26. Porcentagem de remoção de H_2S em função da velocidade superficial do meio de recirculação de nutrientes, em diferentes tempos de residência: (■) 59 s, (●) 33 s, (▲) 17 s, (★) 9 s, no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno

Considerando que a área total do recheio do biofiltro de anéis de Pall (0,7232 m^2) era maior que a da espuma de poro aberto (0,5718 m^2), não podemos associar a maior dependência da vazão de recirculação de nutrientes do biofiltro de anéis de Pall com sua menor área específica. Então, o que pode estar implicado nisto é a maior facilidade de imobilização dos micro-organismos na espuma de poro aberto, do que nos anéis de Pall. No fim do ensaio, a biomassa imobilizada era de 8,25 x 10^9 células (g de espuma)$^{-1}$ e

$1{,}33 \times 10^8$ células (g de anel)$^{-1}$. Portanto, supõe-se que, devido à menor quantidade de micro-organismos imobilizados no biofiltro de anéis de Pall foi necessária uma maior vazão, para atingir o mesmo desempenho em um mesmo tempo de residência.

Outro ponto a ser questionado é quanto aos coeficientes de transferência de massa de ambos os suportes. Geralmente o coeficiente de transferência de massa gás-biofilme aumenta com o aumento da velocidade do gás e em alguns casos atinge um patamar, provavelmente devido ao arraste de gotas de líquido em altas velocidades. Por outro lado, o coeficiente aumenta, normalmente, com o aumento da velocidade do líquido, mas tende a ficar constante, ou aumentar levemente, em velocidades intermediárias. Isto pode estar relacionado à molhabilidade incompleta do suporte em baixas velocidades de líquido (KIM; DESHUSSES, 2008). Neste contexto, podemos associar a necessidade de uma maior vazão de recirculação no biofiltro de anéis de Pall, à molhabilidade dos suportes, ou seja, nos anéis de Pall a área molhada ficou incompleta em baixas vazões de recirculação de líquido.

5.6 Estudo do efeito da concentração de H_2S e da eficiência do processo

Para conhecer a capacidade máxima de remoção de H_2S dos biofiltros foi utilizado um tempo de residência de 34 s para ambos os biofiltros e uma vazão de recirculação de 160 L h^{-1} (18,3 m h^{-1}) para o biofiltro de espuma de poro aberto e de 345 L h^{-1} (39,4 m h^{-1}) para o biofiltro de anéis de Pall. Essas condições foram selecionadas considerando-as como ótimas.

O pH de ambos biofiltros foi mantido em torno de 7,5 e a concentração de sulfato abaixo de 8 g L^{-1}, uma vez que o acúmulo de produtos de oxidação gerou efeitos inibitórios nos micro-organismos.

Foram realizadas medidas de concentração de H_2S ao longo do biofiltro (Figuras 27 e 28) em paralelo com o aumento da concentração de entrada de 73 ppmv (10,0 g S^0 m^{-3} h^{-1}) a 157 ppmv (23 g S^0 m^{-3} h^{-1}) no biofiltro de espuma de poro aberto e de 69 ppmv (9,6 g S^0 m^{-3} h^{-1}) a 164 ppmv (23 g S^0 m^{-3} h^{-1}) no biofiltro de anéis de Pall.

Foi observado que no intervalo estudado, ambos os biofiltros apresentaram bom comportamento com uma porcentagem de remoção de 98% no biofiltro de espuma e de 99% no biofiltro de anéis de Pall. Em cargas superiores ao intervalo estudado, houve um acúmulo

de sulfetos no meio líquido o que desestabilizou o sistema pela inibição dos micro-organismos, e não permitiu o prosseguimento dos estudos.

Com este estudo, observou-se que a maior porcentagem de remoção ocorreu na primeira posição do biofiltro e que ao aumentar a concentração de alimentação de H_2S, a tendência foi diminuir a porcentagem ao longo do biofiltro. Nas Figuras 27 e 28 pode ser observado que o efeito do aumento da concentração de entrada é mais visível no biofiltro de anéis de Pall, o que poderia estar associado à menor quantidade de micro-organismos imobilizados comparado com o de espuma de poro aberto, como comentado anteriormente.

