

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE GÁS SULFÍDRICO
CONCENTRADO PARA TRATAMENTO DO BIOGÁS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Gabriele Mônego Araújo

**Santa Maria, RS, Brasil
2013**

REMOÇÃO BIOLÓGICA DE GÁS SULFÍDRICO CONCENTRADO PARA TRATAMENTO DO BIOGÁS

Por

Gabriele Mônego Araújo

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos**

Orientador: Prof. Dr. Djalma Dias da Silveira

**Santa Maria, RS, Brasil
2013**

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE GÁS SULFÍDRICO CONCENTRADO
PARA TRATAMENTO DO BIOGÁS**

elaborada por
Gabriele Mônego Araújo

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

Comissão Examinadora:

Djalma Dias da Silveira, Dr.
(Presidente/Orientador)

Jorge Orlando Cuéllar Noguera, Dr.
(UFSM)

Odorico Konrad, Dr.
(UNIVATES)

Santa Maria, 12 abril de 2013.

DEDICATÓRIA

In memoriam: à todas as vítimas da boate kiss.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

Meus pais, Mariéia e Newton Araújo, pelo incansável apoio e incentivo para que eu e meus irmãos tivéssemos uma boa formação profissional. Nossos primeiros e eternos provedores de conhecimentos, torcedores vibrantes de nossas vitórias e consoladores das “não” vitórias. Meu maior e melhor agradecimento!

Meu namorado, Peter Elbern pelo apoio e paciência nos momentos difíceis.

Ao professor Djalma Dias da Silveira, pela sua humildade e sabedoria, em passar seus conhecimentos, ensinamentos e conselhos sempre pertinentes. Foram alguns anos trabalhando e convivendo, tempo este que contribuiu na solidificação de minha formação pessoal e profissional. Atualmente em que muitos perdem seus valores em momentos difíceis, o Professor sempre se manteve íntegro e verdadeiro. Grata pela oportunidade!

Aos colegas, amigos, companheiros, que me auxiliaram nesse trabalho: Ana Marcell Soares, Giselle Machado e Bruno Aita – Agradecida pela amizade, profissionalismo, apoio e importante auxílio para conclusão desse trabalho. E também aos colegas de mestrado Matias Marchesan e Fernando Hamerski.

Aos laboratoristas Alfeu e Helena pela amizade, conversas, trocas de informações durante esta jornada.

À Diana Murrat e ao Prof. Leandro Carvalho, pelo apoio nas análises de sulfetos.

À Laura Bedin Denardi e ao Prof. Sydney Alves, pela contribuição no conhecimento dos processos microbiológicos.

Ao Stefen Pujol e Prof. Celso Aita, pelo apoio nas análises do biogás.

A rede BiReSb – Biogas from Residues in Southern Brazil. Cooperação Brasil-Alemanha.

A todos os professores que contribuíram para minha formação, desde o longínquo material até hoje.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, dentro e fora do ambiente acadêmico.

Muito Obrigada!

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

REMOÇÃO BIOLÓGICA DE GÁS SULFÍDRICO CONCENTRADO PARA TRATAMENTO DO BIOGÁS

Autora: Gabriele Mônego Araújo

Orientador: Djalma Dias da Silveira

Data e Local de Defesa: Santa Maria, 12 Abril de 2013.

O biogás é um produto do processo da degradação microbiológica da matéria orgânica. Este gás consiste principalmente em metano, dióxido de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio. A alta concentração de metano faz com que o biogás seja um combustível atraente e o seu uso resolve um problema de emissão, já que o metano tem um efeito poluente superior ao dióxido de carbono. O sulfeto de hidrogênio, embora esteja presente em pequenas quantidades, é um gás altamente tóxico e corrosivo, além de ser um dos maiores poluentes da atmosfera. Nesse sentido, dedicou-se este trabalho a investigar a eficiência de remoção de H_2S por processo de biofiltração em um fluxo de biogás sintético. Os processos biológicos constituem-se como uma alternativa bastante interessante quando comparados aos processos físico-químicos, sendo que a biofiltração é o processo mais amplamente utilizado. Realizou-se estudo experimental em biorreator modelo biofiltro e avaliou-se como meio suporte esponja natural para imobilização dos microrganismos do gênero *T. thioparus* e lodo ativado como meio para aclimatação das bactérias. O experimento decorreu no período de 31 dias, com uma vazão de $0,02 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, um tempo de residência do leito vazio de 190s, e uma concentração de afluente de 10000 ppm_v . Durante o estudo a temperatura do sistema manteve-se na faixa mesofílica registrando-se uma média de $28,3^\circ\text{C}$, porém o pH conservou-se em um faixa abaixo da recomendada para bactérias *T.thioparus*, atingindo $\text{pH} = 2,48$. A umidade do meio permaneceu em torno de 55%. A eficiência de remoção atingida foi de 67% correspondendo a uma concentração efluente de 3314 ppm_v para uma capacidade de eliminação de $177 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Entretanto, a concentração final de metano diminuiu de 59,9% para 49,5% isso se explica pela diluição do gás pelo ar fornecido ao sistema, o qual é essencial para suprir as necessidades microbiológicas requeridas para a oxidação do H_2S . Os resultados mostram que é possível utilizar a esponja natural para biorremoção do H_2S .

Palavras-Chave: biofiltração, biogás, gás sulfídrico, esponja natural.

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Process Engineering
Federal University of Santa Maria

BIOLOGICAL REMOVAL OF CONCENTRATE HYDROGEN SULFIDE FOR TREATMENT OF BIOGAS

Author: Gabriele Mônego Araújo

Adviser: Djalma Dias da Silveira

Place and date of defense: Santa Maria, April 12th, 2013.

The biogas is a product of the microbiological degradation process of organic matter. Biogas consists mainly in methane, carbon dioxide and small amounts of hydrogen, nitrogen and hydrogen sulfide. The high methane concentration in biogas made it an attractive fuel and its use solves a problem of emission, since methane has a polluting effect superior than of carbon dioxide. The hydrogen sulfide, although present in small amounts, is a toxic and highly corrosive gas, and besides being a major pollutants of the atmosphere. In this sense, this work is dedicated to investigate the removal efficiency for H₂S biofiltration process in a synthetic biogas flow. The biological processes it is an interesting alternative as compared to physical-chemical processes, and the biofiltration represents the most widely used. Performed an experimental bioreactor biofilter model and evaluated vegetable sponge as a packing for immobilization of microorganisms of the genus *T. thioparus* and activated sludge as medium for acclimatization of bacteria. The experiment took place within 31 days, with a flow gas of 0.02 m³.h⁻¹, a residence time of empty bed of 190s and an affluent concentration of 10000 ppm_v. During the study the system temperature kept in mesophilic range registering 28.3°C as average, however the pH range preserved below of recommended at *T. thioparus* bacteria, reaching pH = 2.48. The moisture of the environment remained around 55%. The removal efficiency achieved was 67% corresponding to an effluent concentration of 3314 ppm to an elimination capacity of 177 g.m⁻³.h⁻¹. However, the final concentration of methane decreases from 59.9% to 49.5% this is explained by the dilution of the gas by supplied air system, which is essential to feed the microbiological requirements for the H₂S oxidation. The results show that it is possible to apply the vegetable sponge to biofiltration of H₂S.

Keywords: biofiltration, biogas, hydrogen sulfide, natural sponge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Típico processo de digestão anaeróbia.	20
Figura 2 - Visualização ampliada do biofilme no interior do filtro.....	28
Figura 3 – Mecanismos da biofiltração.....	29
Figura 4 - Modelo típico de um sistema de biofiltração.	30
Figura 5 - Mecanismos da biopercolação.....	31
Figura 6 - Modelo de biolavador para tratamento gasoso.	32
Figura 7 – Esponja vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>).....	36
Figura 8 - Sistema de biofiltração.....	42
Figura 9 - Foto do sistema de biofiltração.	44
Figura 10 - Meio de cultura da bactéria <i>Thiobacillus thioparus</i>	47
Figura 11 - Preparação do meio filtrante.	47
Figura 12 - Bucha vegetal saturada em lodo ativado e microrganismos.	48
Figura 13 - Empacotamento do recheio.	48
Figura 14 - Deposição de percolado um pouco antes da coleta.	54
Figura 15 - Amostra de percolado após coleta do fundo do biofiltro.	55
Figura 16 - Termômetro para medidas de temperatura do sistema de biofiltração. ..	55
Figura 17 - Variação da temperatura ao longo do tempo.	61
Figura 18 - Análise da temperatura e concentrações de efluente ao longo do tempo.	62
Figura 19 - Influência da temperatura na eficiência de remoção.....	63
Figura 20 - Variação do pH ao longo dos dias.	64
Figura 21 - Comportamento do pH e das concentrações efluente do gás ao longo dos dias.....	65
Figura 22 - Comportamento do pH e da eficiência de remoção do biofiltro ao longo dos dias.....	66
Figura 23 - Recheio filtrante no 3º dia de experimento (24-out).(Cor marrom escuro)	68
Figura 24 - Recheio filtrante no 16º dia de experimento (06-nov).(Cor marrom claro)	68
Figura 25 - Recheio filtrante no 30º dia de experimento (21-nov). (Presença de regiões esbranquiçadas)	69

Figura 26 - Acúmulo de percolado, 2º dia (24-out).....	70
Figura 27 - Percolado coletado no 24º dia de trabalho (14-nov).	70
Figura 28 – Suporte utilizado à partir de esponja vegetal em estado <i>in natura</i> (<i>Luffa cyllindrica</i>).	71
Figura 29 - Imagens do meio filtrante após término do experimento.....	72
Figura 30 - Comportamento concentração efluente e sua respectiva eficiência de remoção	74
Figura 31 - Capacidade de eliminação e a taxa de carregamento volumétrico de H ₂ S ao longo dos dias.	76

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Composição média do biogás.	21
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do H ₂ S.	23
Tabela 3 - Grau de exposição ao H ₂ S e os sintomas decorrentes.	24
Tabela 4 - Condições operacionais da biofiltração para tratamento de poluentes gasosos.	35
Tabela 5 - Parâmetros usados para os projetos e análises de biofiltros.	40
Tabela 6 - Principais dimensões do biofiltro.	41
Tabela 7- Componentes e suas funções no sistema de biofiltração.	43
Tabela 8 - Condições de operação do sistema.	44
Tabela 9 - Meio DSM 505.	46
Tabela 10 - Porosidade da esponja vegetal.	59
Tabela 11 - Porosidade do leito.	60
Tabela 12 - Resumo geral da operação contínua do sistema de biofiltração.	73
Quadro 13 - Capacidades de eliminação verificadas na literatura.	77
Quadro 14 - Quadro comparativo das concentrações de entrada e saída do metano no biofiltro.	79
Quadro 15 - Quadro com dados encontrados na literatura.	80