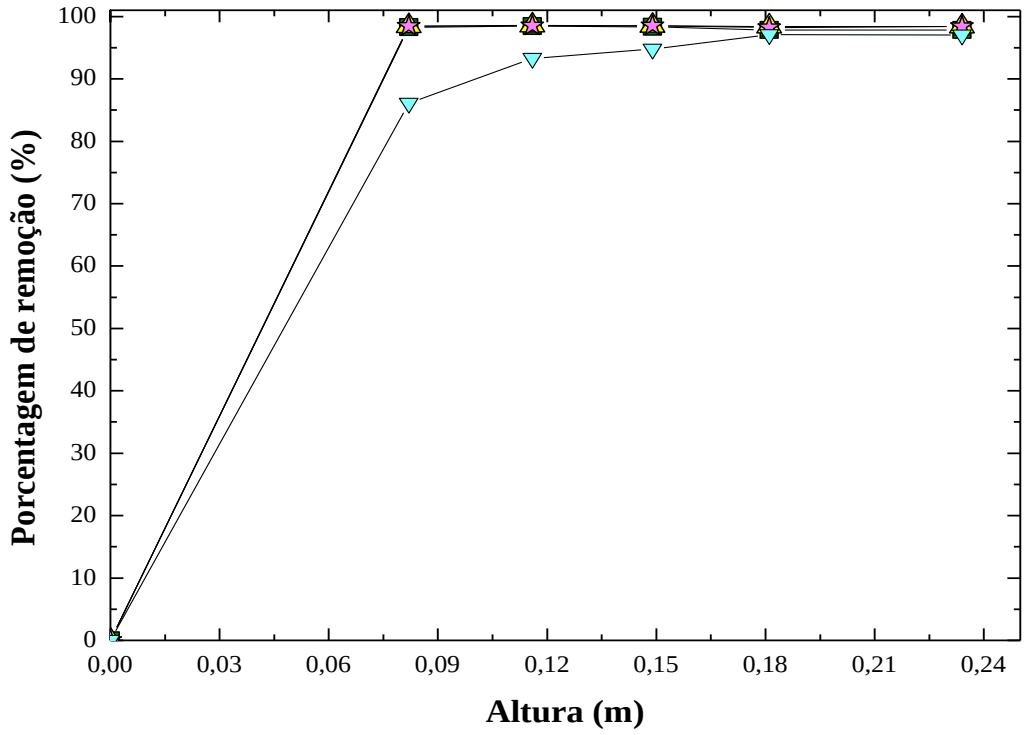

Figura 27. Porcentagem de remoção em função da altura do biofiltro, a distintas concentrações de H_2S: (■) 73 ppmv, (△) 97 ppmv, (☆) 132 ppmv e (▽) 157 ppmv, no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano

A sensibilidade do *Thiobacillus denitrificans* a sulfetos, já descrita anteriormente (SUBLETTE et al., 1998), foi confirmada durante os ensaios realizados no presente trabalho. Espécies tolerantes a sulfeto já foram selecionadas. Sublette e Woolsey (1989) descreveram uma espécie que tolerou concentrações acima de 56 mg L^{-1} (1,7 mM) de sulfeto e Krishnakumar e Manilal (1999) selecionaram uma que tolerou 400 mg L^{-1} (12,1 mM) de sulfeto.

Foi devido à sensibilidade deste micro-organismo a sulfetos que não foi possível realizar uma posterior modelagem matemática dos dados obtidos. Para que este estudo fosse realizado, seria necessário alimentar os biofiltros com concentrações de H_2S superiores às praticadas, para que se observasse a diminuição da porcentagem de remoção com o aumento da concentração de H_2S, mas isto levaria à inibição dos micro-organismos, já que o H_2S é muito solúvel no pH utilizado.