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abreviaturas e siglas:

ANP – Agência Nacional do Petróleo
CFC - Flúor-Cloro-Carbono
COE - Compostos Orgânicos de Enxofre
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs - Compostos Orgânicos Voláteis
EPA - Environmental Protection Agency
FID - Flame Ionization Detector
HAP - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change
LACHEM - Laboratório de Análises Químicas
OMS - Organização Mundial de Saúde
OSHA – Occupational Safety & Health Administration
pH – Potencial Hidrogeniônico
ppm_v – Partes Por Milhão (em volume)
SMDE - Static Mercury Drop Electrode
UFSM – Universidade Federal de Santa Maria
UP - ultrapuro
UV – ultravioleta

Variáveis de equações:

α – porosidade do filtro
 α_{buchas} – porosidade da bucha vegetal
 A_f – área superficial do filtro (m²)
CE - Capacidade de eliminação (g.m⁻³.h⁻¹)
 C_{af} - concentração de gás afluente (g.m⁻³);
 C_{ef} - concentração de gás afluente (g.m⁻³)
 $C_{\text{H}_2\text{S}[\text{ppm}]}$ – concentração real (ppm_v)
 C_p - concentração lida na voltametria (mg.L⁻¹)
 ε - Eficiência de Remoção (%)
 $M_{\text{H}_2\text{S}}$ - massa molar de H₂S (g.mol⁻¹);
 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – massa de água (g)
 M_{SS} ou m_b – massa de material suporte seco (g)
 m_t – massa total do leito (suporte + água, g)
 ρ – massa específica da água a 25°C (g/cm³)
 Q - vazão de corrente gasosa (L.h⁻¹ ou m³.h⁻¹)
 t - tempo de coleta da amostra (h)
TCS – taxa de carregamento superficial (m³.m⁻².h⁻¹)
TCMS – taxa de carregamento mássico superficial (g.m⁻².h⁻¹)
TCMS – taxa de carregamento volumétrico (m³.m⁻³.h⁻¹)
TCMS – taxa de carregamento mássico volumétrico (g.m⁻³.h⁻¹)
TRLV – tempo de residência do leito vazio (s)
 U – teor de umidade (%)
 V_a – volume de água no leito (cm³)

V_V – volume de vazios (cm^3)
 V_t – volume total do leito (cm^3 ou m^3)
 V - volume da amostra (L)
 V_R - volume do reator (m^3)
 V_{cntp} - volume molar corrigido para 1 atm e 25°C ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Fórmulas químicas:

H_2S – Gás sulfídrico, ácido sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio.
 CH_4 – Metano
 CO_2 – Dióxido de carbono
 H_2O – Água, óxido de hidrogênio.
 N_2 – Nitrogênio
 H_2 – Hidrogênio
 Cl – Cloro
 P – fósforo
 S – enxofre
 O – oxigênio
 K – potássio
 O_3 – ozônio
 SO_2 – dióxido de enxofre
 SO_3 – trióxido de enxofre
 SO_4^{-2} – íon sulfato
 H^{+2} e H^+ – íon de hidrogênio
 S^{-2} – sulfeto
 S^0 – enxofre elementar
 OH^- - íon hidroxila
 Na_2CO_3 – carbonato de sódio
 NaOH – Hidróxido de Sódio
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – Sulfato de amônio.
 K_2HPO_4 – ácido fosfórico
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Sulfato de Magnésio heptahidratado
 CaCl_2 – Cloreto de Cálcio
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto férrico hexahidratado
 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Sulfato de Magnésio hidratado
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – tiosulfato de sódio pentahidratado

SUMÁRIO

SUMÁRIO	12
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos	17
1.1.1 Objetivo geral	17
1.1.2 Objetivos específicos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Biogás.....	18
2.1.1 História	18
2.1.2 Processo de digestão anaeróbia	19
2.1.3 Composição do biogás.....	21
2.2 Poluição atmosférica.....	22
2.2.1 Gás Sulfídrico (H ₂ S)	22
2.3 Tratamento do sulfeto de hidrogênio	26
2.3.1 Processos Físico-Químicos.....	26
2.3.1.1 Absorção	26
2.3.1.2 Adsorção	27
2.3.1.2 Oxidação a seco	27
2.3.2 Processos Biológicos	28
2.3.2.1 Biofiltro.....	28
2.3.2.2 Biopercolador.....	30
2.3.2.3 Biolavador.....	32
2.4 Microrganismos utilizados na remoção do H ₂ S	33
2.5 Parâmetros operacionais da biofiltração.....	34
2.5.1 Material Suporte	34
2.5.1.1 Esponja vegetal (Luffa cylindrica)	35
2.5.2 Temperatura.....	37
2.5.4 Umidade.....	38
2.5.5 Nutrientes.....	39
2.6 Parâmetros de Projetos	40
3 METODOLOGIA	41
3.1 Generalidades	41
3.2 Concepção e montagem do sistema de biofiltração	41
3.3 Preparo do Suporte Microbiológico.....	45
3.4 Microrganismos e Meio de Cultura	46
3.5 Empacotamento do Biofiltro.....	48
3.6 Aclimação dos microrganismos e Adição de Nutrientes	49
3.7 Porosidade do leito	50
3.8 Métodos Analíticos	51
3.8.1 Análise voltamétrica para determinação de sulfeto (S ⁻²)	51

3.8.2 Análise Cromatográfica para determinação do metano	53
3.9 Parâmetros Físico-Químicos	54
3.9.1 Medição do pH	54
3.9.2 Medição de temperatura	55
3.9.3 Umidade	56
3.10 Capacidade de Eliminação	56
3.11 Eficiência de Remoção	57
3.12 Taxa de carregamento mássico volumétrico	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 Parâmetros físico-químicos	59
4.1.1 Porosidade	59
4.1.2 Temperatura.....	60
4.1.3 Potencial Hidrogeniônico	63
4.1.4 Umidade do leito	67
4.2 Observações visuais do sistema de biofiltração	67
4.2.1 Coloração.....	67
4.2.2 Colmatação do leito.....	72
4.3.1 Eficiência de Remoção (ϵ).....	73
4.3.2 Capacidade de Eliminação (CE)	75
4.4 Análise de metano (CH ₄)	78
4.5 Resultados da literatura	79
5 CONCLUSÕES	82
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	83
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
APÊNDICES	95

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2012 o mundo ultrapassou a marca de sete bilhões de habitantes, os brasileiros representam aproximadamente 200 milhões desta marca (IBGE, 2012) e como consequência deste crescimento mundial, o aumento direto na busca por bens de consumo refletem numa maior produção em todas as escalas industriais. Com o consumo e produção em alta, emerge a problemática ambiental dos resíduos gerados nos processos produtivos.

Grande parte ou seguramente a maioria dos processos industriais gera algum tipo de resíduo gasoso. Muitos desses gases estão presentes na natureza e principalmente contribuem para o efeito estufa. Entretanto, eles vêm ultrapassando seus limites, uma vez que são emitidos por fontes antrópicas, a natureza por fim não consegue manter a sua química em equilíbrio.

Em 2007 o EPA (Environmental Protection Agency) divulgou o resultado da coleta de dados realizado pelo IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007) no ano de 2004, a respeito da emissão gasosa global. Dióxido de carbono proveniente de combustíveis fósseis e de desmatamentos contribuiu com 57 e 17%, respectivamente, sendo o gás mais emitido. Na sequência, é o metano com 14%, originário de atividades agrícolas e tratamento de resíduos. Os países que mais emitem estes gases são EUA e China.

Em contra partida foram lançadas políticas mundiais e específicas em cada país para minimizar efeitos causados pela poluição gasosa. Desta forma, criaram-se legislações ambientais para obrigar as empresas a controlar as emissões gasosas que oferecem riscos a saúde humana (câncer, danos no sistema respiratório,...), e também controlar os compostos que causam degradação ambiental, que afetam a camada de ozônio, compostos orgânicos voláteis, compostos tóxicos, compostos odorantes e os compostos de enxofre que provocam a chuva ácida. (DEVINNY, 1999).

Em meio a diversos poluentes lançados na atmosfera destaca-se gás sulfídrico (H_2S), gás precursor do ácido sulfúrico. O ácido sulfídrico (H_2S) assim também conhecido, pode causar danos ambientais se lançado ao meio ambiente, devido ao seu odor indesejável, elevada toxicidade, demanda de oxigênio e corrosividade (SYED, 2006).

O mau odor causado pelo gás sulfídrico tem sido um transtorno ambiental e público nos últimos anos. Em particular estão os odores emitidos por indústrias de processamento de alimentos, sistemas de tratamento de efluentes, plantas de processamento de resíduos sólidos (WANI *et al.* 1999), indústrias de celulose e papel, matadouros, curtumes e indústrias petroquímicas (CHUNG, HUNG e TSENG, 1996).

A inalação de H_2S em baixas concentrações pode causar dores de cabeça, tonturas, náuseas, cólicas, irritabilidade, sonolência e vertigem. Em reais situações como em emissões industriais, o limiar de odor forte e a densidade do vapor fazem o gás atingir vários quilômetros da fonte emissora.

O H_2S está presente também no biogás. Como o próprio nome sugere, biogás é resultado do processo biológico de digestão anaeróbia e tem um uso promissor na geração de energia com 40 – 70% de metano presente no gás. Usar biogás para produção de energia não é somente vantajoso por ser uma fonte de energia renovável, mas também, por que captura e usa gases de efeito estufa normalmente emitidos na atmosfera. O biogás é comumente utilizado em aquecimento e em turbinas para geração de energia elétrica (FISCHER, 2010).