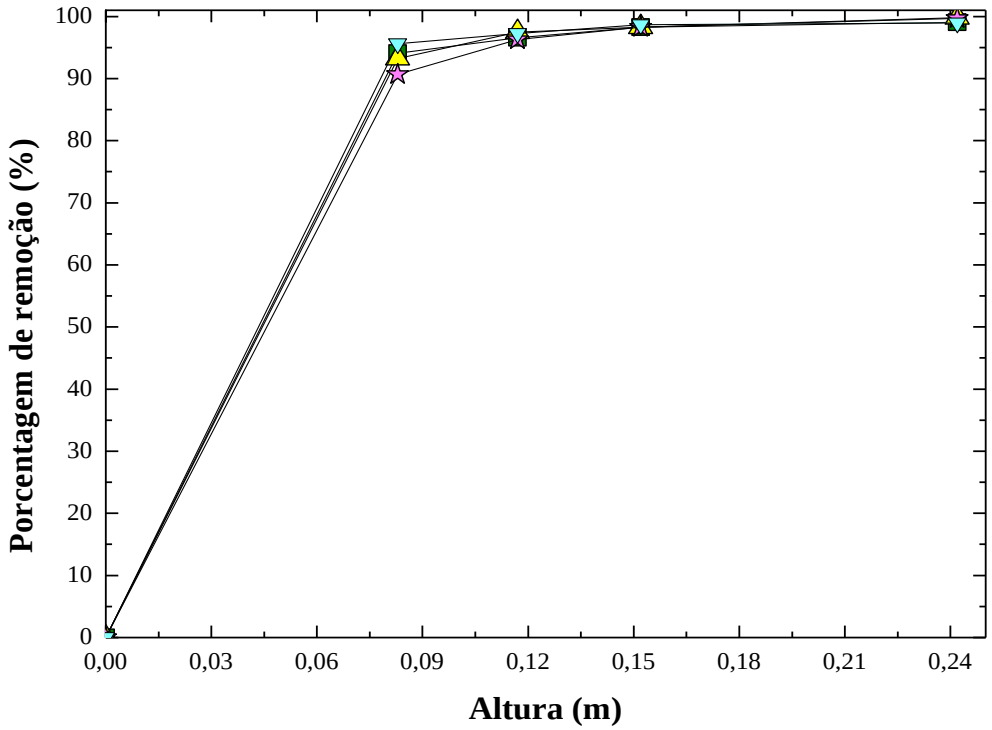

Figura 28. Porcentagem de remoção em função da altura, a distintas concentrações de H_2S: (■) 69 ppmv, (△) 99 ppmv, (☆) 134 ppmv e (▽) 164 ppmv, no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno

5.7 Determinação da eficácia de remoção

Nas Figuras 29 e 30 pode ser observada a capacidade de remoção em função da carga de alimentação de enxofre. No biofiltro recheado com espuma de poro aberto a remoção de H_2S foi mantida abaixo de 100% durante todo o período de ensaio que antecedeu a otimização do pH (Figura 29). A capacidade aproximou-se a 100% com o aumento do pH. Em valores de pH entre 6,9 e 8,6, o intervalo ótimo foi entre 7,6 e 8,5 . No

entanto, esta é uma situação limite para o micro-organismo, o que poderia desestabilizar o sistema ao longo do tempo.

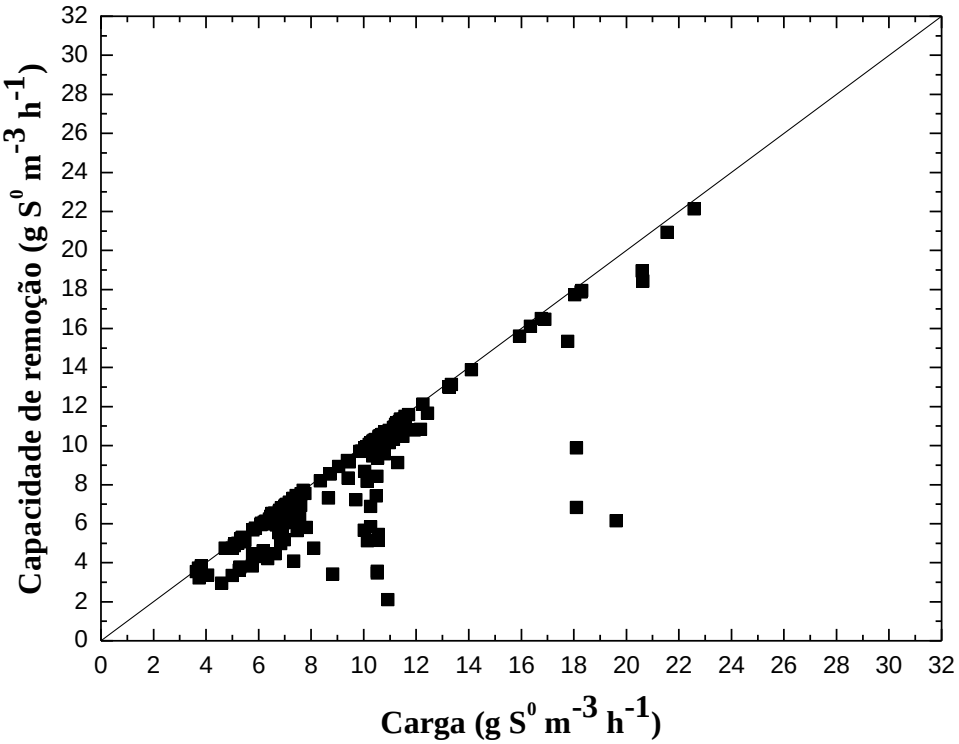

Figura 29. Capacidade de remoção de 100% (-) e real (■) em função da carga de saída do biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano

No biofiltro de anéis de Pall foi observado que a remoção de H_2S se aproximou a 100% durante todo o ensaio (Figura 30), exceto após as mudanças do meio de recirculação de nutrientes, as quais provocaram uma diminuição na remoção e em cargas superiores à 22,0 g S^0 m^{-3} h^{-1}, em que ocorreu o acúmulo de sulfetos totais, como comentado anteriormente. O fato do biofiltro de anéis de Pall ter apresentado um ótimo desempenho, apesar da pouca quantidade de micro-organismos imobilizados, comparado com a espuma de poro aberto, pode ser explicado pela presença de micro-organismos em suspensão, já que ficou evidente que os anéis de Pall não são um bom suporte para a imobilização dos micro-organismos. É por isto que a cada substituição do meio de recirculação de nutrientes, a porcentagem de remoção diminuía.

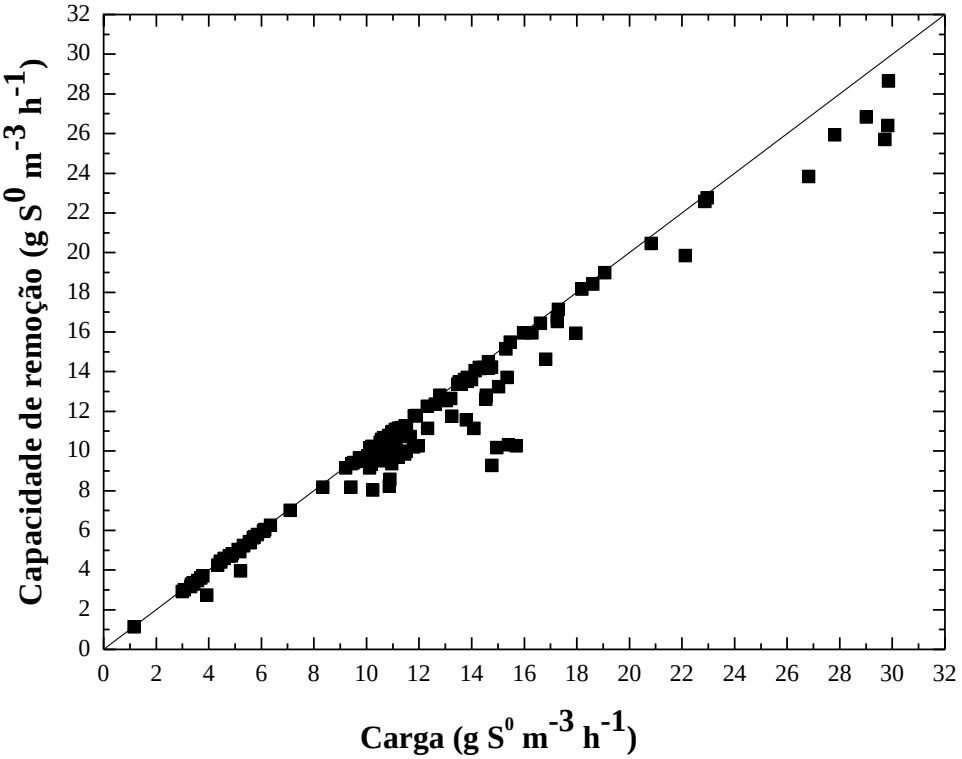

Figura 30. Capacidade de remoção de 100% (-) e real (■) em função da carga de saída do biofiltro de anéis de Pall de polipropileno

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados ensaios para o estudo da viabilidade de se converter lavadores químicos em biofiltros percoladores recheados com espuma de poro aberto de poliuretano e anéis de Pall de polipropileno, para a remoção de H_2S de ar.

Com o presente estudo, ficou evidente que os anéis de Pall de polipropileno não são um bom suporte para a imobilização de *Thiobacillus denitrificans*, portanto, no caso de uma conversão de um lavador químico, recheado com este suporte em biofiltro percolador, seria apropriada a substituição deste suporte por um com uma maior área superficial específica e com maior capacidade de adesão de micro-organismos.

Com o estudo do efeito do pH foi observado que o aumento do pH aumentou a porcentagem de remoção de H_2S, mesmo em valores acima do ótimo de crescimento do micro-organismo, sendo que nas condições utilizadas, o intervalo de pH ótimo para o *Thiobacillus denitrificans* foi entre 7,6 e 8,5. Por outro lado, o efeito inibitório da concentração de sulfato foi observado a partir de 16,5 g L^{-1} no biofiltro de espuma de poro aberto de poliuretano e de 13,0 g L^{-1} de sulfato no biofiltro de anéis de Pall de polipropileno, produzindo uma diminuição considerável na porcentagem de remoção.

Os efeitos da vazão de recirculação de nutrientes e do tempo de residência do gás foram mais notados no biofitro de anéis de Pall comparado com a espuma de poro aberto, devido, provavelmente, às características do suporte, que além de possuir baixa área superficial específica, é de difícil adesão dos micro-organismos.

A carga de alimentação máxima de H_2S alcançada foi em torno de 22,0 g S^0 $m^{-3}h^{-1}$ em ambos biofiltros. Provavelmente no biofiltro de anéis de Pall, o bom desempenho do biofiltro foi mantido pela ação dos micro-organismos em suspensão no meio líquido, já que os micro-organismos imobilizados estavam em menor quantidade do que no biofiltro de espuma de poro aberto.