Digestão anaeróbica é o processo no qual matéria orgânica é degradada por bactérias anaeróbicas que completam a metanogênese e geram o metano. Este processo está presente em aterros, lodos de esgotos e digestores de biomassa. A resultante mistura gasosa consiste primariamente de metano (50-75 vol.%) e dióxido de carbono (25-50 vol.%). O biogás também contém pequenas quantidades de hidrogênio, gás sulfídrico, amônia e outros gases traços. A composição do gás é essencialmente determinada pelos substratos, o processo de fermentação (digestão) e os vários projetos técnicos das plantas (KALTSCHMITT & HARTMANN, 2001).

O biogás tem sua utilização limitada em geração energética devido à presença do gás sulfídrico (H_2S). O H_2S presente quando queimado converte-se em ácido sulfúrico, e gera a corrosão da câmara de combustão, especialmente em níveis que excedem 100 ppm de H_2S no biogás. Com a remoção do H_2S presente o uso do biogás pode ser expandido para aquecimento e geradores, para aplicações tais como motores a diesel (FISCHER, 2010).

Em consequência desenvolveram-se muitas tecnologias ao longo dos anos, com o designo de tratar e reduzir as emissões gasosas lançadas por diferentes processos industriais. Segundo Burgess (2001) os três métodos para tratamento dos

odores emitidos são bioquímicos (biofiltros, biolavadores e lodos ativados), químicos (lavadores químicos, oxidação térmica, oxidação catalítica e ozonização) e físicos (condensação, adsorção e absorção). Contudo, os tratamentos físicos e químicos vêm perdendo força nas últimas décadas, o elevado custo operacional, formação de subprodutos e de novos resíduos, tornam o processo de tratamento gasoso caro, desta forma, os tratamentos bioquímicos, que incorporam a biotecnologia ganham destaque neste seguimento, como uma opção mais econômica.

Destacam-se então os biofiltros, como uma solução para contornar este impasse econômico no uso de tratamentos convencionais para resíduos gasosos. Os biorreatores de células imobilizadas têm emergido como um dos processos biológicos mais importantes no tratamento de H_2S (PANTAJO, 2008). Os biofiltros possuem baixo custo de implantação e operação para sua regeneração e recirculação, menos necessidade de energia e reduzem a poluição secundária (BOHN e BOHN, 1999; MA, ZHAO & YANG, 2006).

O biofiltro consiste em um leito fixo com biomassa aderida, a absorção do poluente e a sua biodegradação realizam-se na mesma unidade, o que é a base da compactidade desses sistemas. O ar poluído passa por um leito biologicamente ativo onde os microrganismos ficam imobilizados em forma de biofilme. Os microrganismos, desta maneira, degradam o gás em compostos menos prejudiciais (CONVERTI *et al.*, 2001; OYARZÚN *et al.*, 2003).

Dentre as bactérias capazes de oxidar o H_2S destacam-se as quimioheterotróficas em especial do gênero *Thiobacillus*, pois requerem menos nutrientes e em particular a *Thiobacillus thioparus* e a *thiooxidans* capazes de crescer usando H_2S como fonte de energia (OPRIME, 2001).

Quanto ao meio suporte deve atender como requisito básico suficiente porosidade e uniformidade de tamanho das partículas, grande área superficial e habilidade para suportar a microflora (SILVA, 2008).

Diante desse contexto, visando contribuir e estimular novas pesquisas sobre os biofiltros para remoção de H_2S , este trabalho apresentará o estudo de um biofiltro para tratamento do biogás focando na remoção do gás sulfídrico. Logo, avalia-se o comportamento de um sistema de biofiltração perante altas concentrações de H_2S em biogás.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho processo de dessulfurização de biogás em biofiltro enriquecido com *Thiobacillus thioparus*, em escala de bancada, como tecnologia para purificação, simulando uma condição extrema de biogás com elevadas concentrações de gás sulfídrico.

1.1.2 Objetivos específicos

Desenvolver e aprimorar uma unidade experimental de biofiltração do biogás para remoção do gás sulfídrico, utilizando esponja natural como suporte para fixação dos microrganismos.

Avaliar a eficiência do biofiltro na degradação do H₂S.

Verificar a influência dos parâmetros físico-químicos durante o tratamento gasoso.

Acompanhar a composição do metano final, pós tratamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biogás

2.1.1 História

Shirley em 1667 foi quem descobriu o biogás, gás composto principalmente por metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2). Entretanto, somente um século mais tarde (1776, Itália) que Alexandre Volta reconheceu a presença de metano no gás dos pântanos. No século XIX, Ulysse Gayon, aluno de Louis Pasteur, realizou a fermentação anaeróbia de uma mistura de estrume e água, a 35°C , conseguindo obter 100 litros de gás por m^3 de matéria. Em 1884, Louis Pasteur, ao apresentar à Academia de Ciências os trabalhos do seu aluno, considerou que esta fermentação podia constituir uma fonte de energia para aquecimento e iluminação, devido à presença de CH_4 (ALVES, 2005).

O biogás era também conhecido como gás dos pântanos ou gás de aterro, mas, no entanto, atualmente o termo biogás refere-se ao gás formado a partir da degradação anaeróbia da matéria orgânica.

Todavia, somente na metade do século XIX, que passou a se desenvolver e utilizar processos digestivos para tratamento de resíduos domésticos, com a finalidade de degradação da matéria orgânica e o gás produzido, destinava-se à iluminação (PERCORA, 2006). Como no caso de Exeter, na Inglaterra (1890), onde foi projetado uma fossa séptica para produção de gás para iluminação pública.

No início do século XX ocorreu na China e na Índia o começo do desenvolvimento de biodigestores para a produção de gás metano, a partir de esterco de animais, principalmente bovinos. Em 1939 em Kampur, na Índia, o Instituto Indiano de Pesquisa Agrícola desenvolveu a primeira usina de gás de esterco. Entre os anos de 1958-1972 foram instaladas na China mais de 7,2 milhões de pequenas unidades de biodigestores (GASPAR, 2003 *apud* ALEMIDA, 2008).

No Brasil, a Embrater (Empresa Brasileira Assistência Técnica e Extensão Rural) e relata a instalação de seu primeiro biodigestor modelo chinês, na Granja do Torto, no ano de 1979 em Brasília. A busca por biodigestores no país teve início com a crise resultante do segundo choque de preços do petróleo ocorrido em 1979. No

período entre 1980-1984, foram utilizadas diversas formas de estímulo à instalação de biodigestores. Assim, foram concedidos materiais, financiamentos e até mesmo doações necessários para as instalações (PALHARES, 2008). Na época, cerca de sete mil biodigestores foram instalados. Problemas operacionais levaram muitos pecuaristas a abandonar anos depois a tecnologia (REVISTA DA TERRA, 2007).

Uma pesquisa realizada para diagnosticar os principais problemas e apontar o fracasso dos biodigestores na década de 80 no Brasil, os fatores que levaram a este descrédito na tecnologia foram: o nível de escolaridade dos produtores rurais, a falta capacitação e treinamentos para os mesmos e principalmente o abandono do suporte técnico (ALMEIDA, 2008).

No entanto, atualmente os processos fermentativos estão retornando ao contexto energético brasileiro. A tecnologia, o acesso à informação e o desenvolvimento de pesquisas no país fortaleceram novamente essa ideia, juntamente com toda a problemática ambiental de resíduos.

O Brasil ainda não apresenta uma base de dados que expresse a real produção de biogás em território nacional. Na região sul o estado que mais se destaca na tecnologia do biogás é o estado de Santa Catarina com um potencial que chega a 1,8 milhões m³ metano/mês (COELHO *et al.*, 2008).

2.1.2 Processo de digestão anaeróbia

Digestão anaeróbia é um processo microbiológico que ocorre naturalmente em ambiente ausente de oxigênio. As espécies de bactérias responsáveis pela digestão anaeróbia são estritamente anaeróbias, a presença de oxigênio pode ser fatal. A digestão incorpora um número de reações microbianas capazes de quebrar a matéria orgânica. Um processo típico de digestão anaeróbia está ilustrado na figura 1, para uma alimentação orgânica que consiste de carboidratos, proteínas, lipídios e sais. A população microbiana na fermentação anaeróbia é determinada em parte pela composição da matéria-prima, e pode ser afetada pela súbita mudança em sua composição (HOBSON & WHEATLEY 1993).

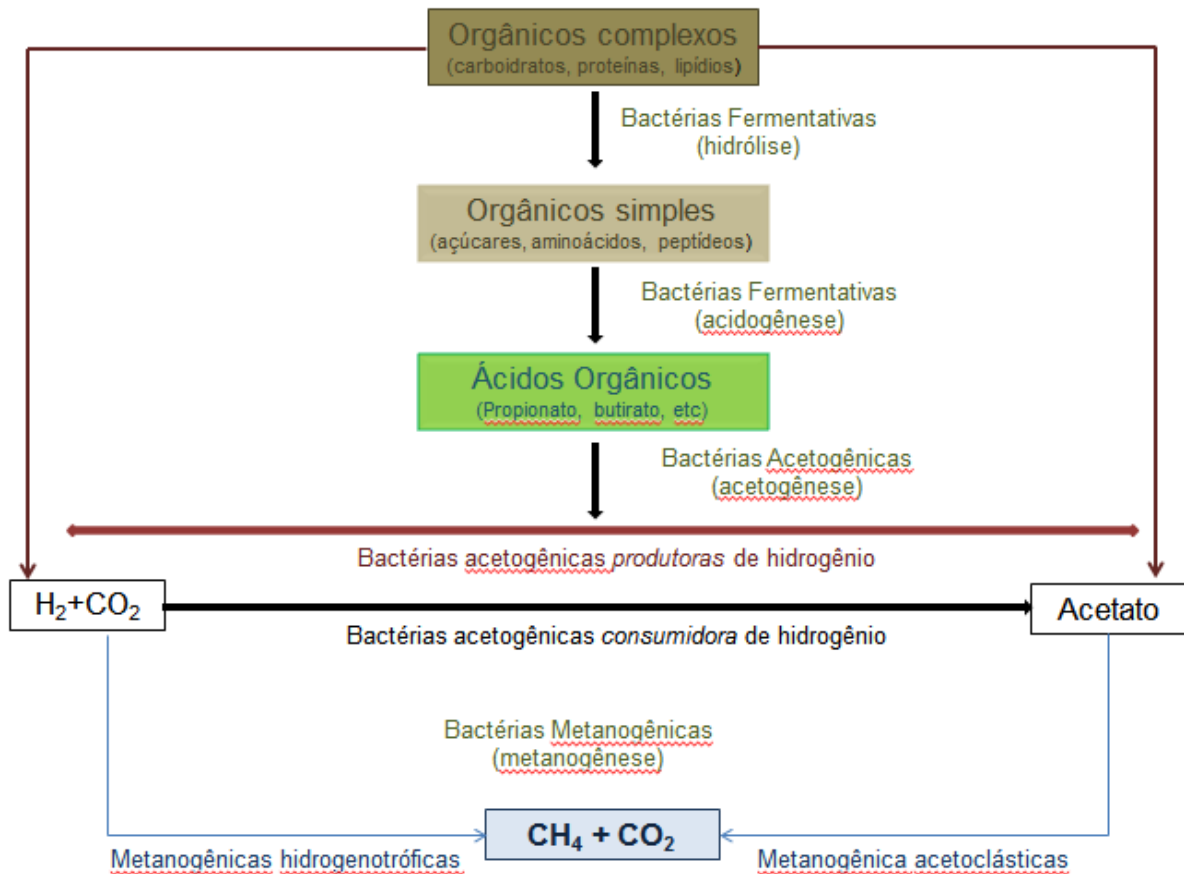


Figura 1 - Típico processo de digestão anaeróbia.

Fonte: (adaptado de CHERNICHARO,1997)

De acordo com a figura 1, a digestão anaeróbica ocorre em três etapas: hidrólise, fermentação (acidogênese e acetogênese) e fermentação metanogênica (YADVIKA *et al.* 2004). A hidrólise envolve transformações enzimáticas mediante compostos orgânicos maiores e insolúveis (proteínas, lipídios,...) em materiais orgânicos solúveis como fonte de energia e carbono (amino ácidos, monossacarídeos, etc). Esta etapa é realizada por microrganismos anaeróbios como *Clostridium* e *Streptococcus*. Na acidogênese e na acetogênese outro grupo de bactérias fermenta o produto anterior em ácido acético, H₂, CO₂, e ácidos orgânicos leves. Na etapa final de fermentação metanogênica, os compostos são convertidos em uma mistura de metano e dióxido de carbono com a ajuda das bactérias metanogênicas (*Methanothrix*, *Methanococcus*, e *Methanobacterium*) (YADVIKA *et al.* 2004). Gás sulfídrico é produzido no processo de digestão anaeróbia através da quebra de sais de enxofre presentes na alimentação. A quantia de H₂S efluente dependerá da composição afluenta (HOBSON & WHEATLEY 1993).

2.1.3 Composição do biogás

A composição do biogás pode variar muito principalmente em relação à biomassa aplicada no processo digestivo. Segundo Kaltschmitt & Hartmann (2001) a composição média do biogás é a apresentada na tabela 1.

Tabela 1 - Composição média do biogás.

Constituinte	Concentração
Metano (CH ₄)	50 – 75 vol. %
Dióxido de carbono (CO ₂)	25 – 45 vol.%
Água (H ₂ O)	2 – 7 vol. % (20 – 40°C)
Ácido Sulfídrico (H ₂ S)	20 – 20000 ppm
Nitrogênio (N ₂)	< 2 vol.%
Oxigênio (O ₂)	< 2 vol.%
Hidrogênio (H ₂)	< 1vol.%

Fonte: (KALTSCHMITT & HARTMANN, 2001).

O biogás exige cuidados especiais quanto a sua utilização em equipamentos, pois é um gás agressivo e pode danificar os equipamentos, devido principalmente à presença de traços de sulfeto de hidrogênio (ácido sulfídrico – H₂S), o qual pode causar corrosão em materiais metálicos (SALOMON & LORA, 2005), principalmente nos motores a combustão que tem sua eficiência e vida útil consideravelmente reduzida.

As especificações do gás natural a ser comercializado no Brasil devem atender à portaria nº 104 de 8 de julho de 2002, da Agência Nacional do Petróleo, ANP, a qual estabelece teores máximos de inertes (CO₂+N₂) de 5% v/v e teores máximos de H₂S de 15 mg/m³ (PEISINO, 2009).

2.2 Poluição atmosférica

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) a definição para os COVs (Compostos Orgânicos Voláteis) podem ser: “Entende-se por compostos orgânicos voláteis, as substâncias orgânicas contendo C e H, exceto o metano, as quais podem ter seus átomos substituídos parcialmente ou totalmente por outros átomos, e que se encontram no estado de gás ou vapor nas condições de utilização” (WHO, 1993). Desta forma, COVs são moléculas que podem conter H e C, mas também outros átomos, tais como O, N, Cl, P e S.

Dentre os VOCs encontram-se, portanto: solventes, CFC (Flúor-Cloro-Carbono), HAP (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), COE (Compostos Orgânicos de Enxofre), monômeros, etc (ALVES, 2005).

Compostos orgânicos voláteis são conhecidos como poluentes ambientais e a grande maioria são tóxicos e/ou carcinogênicos, além do que são responsáveis pelo odor desagradável, aquecimento global e diminuição da camada de ozônio (SERCU *et al.*, 2005). Na maioria dos casos os COVs são liberados na atmosfera através de processos comerciais, industriais e meios de transporte. Exemplos de operações industriais com grande emissão de COVs são: impressão e revestimento, fabricação de plásticos, eletrônicos e tintas (YOON & PARK, 2002), indústria automobilística (MORGADO *et al.*, 2004), estações de tratamento de resíduos líquidos e sólidos (MOE & IRVINE, 2001) e indústria petroquímica.

2.2.1 Gás Sulfídrico (H₂S)

De acordo com Mainier & Viola (2005) o sulfeto de hidrogênio pode ter origem na natureza e em diversos processos industriais. Na natureza é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão de vulcões, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Nos segmentos industriais a procedência do H₂S geralmente é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas etc. O H₂S é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e mais denso do que o ar. É bastante inflamável e sua

temperatura de autoignição é de 260 °C, enquanto o limite inferior de explosividade é da ordem de 4,3% no ar (em volume) (MAIA, 2009).

Na tabela 2 encontram-se as principais propriedades físico-químicas do H₂S.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do H₂S.

Propriedades	Parâmetros
Massa molecular (g.mol ⁻¹)	34,08
Ponto de fusão (°C)	-84,15
Ponto de ebulição (°C)	-60,15
Temperatura crítica (°C)	99,85
Pressão Crítica (Pa)	8940000
Pressão de vapor (20°C) (Pa)	1880000
Densidade relativa (gás)	1,2 (ar = 1)
Solubilidade (mg.L ⁻¹ água)	3980
Cor	Incolor
Odor	Ovo podre

Fonte: adaptado de PANTOJA (2010)

Segundo órgão americano OSHA (Occupational Safety & Health Administration) o gás sulfídrico pode causar uma vasta gama de efeitos à saúde. Os efeitos dependem da concentração que o ser humano é exposto. A Tabela 3 apresenta o grau de concentrações de H₂S e os sintomas decorrentes.

Tabela 3 - Grau de exposição ao H₂S e os sintomas decorrentes.

Concentração (ppm)	Sintomas/ Efeitos
0,00011 – 0,00033	Típica concentração de fundo.
0,01 – 1,5	Limiar de odor, quando o cheiro de ovo podre é perceptível. O odor se torna mais ofensivo de 3-5 ppm. Acima de 30 ppm, o odor é descrito como doce.
2-5	Prolongada exposição pode causar náuseas, irritação nos olhos, dores de cabeça e insônia. Pessoas com asma podem apresentar broncoespasmos.
20	Fadiga, perda do apetite, enxaqueca, irritabilidade, perda de memória e tonturas.
50 - 100	Conjuntivite leve e irritação do trato respiratório após 1 hora. Pode causar problemas digestivos e perda de apetite.
100	Tosse, irritação nos olhos, perda do olfato após 2-15 minutos. Respiração alterada, Sonolência após 15-30 minutos. Irritação na garganta após 1h. Aumento progressivo dos sintomas durante várias horas. Pode levar a morte em 48 horas.
100 - 150	Fadiga olfativa ou paralisia.
200 - 300	Conjuntivite visível e irritação do trato respiratório após 1h. Em exposição prolongada pode ocorrer edema pulmonar.
500 - 700	Cambaleiar, colapso em 5 minutos. Causa sérios danos aos olhos em 30 minutos. Leva a morte entre 30 – 60 minutos.
700 - 1000	Rápida inconsciência ou colapso imediato após uma ou duas respirações, seguido de parada respiratória e morte em poucos minutos.
1000 - 2000	Morte instantânea.

Fonte: adaptado de US OSHA (<http://www.osha.gov/SLTC/hydrogensulfide/hazards.html>)

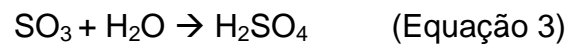
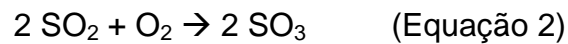
Além dos sérios problemas que o gás sulfídrico pode causar a saúde, este gás quando liberado em elevadas concentrações e quantidades reage com

determinados elementos presente na atmosfera e tais reações colaboram com a chuva ácida e também com a destruição da camada de ozônio.

O H₂S é oxidado ao reagir com O₃ formando água e dióxido de enxofre, como mostra a equação 1.



O SO₂, produto da reação é então oxidado a SO₃ (óxido sulfúrico) pelo oxigênio atmosférico. Por fim, o SO₃ reage com o vapor d'água presente na atmosfera e é convertido a ácido sulfúrico (H₂SO₄), que retorna na forma de chuva ácida, como mostram as equações 2 e 3.



Desta maneira é possível notar a necessidade do controle da poluição atmosférica. O gás sulfídrico é apenas um dos diversos COVs que são emitidos para a atmosfera atualmente, prejudicando a saúde e bem estar da população, mas também de todo um ecossistema que luta para manter o equilíbrio.

Os limites de emissões para cada poluente são determinados pelas agências reguladoras. As agências reguladoras fiscalizam as fontes de emissão pontual, verificam a confiabilidade dos equipamentos de medição, realizam estudos climáticos em escala local e global. No Brasil a agência reguladora é o CONAMA e a resolução vigente é a Resolução 382. Nos estados brasileiros outros órgãos ambientais também atuam de modo semelhante ao CONAMA, fiscalizando e propondo soluções de forma local.