REFERÊNCIAS

ABEDINI, R.; SALOOKI, M. K. Simple molar flow modeling and simulation of catalytic beds in Claus process. **Petroleum and Coal**, v. 52, n. 3, p. 173-178, 2010.

CHITWOOD, D. E.; DEVINNY, J. S.; REYNOLDS, F. E. Jr. Evaluation of a two-stage biofilter for treatment of POTW waste air. **Environmental Progress**, v. 18, n. 3, p. 212-221, 1999.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSEL, R. R. **Standards methods for examination of water and wastewater**. 17th ed. Washington: APHA/ AWWA/ WPCF, 1989.

DESHUSSES, M. A. Application of immobilized cells for air pollution control. **Cleaning air Naturally**, v. 8B, n. 5, p. 507-526, 2005.

DESHUSSES, M. A; COX, H. H. J. Biotrickling filters for air pollution control. In: BITTON, G. **The encyclopedia of environmental microbiology**. New York: Wiley, 2002. v. 2, p. 782-795.

DESHUSSES, M. A.; GABRIEL, D. Biotrickling filter tecnology. In: SHAREEFDEEN, Z.; SINGH, A. S. **Biotechnology for odor and air pollution control**. Berlin: Springer, 2005. Cap. 7, p. 146-167.

GABRIEL, D.; DESHUSSES, M. A. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H_2S emission control. **Engineering**, v. 100, n. 11, p. 6308-6312, 2003.

GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Hydrogen sulfide removal from gaseous effluents. In: DONATI, E. R.; SAND, W. **Microbial processing of metal sulfides**. Dordrecht: Springer, 2007. v. 4, cap. 15, p. 287-309.

GONG, J.; ZHANG, Z. Biological and chemical oxidation during oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*. **Huanjing Kexue Xuebao**, v. 26, n. 3, p. 477-482, 2006.

JANSSEN, A. J. H.; RUITENBERG, R.; BUISMAN, C. J. N. Industrial applications of new sulfur biotechnology. **Water Science &Technology**, v. 44, n. 8, p. 85-90, 2001.

JENSEN, A. B.; WEBB, C. Treatment of H_2S containing gases: a review of microbiological alternatives. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, n. 1, p. 2-10, 1995.

JIN, Y.; VEIGA, M. C.; KENNES, C. Autotrofic deodorization of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 80, n. 9, p. 998-1004, 2005.

KELLY, D. P.; WOOD, A. P.; STACKEBRANDT, E. Genus II. *Thiobacillus* Beijerinck 1904[b], 597[AL]. In: BRENNER, D. J.; KRIEG, N. R.; STALEY, J. T.; GARRITY, G. M. **Bergey's manual of systematic bacteriology**. 2nd ed. New York: Springer, 2005. v. 2, p. 764-769.

KIM, S.; DESHUSSES, M. A. Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 4, p. 841-855, 2008.

KRISHNAKUMAR, B.; MANILAL, V. B. Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions. **Biotecnology Letters**, v. 21, n. 5, p. 437-440, 1999.

LESON, G.; WINER, A. M. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 41, n. 8, p. 1045-1054, 1991.

LOMANS, B. P.; POL, A.; OP DEN CAMP, J. M. Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds in anoxic environments. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 55-60, 2002.

MA, Y. L.; YANG, B. L.; ZHAO, J. L. Removal of H_2S by *Thiobacillus denitrificans* immobilized on different matrices. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 16, p. 2041-2046, 2006.

MAHMOOD, Q.; ZHENG, P.; CAI, J.; HAYAT, Y.; HASSAN, M. J.; WU, D.; HU, B. Sources of sulfide in waste streams and current biotechnologies for its removal. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 8, n. 7, p. 1126-1140, 2007.

PRADO, O. J.; REDONDO, R. M.; LAFUENTE, J.; GABRIEL, D. Retrofitting of an industrial chemical scrubber into a biotrickling filter: performance at a gas contact time below 1 s. **Journal of Environmental Engineering**, v. 135, n. 5, p. 359-366, 2009.

REVAH, S.; MORGAN-SAGASTUME, J. M. Methods of odor and VOC control. In: SHAREEFDEEN, Z. S.; SINGH, A. **Biotechnology for odor and air pollution control**. Berlin: Springer, 2005. Cap. 3, p. 29-63.

RODIER, J. **Análisis de las aguas**. Barcelona: Omega, 1998.

SASSI, M.; GUPTA, A. K. Sulfur recovery from acid gas using the Claus process and high temperature air combustion (HiTAC) tecnology. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 4, n. 5, p. 502-511, 2008.

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. M.; AIDAN, A.; AHMED, W.; KHATRI, M. B.; ISLAM, M.; LECHEHEB, R.; SHAMS, F. Hydrogen sulphide removal using a novel biofilter media. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 3, n. 2, p. 74-77, 2010.