2.3 Tratamento do sulfeto de hidrogênio

Diversos métodos biológicos e não biológicos estão disponíveis para o tratamento de remoção do mau cheiro e de correntes gasosas contendo COVs. Métodos não biológicos incluem dispersão, condensação, lavadores (scrubbing), incineração, absorção, adsorção e oxidação UV (KENNES & VEIGA, 2001). Algumas vantagens incluem possível recuperação de alguns poluentes e remoção de poluentes não biodegradáveis. Existe uma preferência para o uso destes sistemas em situações com elevadas concentrações de VOCs (>1000 ppm_v). Porém, novos estudos (BASPINAR *et al.*, 2011; CHARNNOK *et al.* 2013) estão sendo publicados como neste trabalho sobre o uso de tratamentos biológicos para elevadas concentrações de VOCs, além do que, os processos físico-químicos apresentam um custo elevado, especialmente custos energéticos. As técnicas biológicas de controle da poluição atmosférica abrangem biofiltros, biolavadores (bioscrubbers) e biopercoladores (biotrickling). Uma das vantagens de utilizar métodos biológicos é que os poluentes são degradados por oxidação biológica.

2.3.1 Processos Físico-Químicos

2.3.1.1 Absorção

A absorção gasosa é uma operação unitária na qual ocorre a transferência de um ou mais componentes presentes no gás para o líquido absorvente, através de uma fase fronteira (SILVA FILHO, 2009). Neste processo de separação, as moléculas do gás são difundidas dentro do líquido, o princípio é a diferença de solubilidade e o líquido não deve ser volátil a temperatura do processo. Nos casos mais simples de absorção, o gás contém apenas um constituinte solúvel (LOPES, 2003).

Segundo Leite *et al.* (2005), a absorção pode ser um processo puramente físico ou seguido por reações químicas, dependendo do grau de solubilidade do soluto no solvente.

Bouonicore & Davis (1992) afirmam que a taxa de absorção é determinada pelas taxas de difusão de ambas as fases.

2.3.1.2 Adsorção

Adsorção é um processo onde o líquido ou o gás, através de forças físicas ou químicas são retidos em um sólido adsorvente, sendo assim, a substância fica retida na superfície. Existem vários materiais adsorventes utilizados para a remoção do H_2S e inclui carvão ativado, óxido de ferro, sílica gel entre outros (FISCHER, 2010).

A principal desvantagem deste processo é a formação de uma poluição secundária, visto que, os gases ou vapores adsorvidos devem ser tratados se não retornarem ao processo. Esta situação é comum quando o resíduo contém vários compostos de difícil separação (ROCHA, 2007).

2.3.1.2 Oxidação a seco

Os processos de oxidação a seco podem ser utilizados para remoção de H_2S , sendo classificados em duas categorias: oxidação a enxofre e oxidação a óxido de enxofre. (MAIA, 2009)

Nos processos de oxidação a enxofre a taxa de reação é muito baixa a temperatura ambiente. Desta forma, altas taxas de reação podem ser obtidas com o uso de altas temperaturas de operação, preferencialmente, com a adição de catalisadores, ou pelo uso de transportador de oxigênio intermediário, que reage diretamente com os compostos de enxofre na temperatura ambiente. Os processos de oxidação a enxofre produzem um enxofre de baixa qualidade. Portanto, desenvolveram-se processos em que o H_2S e compostos com enxofre orgânico são cataliticamente convertidos a óxidos de enxofre e são removidos com solventes aquosos e convertidos a sulfatos puros ou enxofre elementar. Os catalisadores utilizados no processo de síntese são sensíveis ao envenenamento do enxofre, resultando o rápido decréscimo da atividade e em alguns casos na necessidade de reposição do catalisador em curtos períodos de operação (KOHL & RIESENFELD, 1985).

2.3.2 Processos Biológicos

Existem três tipos de unidades de biofiltração mais aplicados: biofiltro, biopercolador (biotrickling) e biolavador (bioscrubber). Eles diferenciam principalmente nas suas configurações e não necessariamente por tratarem diferentes contaminantes.

2.3.2.1 Biofiltro

O biofiltro é um biorreator de leito fixo onde os microrganismos utilizados no processo de degradação são imobilizados em um meio suporte. Os gases contaminantes passam entre os poros do meio suporte e é através do biofilme (Figura 2), presente ao redor do meio suporte e das colônias microbianas, que ocorre a degradação. Existem dois tipos de modelos de biofiltração: aberto e fechado. O design aberto normalmente requer uma grande área, e geralmente é instalado do lado de fora com apenas fluxo ascendente de gás. O modelo fechado apresenta um volume mais restrito e pode ter tanto fluxo ascendente como descendente de gás. Os nutrientes e a umidificação são adicionados de maneira não contínua (DELHOMENIE & HEITZ, 2005).

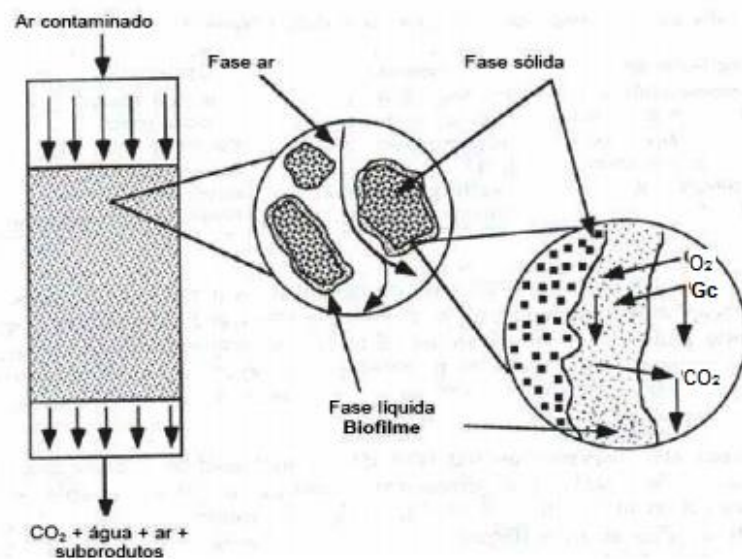


Figura 2 - Visualização ampliada do biofilme no interior do filtro.
Fonte: (DEVINNY et al., 1999)

Quando se inicia o processo, à medida que ocorre umidificação do leito do biofiltro, há a formação de uma camada líquida sobre os microrganismos e, conseqüentemente, sobre as partículas do material suporte. O conjunto desta película que se forma sobre cada partícula recebe o nome de biofilme e é dentro dele que os microrganismos atuam (MORGAN *et al.*, 2003).

Quando o gás contaminado (G_c) e o ar passam pelos espaços vazios presentes no interior do biofiltro (figura 2), as moléculas do gás e o oxigênio penetram na camada superficial do biofilme, onde estão presentes os microrganismos que irão degradar o gás poluente em presença do O_2 . Os produtos da degradação no interior do biofilme serão: H_2O , CO_2 e outros produtos que dependem do gás poluente que estiver no sistema (RODRIGUES, 2002). Estes poluentes transferidos para o biofilme são utilizados pelos microrganismos imobilizados no leito como fonte de nutrientes (CORSI & SEED, 1995). A figura 3 do estudo de Deviny & Ramesh (2005) sobre os fenômenos e mecanismos dos biofiltros, ilustra bem os principais mecanismos que ocorrem no interior do biofiltro.

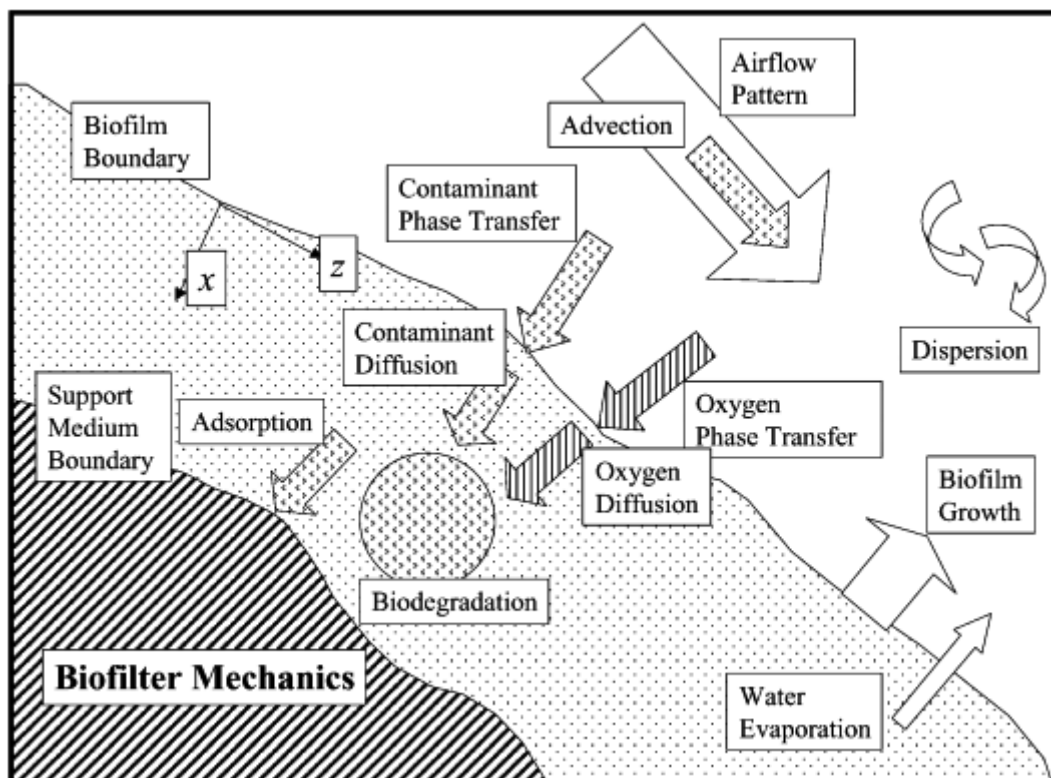


Figura 3 – Mecanismos da biofiltração.
Fonte: (DEVINNY & RAMESH, 2005).

Aspectos positivos dos biofiltros incluem baixos custos operacionais e de capital. Desvantagens incluem a deterioração do recheio ao longo do tempo, sendo menos recomendada para contaminantes com elevadas concentrações. Além disso, a umidade e pH são parâmetros de difícil controle, problemas como perda de carga e entupimento ocorrem com frequência segundo Deviny *et al.* (1999). A figura 4 apresenta um modelo típico de biofiltro fechado.

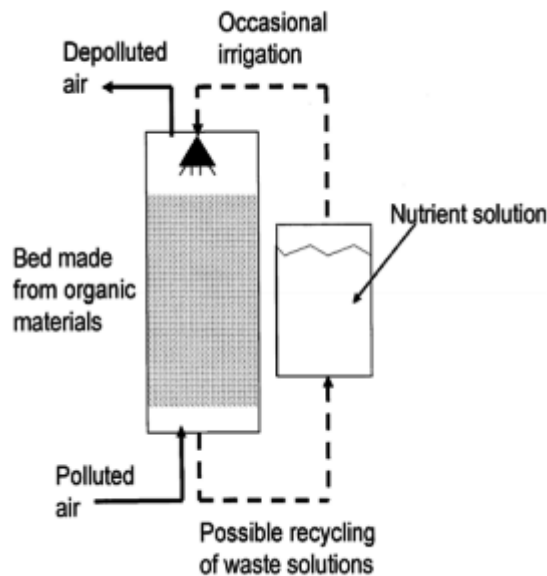


Figura 4 - Modelo típico de um sistema de biofiltração.
Fonte: (DELHOMENIE & HEITZ, 2005)

2.3.2.2 Biopercolador

Os gases tratados por biopercoladores consistem em microrganismos a serem adsorvidos e fixos sobre os elementos de preenchimento ou sobre os suportes estruturados. Após a inoculação, o biofilme se desenvolve na superfície do suporte, podendo ter vários milímetros (LE CLOIREC *et al.* 1991). O biopercolador é similar ao biofiltro exceto a solução nutritiva e a irrigação serem contínuas (DELHOMENIE & HEITZ, 2005).

Nos biopercoladores, a taxa de alimentação e a concentração de nutrientes são baseadas na expectativa de requerimento de nutrientes pela cultura microbiana. Os biopercoladores, normalmente, recebem menos nutrientes do que necessitam

estequiometricamente. Isto ocorre porque os nutrientes são internamente reciclados através de células mortas, digestão de biomassa endógena e por predadores tais como protozoários e rotíferos. A limitação de nutrientes pode ser uma escolha do operador na tentativa de inibir o crescimento da biomassa e colmatação do leito (COX & DESHUSSES, 1999; ROCHA, 2007).

Os biopercoladores apresentam maior facilidade do controle do pH e umidade comparado aos biofiltros, porém pode ocorrer aumento da queda de pressão, formação de canais preferenciais e zonas anaeróbicas (DELHOMENIE & HEITZ, 2005; ROCHA, 2007). A figura 5 apresenta os principais fenômenos envolvidos em um filtro do tipo biopercolador.

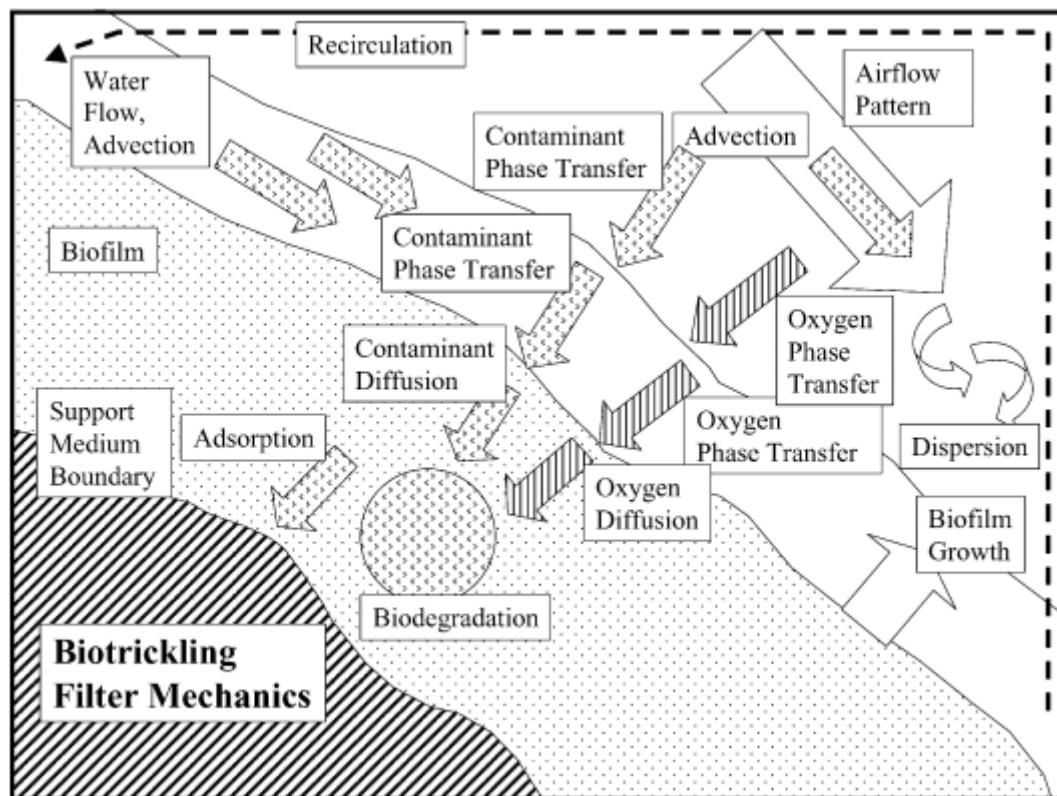


Figura 5 - Mecanismos da biopercolação.
Fonte: (DEVINNY & RAMESH, 2005).

2.3.2.3 Biolavador

Em geral os biolavadores são compostos por uma torre de absorção e um biorreator. Os fluxos de gás e líquido ocorrem contra corrente, a coluna de absorção com recheio é opcional. O recheio pode auxiliar no aumento de superfície de transferência entre o contaminante e a fase aquosa. Os microrganismos são suspensos no biorreator em meio aquoso de crescimento.

A individualização do processo de absorção do processo biológico, permite que ambos os sistemas possam ser estabilizados e otimizados separadamente. Os biolavadores apresentam menores quedas de pressão e espaço para instalação. Uma desvantagem é a produção de sedimentos de lodo na base do biorreator, bem como em águas residuais (DELHOMENIE & HEITZ, 2005). A figura 6 ilustra um modelo deste sistema de biolavadores.

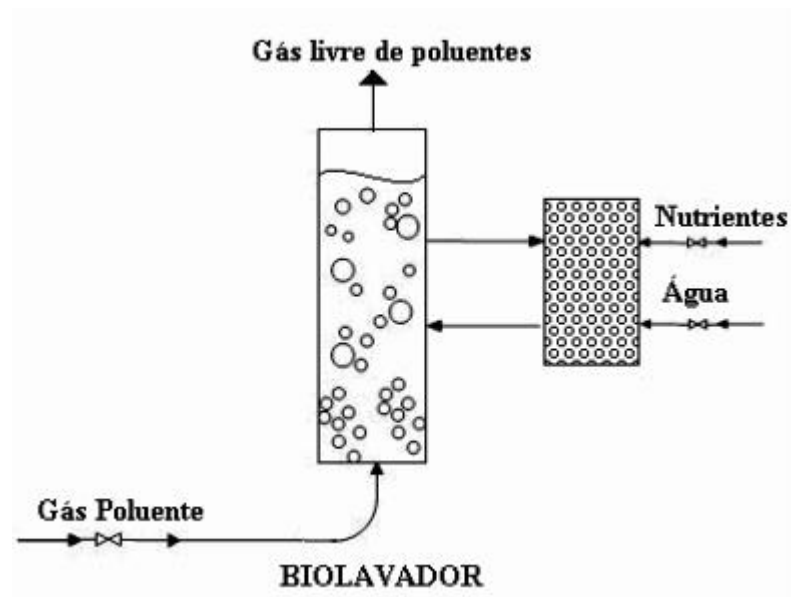


Figura 6 - Modelo de biolavador para tratamento gasoso.
Fonte: EDWARDS & NIRMALAKHANDAN (1996).

2.4 Microrganismos utilizados na remoção do H₂S

O gás sulfídrico pode ser degradado por microrganismos em três diferentes maneiras: assimilação, mineralização e oxidação do enxofre (ATLAS & BARTHA, 2001).

Os microrganismos na biofiltração para converter H₂S em S⁰ devem possuir as seguintes características básicas como: confiável capacidade de converter H₂S em S⁰, requerer o mínimo de nutrientes e ser fácil a separação o S⁰ da biomassa. As bactérias oxidantes de enxofre quimiolitotróficas apresentam diversas propriedades morfológicas, fisiológicas e ambientais, sendo aptas a crescer quimiolitotroficamente na redução de compostos inorgânicos de enxofre como sulfureto de hidrogênio e tiosulfato, e ainda em alguns casos compostos orgânicos de enxofre como metil mercapitano, sulfeto de dimetila (DMS) e disulfeto de dimetila (DMDS) (RATTANAPAN & OUNSAHEHA, 2012).

As bactérias de enxofre envolvem muitos gêneros tais como: *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus*, *Achromatium*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thioplaca*, *Thiomicrospira*, *Thiosphaera*, e a *Thermothrix*. O gênero *Thiobacillus* é o mais estudado dos grupos, e consiste em várias espécies gram negativas, do tipo bastonetes, que utilizam a oxidação de sulfetos, enxofre e tiosulfato para geração de energia e crescimento (ROBERTSON & KUENEN, 2006). As bactérias do gênero *Thiobacillus* apresentam melhor eficiência de remoção que outras espécies oxidantes de enxofre devido suas simples necessidades nutricionais e a habilidade de crescer utilizando H₂S como fonte de energia e o CO₂ como fonte de carbono (MOUSAVI et al., 2007). É também o gênero mais habitual em biofiltração (CHUNG et al., 1996; CHA et al., 1999).

A biodegradação do H₂S ocorre em condições aeróbicas, sendo o O₂ como elétron acceptor, em situações anaeróbicas utiliza-se um elétron acceptor alternativo, como por exemplo, nitrato, dependendo do tipo de bactéria (PRESCOTT et al., 2003).

De acordo com Oyarzún et al. (2003), a inoculação de lodos ativados aos sistemas de biofiltração permite o estabelecimento de uma população microbiana capaz de oxidar o H₂S e possibilita condições de seleção de microrganismos com alta atividade de degradação, no entanto, a eficiência é limitada e a capacidade de remoção do H₂S não é constante. Uma estratégia de sucesso para obter populações microbianas com alta atividade de degradação do H₂S seria selecionar e enriquecer

uma cultura mista de microrganismos para a inoculação do biofiltro (PANTOJA, 2008).