SINGH, A.; SHAREEFDEEN, Z.; WARD, O. P. Bioscrubber technology. In: SHAREEFDEEN, Z.; SINGH, A. S. **Biotechnology for odor and air pollution control**. Berlin: Springer, 2005. Cap. 8, p. 169-193.

SUBLETTE, K. L. Aerobic oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 29, n. 6, p. 690-695, 1987.

SUBLETTE, K. L. Microbial treatment of sour gases for the removal and oxidation of hydrogen sulfide. **Gas Separation & Purification**, v. 4, n. 2, p. 91-96, 1990.

SUBLETTE, K. L.; SYLVESTER, N. D. Oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*: desulfurization of natural gas. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 29, n. 2, p. 249-257, 1987.

SUBLETTE, K. L.; WOOLSEY, M. E. Sulfide and glutaraldehyde resistant strains of *Thiobacillus denitrificans*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 34, n. 4, p. 565-569, 1989.

SUBLETTE, K. L.; KOLHATKAR, R.; RATERMAN, K. Technological aspects of the microbial treatment of sulfide-rich wastewaters: a case study. **Biodegradation**, v. 9, n. 3-4, p. 259-271, 1998.

SUBLETTE, K. L.; McCOMAS, C.; JENNEMAN, G.; BALA, G. Characterization of a novel biocatalyst system for sulfide oxidation. **Biotechnology Progress**, v. 17, n. 3, p. 439-446, 2001.

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

VAN GROENESTIJN, J. W.; KRAAKMAN, N. J. R. Recent developments in biological waste gas purification in Europe. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, n. 2-3, p. 85-91, 2005.

WEBSTER, T. S.; DEVINNY, J. S.; TORRES, E. M.; BORRAT, S. S. Biofiltration of odors, toxic and volatile organic compounds from publicy owned treatment works. **Environmental Progress**, v. 5, n. 3, p. 141-147, 1996.

ZHANG, L.; SCHRYVER, P. D.; GUSSEME, B. D.; MUYNCK, W. D.; 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 [22]:

$$\text{EBRT (s)} = \frac{\text{V (m}^3\text{)}}{\text{Q (m}^3\text{h}^{-1}\text{)}} \frac{3600\ \text{(s)}}{1\ \text{(h)}} \qquad [22]$$

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 [23]:

$$\text{L}\left(\text{g m}^{-3}\,\text{h}^{-1}\right) = \overline{\text{C}}_0\left(\text{g m}^{-3}\right)\frac{\text{Q (m}^3\text{h}^{-1}\text{)}}{\text{V (m}^3\text{)}} \qquad [23]$$

Concentração de H_2S

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 [24].

$$C_i\ (ppmv) = \frac{\overline{C}_i\ (g\ m^{-3})\left[0{,}082\ (273+T(°C))\right](L\ mol^{-1})}{MM\ (g\ mol^{-1})\ P\ (atm)}\frac{10^3\ mL}{1\ L} \quad [24]$$

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 [25].

$$EC\ (g\ m^{-3}\ h^{-1}) = \frac{Q\ (m^3\ h^{-1})}{V\ (m^3)}\ [\overline{C}_0\ (g\ m^{-3})\ -\ \overline{C}_S\ (g\ m^{-3})] \quad [25]$$

Porcentagem de remoção

A porcentagem de remoção é definida segundo a equação [26]:

$$R\ (\%) = 100\ \left(\frac{C_0 - C_S}{C_0}\right) \quad [26]$$

Porcentagem de remoção biológica

Dada à possível absorção do H_2S no meio líquido, define-se outra porcentagem de remoção como porcentagem de remoção biológica, Rb. Este termo considera a remoção que realmente ocorre por ação dos micro-organismos. Para seu cálculo deve-se fazer um balanço de massa do sistema, segundo as equações de [27] a [32]:

$$(A) = (E) - (S) - (R) \quad [27]$$

Sendo:

$$E\ (g\ h^{-1}) = \overline{C}_0 (g\ m^{-3})\ Q\ (m^3 h^{-1}) \quad [28]$$

$$S\ (g\ h^{-1}) = \overline{C}_S\ (g\ m^{-3})\ Q\ (m^3 h^{-1}) \quad [29]$$

$$A\ (g\ h^{-1}) = \frac{\Delta \overline{C}_L\ \left(g\ m^{-3}\right)}{\Delta t\ (h)}\ V_L (m^3) \quad [30]$$

(A): velocidade de acumulação do composto no meio de recirculação.

(E): velocidade de entrada do composto no sistema.

(S): velocidade de saída do composto do sistema.

(R): velocidade de remoção biológica do contaminante pela biomassa.

Por tanto:

$$(R) = (E) - (S) - (A) = Q\left(\overline{C}_0 - \overline{C}_S\right) - \frac{\Delta \overline{C}_L}{\Delta t}\ V_L \quad [31]$$

E, a porcentagem de remoção real:

$$Rb = \frac{(R)}{(E)} = \frac{Q\left(\overline{C}_0 - \overline{C}_S\right) - \frac{\Delta \overline{C}_L}{\Delta t}\ V_L}{\overline{C}_0\ Q} \quad [32]$$

APÊNDICE

Curvas de calibração

Determinação de nitrato

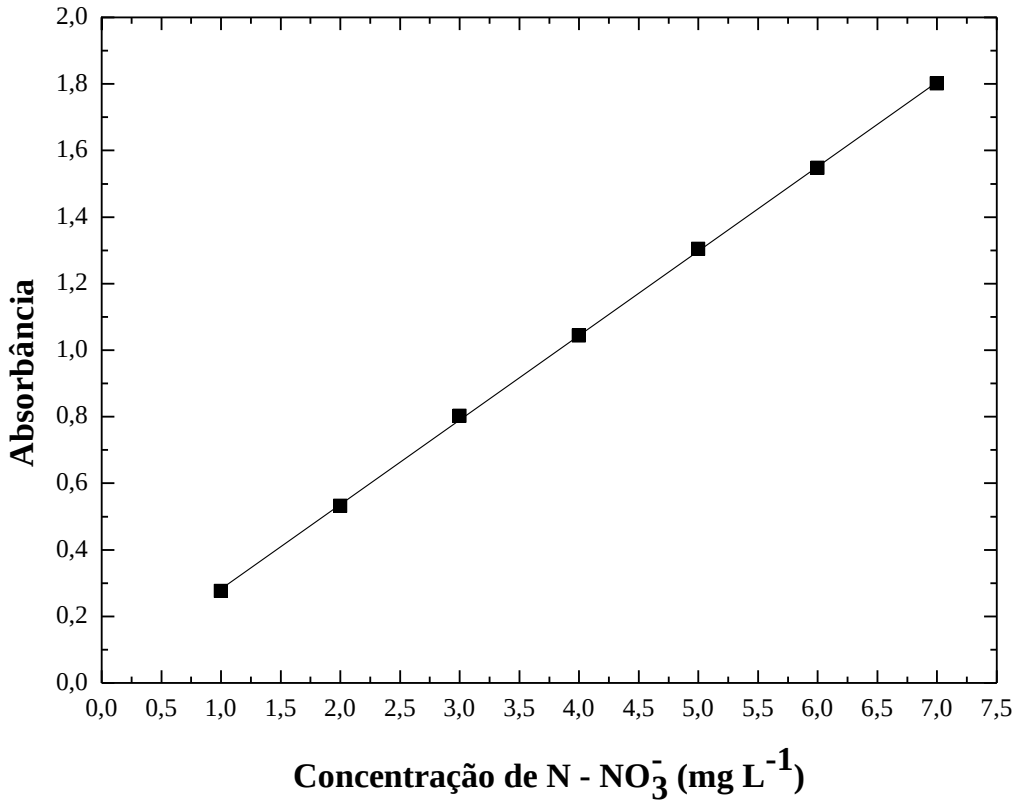

Figura 31. Curva padrão de nitrato.

A equação da reta obtida foi y = 0,2538 + 0,0284 e o coeficiente de regressão linear de 0,9997.