2.5 Parâmetros operacionais da biofiltração

Os parâmetros mais relevantes, que afetam a biofiltração e requerem maior atenção são: umidade, pH, nutrientes e temperatura. Para garantir um desempenho estável por longo período de operação, alguns parâmetros de operação são a chave e precisam ser cuidadosamente controlados (RATTANAPAN & OUNSAHEHA, 2012).

2.5.1 Material Suporte

A seleção de um ideal meio suporte para a biofiltração é um passo considerável para o desenvolvimento bem sucedido das operações de biofiltração. Além do que, a qualidade do material suporte é relatada como um fator importante no desempenho da biofiltração (PAGANS *et al.*, 2006).

Um bom filtro deve ter uma grande área de contato, elevada capacidade de retenção de água sem tornar-se saturada, baixa densidade, elevada porosidade, integridade estrutural e capacidade tampão para situações de acidificação e altas cargas de contaminantes (SWANSON *et al.*, 1997; WANI *et al.*, 1999).

Conforme com a literatura, diversos materiais têm sido utilizados como meio suporte para o crescimento dos microrganismos, alguns exemplos são: esterco de cavalo, lodo, mistura de solo e algas, mistura de esterco de porco e serragem (BARONA *et al.*, 2004), lava solidificada (CHO *et al.*, 2000), solo (RODRIGUES, 2002), lodo granular (MALHAUTIER *et al.*, 2003), cavaco de madeira (VAN LANGENHOVE *et al.*, 1986), turfa (CABRAL & BELLI *et al.*, 2002), carvão ativado (DUAN *et al.*, 2006; MA *et al.*, 2006), fibra de coco (PANTOJA, 2008; CHAIPRAPAT *et al.*, 2011; CHARNNOK *et al.*, 2013) espuma de poliuretano (ROCHA, 2007) e esponja natural (ALVES, 2005).

A tabela 4 resume os valores e faixas para os principais parâmetros de operação.

Tabela 4 - Condições operacionais da biofiltração para tratamento de poluentes gasosos.

Parâmetros	Condições operacionais
Altura do leito	1 - 1,5 m
Área Superficial	1 - 3000 m ²
Vazão (gás poluente)	50 – 3 x 10 ⁵ m ³ .h ⁻¹
Carregamento Superficial	5 – 500 x 10 ⁵ m ³ .m ⁻² .h ⁻¹
Volume do leito de vazio	50%
Temperatura Operacional	15 – 30°C
Umidade interna relativa	>98%
Teor de água no material suporte	60% / massa
pH	6 – 8
Eficiência de Remoção	60 – 100 %

Fonte: (DENINNY *et al.*, 1999)

2.5.1.1 Esponja natural (*Luffa cylindrica*)

Luffa é o nome genérico de um grupo de espécies conhecidas como esponjas naturais, ilustrada na figura 7. Pertencem à ordem botânica das *Curcubitales* e família das *Curcubitaceae*. Essas plantas são ervas anuais e perenes, rastejantes ou escandentes por meio de gravinhas, com representantes em quase todo mundo, apesar de sua preferência pelas regiões tropicais. O tamanho dos frutos chega variar de 15 a 25 cm de comprimento e de 8 a 10 cm de diâmetro (ALVES, 2005). Também é conhecida com as denominações de bucha, esfregão, esponja vegetal, bucha dos paulistas e pepino bravo (BRAGA, 1979).



Figura 7 – Esponja natural (*Luffa cylindrica*)

(Fonte: <http://www.tajagroproducts.com/Sponge%20gourd.html> e

<http://my.opera.com/oyekun/albums/showpic.dml?album=13526522&picture=176308272> Acesso: 05/05/2013).

Não existem dados precisos sobre a produção brasileira da esponja natural, mas sabe-se que o município Bonfim, no estado de Minas Gerais é maior produtor e considerado a capital nacional da esponja natural, com produção anual, em 2012, de 110 mil dúzias em uma área de 120 ha, ou seja, com produtividade de 917 dúzias/ha (UMV, 2012).

A fibra do fruto da esponja natural é utilizada para limpeza geral e higiene pessoal, artesanato (tapetes, cestas, chinelos, chapéus, bolsas, cintos), na indústria como filtros para piscinas, água e óleo. Segundo Diaz (1997), na América do Norte e Japão, o esfregão vegetal é muito utilizado como filtro para caldeiras de navios, locomotivas e fábricas com equipamentos a vapor. Da semente se extrai um óleo fino, de características igualáveis ao óleo de oliva. (SIQUEIRA *et al.*, 2009)

A *Luffa cylindrica*, tem sido explorada há muitas décadas no campo da farmacologia, pois os extrativos possuem aplicações terapêuticas (JANICK & SIMON, 1993). Ela também se mostrou promissora em diversas aplicações no campo da biotecnologia, sendo utilizada como meio reacional para imobilização de células (OGBONA *et al.*, 1996).

Tanobe *et al.* (2005), em seu trabalho de caracterização completa da esponja natural encontrou o valor para densidade de $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$. Ultimamente a *Luffa* vem sendo aplicada com maior frequência em estudos e principalmente em processos de tratamentos de resíduos tanto gasosos quanto líquidos, sua elevada porosidade é um dos fatores que mais atrai atenção para sua aplicação.

Tarley & Arruda, (2003) aplicaram a esponja natural na remoção de chumbo (Pb) em efluentes de laboratórios o resultando em 98% de remoção do Pb tratado.

Alves (2005) utilizou a esponja natural como meio suporte para a biofiltração de COVs e atingiu uma capacidade de remoção máxima de $90 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ para uma carga volumétrica de entrada que variou de 100 a $170 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$.

2.5.2 Temperatura

A temperatura é também umas das mais relevantes variáveis na determinação da taxa de crescimento microbiano e dos tipos de espécies presentes na comunidade microbiana (PAGANS *et al.*, 2006). Para uma operação de sucesso, a temperatura do sistema deve manter-se relativamente constante. A temperatura de biofiltração é principalmente influenciada pela temperatura de entrada do gás e também pelas reações biológicas exotérmicas no leito (CHUNG *et al.*, 1998). Com o aumento da temperatura, as taxas metabólicas também aumentam, porém diminui a sorção. (TANG *et al.*, 2009).

Entretanto, acima de uma determinada temperatura crítica, ocorre a inativação de proteínas essenciais e cessa abruptamente o crescimento microbiano (MADIGAN *et al.*, 2003). A temperatura ótima para varias espécies varia amplamente, mas a maioria dos sistemas de biofiltração operam na faixa mesofílica de temperatura ($20^\circ - 45^\circ\text{C}$) sendo entre 35° e 37°C adotadas como temperaturas ótimas. De acordo com Chung *et al.* (1996) a temperatura ótima de operação para a bactéria *Thiobacillus thioparus* é de 30°C .

2.5.3 Potencial Hidrogeniônico – pH

A grande maioria dos microrganismos adaptam-se a uma faixa específica de pH. Conseqüentemente, uma mudança no pH pode afetar consideravelmente suas atividades. Cada microrganismo é mais ativo sob certa faixa de pH e poderá ser inibido ou morto se as condições forem desviadas da faixa ótima. O crescimento biológico normalmente ocorre em pH neutro e um desvio dos níveis ótimos prejudicarão a eficiência do biofiltro. Uma notável exceção são as bactérias

oxidantes de enxofre que prosperam a um pH baixo, embora o seu crescimento é inibido quando o pH do sistema for inferior a um determinado limite (ERGAS *et al.*, 1995; BONNIN *et al.*, 1994).

Na biofiltração o tratamento de gases contendo enxofre, o produto do tratamento será íons sulfato (SO_4^{-2}) e de hidrogênio (H^{+2}), que mudarão o pH do sistema durante um longo prazo de operação. Um exemplo é: concha de ostra triturada e *maerl* (um mineral marinho que contém 82% de carbonato de cálcio) que foram usados extensivamente como fonte de alcalinidade para tamponar e fonte de carbono para bactérias autotróficas responsáveis pela nitrificação e oxidação de enxofre (ERGAS *et al.*, 1995; BONNIN *et al.*, 1994). Além disso, muitas bactérias tem seu pH ótimo entre 6 e 8 (LESON & WINTER, 1991; OTTENGRAFF & OEVER, 1983), porém H_2S pode ser também oxidado em pH ácido por microrganismos como *Tchiobacillus* (CHUNG *et al.*, 1998), *Acidothiobacillus*, *Beggiatoa* (CORSI & SEED, 1995) *Sulfolous* (TANG *et al.*, 2009).

2.5.4 Umidade

A umidade é essencial para a sobrevivência e metabolismo dos microrganismos residentes no sistema, além disso, contribui para a capacidade tamponante do filtro (BONNIN *et al.*, 1994).

De acordo Willians & Miller (1992) identificaram a umidade do leito como um parâmetro singular na viabilidade da biofiltração. O teor de umidade ótimo variou de 20 a 60% no estudo realizado pelos autores.

O calor gerado pela atividade bacteriana na biofiltração pode aumentar a temperatura do leito acima da temperatura de entrada do gás. Mesmo que, o gás entre no filtro saturado com água, este tornará insaturado, pois a temperatura sobe após entrar em contato com o leito. Além disso, é importante abastecer o meio com ar 100% úmido e/ou irrigar o leito periodicamente para compensar as perdas no teor de umidade, assim como, manter a viabilidade do leito orgânico. Reciprocamente, umidade em excesso favorece a uma baixa transferência de massa dos COVs para o interior do biofilme e a formação de zonas anaeróbicas, onde o oxigênio requerido na biofiltração esgota-se. Por esse motivo, a capacidade do leito de remover os

contaminantes cai significativamente. O excesso de água no leito também causa queda de pressão ao longo do material suporte (BADILLA *et al.*, 2010).

2.5.5 Nutrientes

Para o crescimento dos microrganismos é necessário: carbono, energia a partir da degradação dos contaminantes, nutrientes como nitrogênio, fósforo e elementos traços (WANI *et al.*, 1999).