Determinação de nitrito

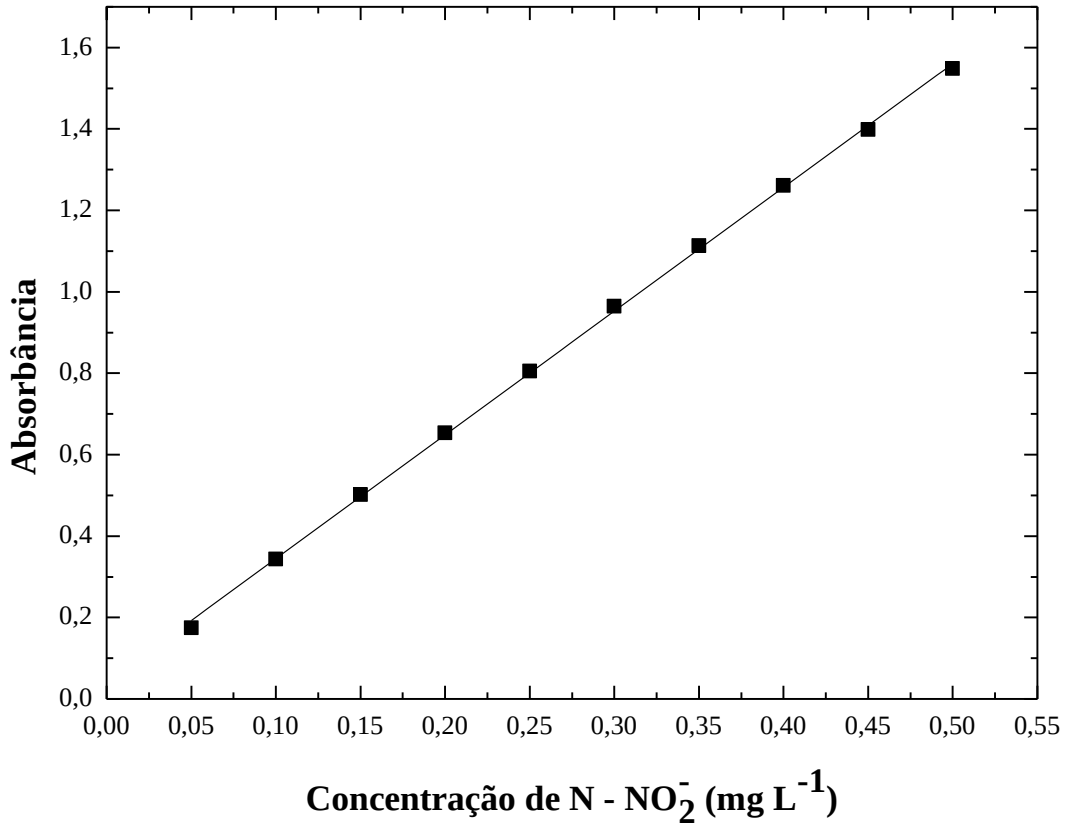

Figura 32. Curva padrão de nitrito.

A equação da reta obtida foi y = 3,0400 x + 0,0406 e o coeficiente de regressão linear de 0,9994.

Determinação de sulfato

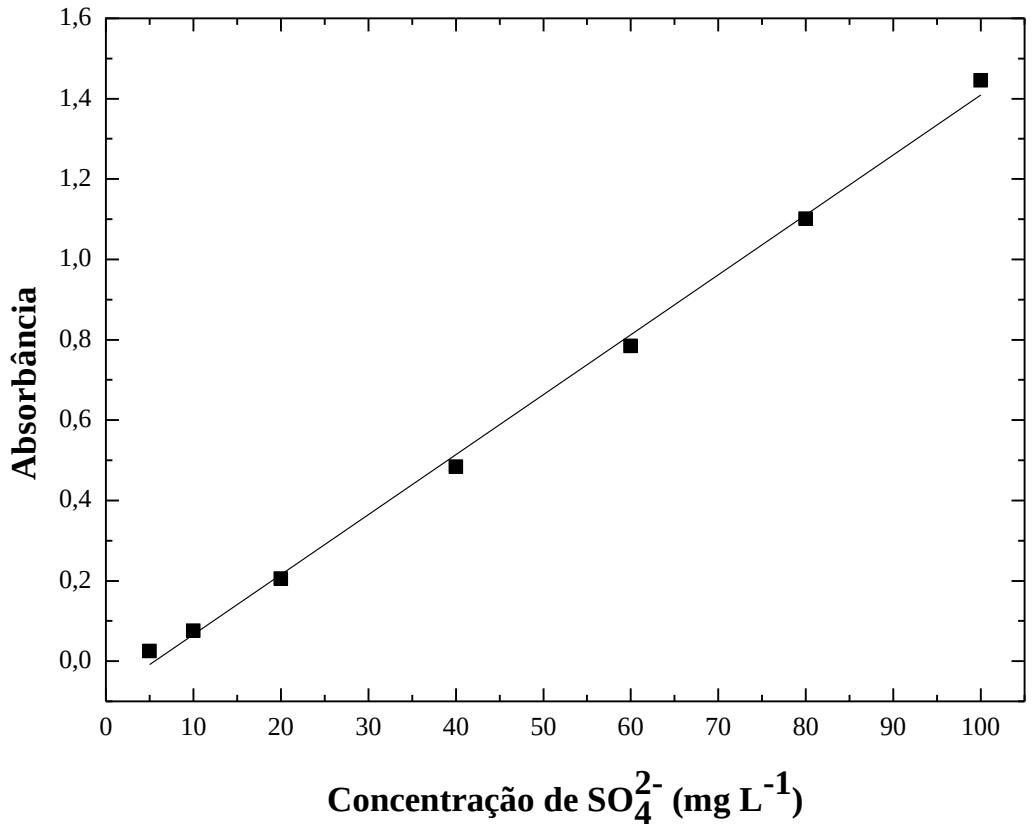

Figura 33. Curva padrão de sulfato.

A equação da reta obtida foi y = 0,014 x – 0,08 e o coeficiente de regressão linear de 0,997.