Na biofiltração os nutrientes podem ser fornecidos junto ao sistema umidificação ou o material suporte pode ser periodicamente embebido em uma solução. Leitos orgânicos como, por exemplo, composto, que tem nutrientes minerais suficientes e não necessita de abastecimento extra de nutrientes. Entretanto, a taxa de degradação do meio pode ser também muito baixa para manter uma biodegradação efetiva do ar poluente desejado (GRIBBINS & LOEHR, 1998). O meio orgânico também pode esgotar-se de nutrientes durante um longo prazo de operação.

Materiais inorgânicos e sintéticos como: rocha de lava, cerâmica, anéis plásticos, etc. exigem adição regular de nutrientes no leito de biofiltração. Normalmente N, P e K são adicionados na forma de fertilizante comercial ou efluente secundário de estação de tratamento de resíduos (DEVINNY, DESHUSSES & WEBSTER, 1999; LESON & WINTER, 1991).

O abastecimento de nutrientes, em geral, é essencial para o controle de COVs. Para o controle de H₂S, o fornecimento de nutrientes é menos crítico devido as bactérias oxidantes de enxofre utilizarem H₂S como fonte de energia (CHO *et al.*, 2000; SERCU *et al.*, 2005). Mesmo assim, muitos modelos de biofiltração para controle de H₂S são projetados para usar efluente secundário como fonte nutritiva.

2.6 Parâmetros de Projetos

A seguir apresentam-se na tabela 5 (METCALF & EDDY, 2003) as relações comumente utilizadas na literatura para descrever o desempenho de biofiltros.

Tabela 5 - Parâmetros usados para os projetos e análises de biofiltros.

Parâmetro	Equação	Definição
Tempo de residência do leito vazio	$TRLV = \frac{V_f}{Q}$	TRLV – tempo de residência do leito vazio (h)
Tempo de residência verdadeiro	$TRV = \frac{V_f * \alpha}{Q}$	
Taxa de carregamento superficial	$TCS = \frac{Q}{A_f}$	Q – vazão (m ³ .h ⁻¹) α – porosidade do filtro
Taxa de carregamento mássico superficial	$TCMS = \frac{Q \cdot C_{af}}{A_f}$	C _{af} – concentração afluyente do gás
Taxa de carregamento volumétrico	$TCV = \frac{Q}{V_f}$	Af – área superficial do filtro (m ²)
Taxa de carregamento mássico volumétrico	$TCMV = \frac{Q \cdot C_{af}}{V_f}$	TCS – taxa de carregamento superficial (m ³ .m ⁻² .h ⁻¹)
Eficiência de Remoção	$\varepsilon = \frac{(C_{af} - C_{sf})}{C_{af}} * 100\%$	TCMS – taxa de carregamento mássico superficial (g.m ⁻² .h ⁻¹) TCMS – taxa de carregamento volumétrico (m ³ .m ⁻³ .h ⁻¹)
Capacidade de eliminação	$CE = \frac{Q(C_{af} - C_{sf})}{V}$	TCMS – taxa de carregamento mássico volumétrico (g.m ⁻³ .h ⁻¹) ε - Eficiência de Remoção (%) CE - Capacidade de eliminação (g.m ⁻³ .h ⁻¹)

Fonte: (METCALF & EDDY, 2003)

3 METODOLOGIA

3.1 Generalidades

A parte experimental desta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Processos Industriais vinculados ao Departamento de Engenharia Química no Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Santa Maria, localizada na cidade de Santa Maria – RS. Os trabalhos ocorreram no período entre outubro de 2012 e novembro de 2012.

3.2 Concepção e montagem do sistema de biofiltração

O sistema de biofiltração foi projetado e construído em escala laboratorial. Consiste em uma coluna vertical de acrílico e preenchida com material suporte (especificado no item 2.5.1), a qual tem um diâmetro interno de 6,35 cm e uma altura total de 100 cm e com 30 cm de recheio.

Na tabela 6 estão apresentadas as dimensões do filtro.

Tabela 6 - Principais dimensões do biofiltro.

Parâmetro	Biofiltro de Buchal Natural
Altura total (cm)	100
Altura Útil (cm)	30
Diâmetro (cm)	6,35
Volume Total (cm ³)	3167
Volume Útil (cm ³)	950
Seção Transversal (cm ²)	31,7

O fluxograma do sistema de biofiltração é apresentado na Figura 7, onde se ilustra-se a maneira como o equipamento operou. O cilindro de gás (1) fornecia ao sistema biogás ao qual era controlado por uma válvula controladora de vazão (2), o gás entrava pelo fundo na coluna de biofiltração (10). Também pelo fundo da coluna ocorreu a alimentação de ar, com o auxílio de uma bomba de ar (3), este ar era umidificado com a ajuda de uma pedra porosa, para então entrar na coluna. Os nutrientes, água e solução tampão (6) eram supridos pelo topo da coluna, em contra fluxo com o gás, através de uma bomba peristáltica (5). O biogás por sua vez após passar pelo recheio (10) saía pelo topo da coluna e seguia para um recipiente contendo solução tampão de NaOH, para então seguir para o sistema de exaustão (9).

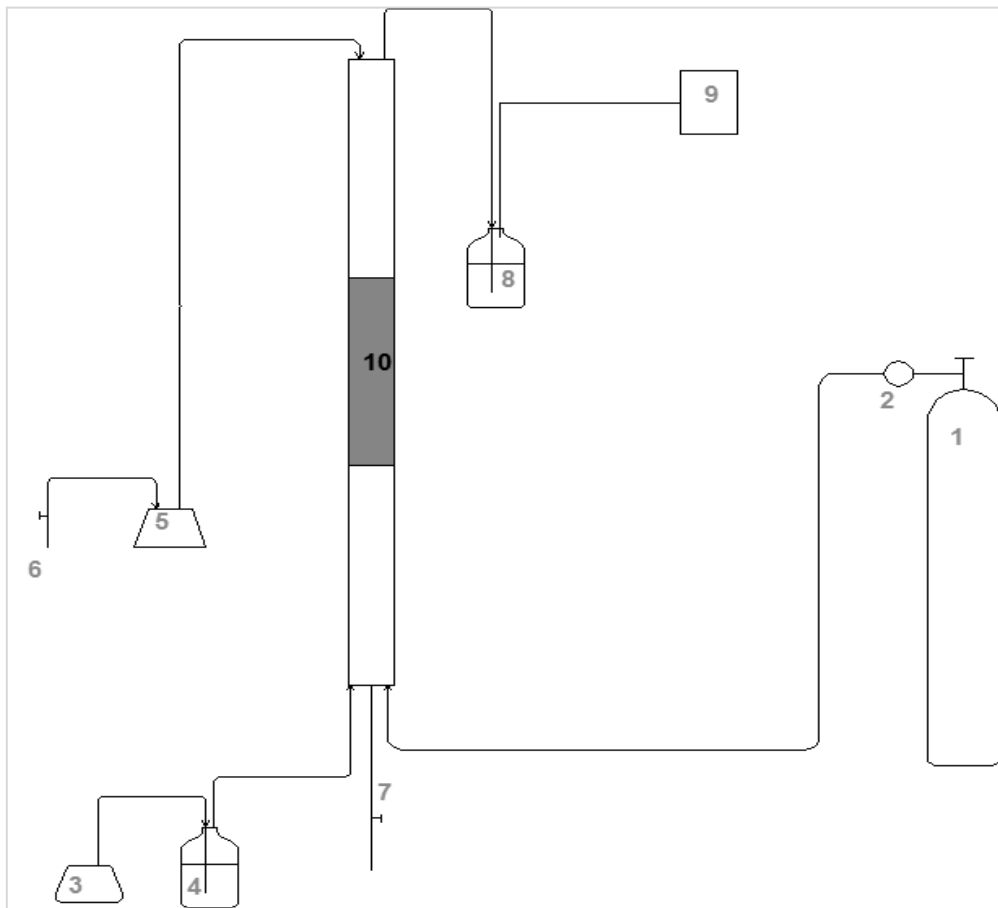


Figura 8 - Sistema de biofiltração.

(1) Cilindro de gás; (2) Válvula reguladora de vazão; (3) bomba de ar; (4) umidificador; (5) bomba peristáltica; (6) Água/ Nutrientes/ Na_2CO_3 ; (7) Amostrador de saída de percolado; (8) Frasco de NaOH/ 1M, para análise do gás de saída; (9) sistema de exaustão e (10) coluna de biofiltração

A seguir na Tabela 7 estão os componentes e as suas respectivas finalidades dentro do processo de biofiltração.

Tabela 7- Componentes e suas funções no sistema de biofiltração.

Componente	Função
1 – Cilindro de gás	Fornecer uma composição fixa de $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, simulando biogás.
2 – Válvula reguladora de vazão	Controlar e manter constante a vazão de entrada do gás
3- Bomba de ar	Fornecer aos microrganismos quantidade suficiente de O_2 para manter suas necessidades vitais.
4 - Umidificador	Frasco com água onde o ar borbulha através de uma pedra porosa e sair mais úmido.
5 – Bomba Peristáltica	Através desta são adicionados os nutrientes, água e até mesmo o Na_2CO_3 para controle do pH.
6 – Entrada de nutrientes	Via de entrada dos nutrientes, água e Na_2CO_3 .
7- Amostrador de Saída	Remoção do percolado e para controle do pH.
8 – Frasco de NaOH	Solução de NaOH 1M. Gás de saída era borbulhado para posterior análise por voltametria.
9 – Sistema de exaustão	Promover a segurança laboratorial, garantindo a eliminação do gás residual para o ambiente externo.
10 – Coluna de Acrílico	Suporte para a esponja natural junto com a imobilização dos microrganismos.

A seguir, na figura 9 apresenta-se a visão real do sistema de biofiltração, na primeira semana de experimento realizada a aclimação dos microrganismos.



Figura 9 - Foto do sistema de biofiltração.

As condições de operação do sistema estão apresentadas na tabela 8.

Tabela 8 - Condições de operação do sistema.

Parâmetro	Biofiltro
Vazão ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,02
Tempo de residência do leito vazio (s)	190
Taxa de carregamento superficial ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	6,3
Taxa de carregamento volumétrico ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	21
Velocidade Superficial ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,17

O processo de biofiltração operou por 38 dias, sendo os primeiros sete dias utilizados para aclimatação dos microrganismos sem a presença do biogás, mantendo-se somente a bomba de ar ligada para suprir as necessidades metabólicas das bactérias em período de adaptação. Após esta primeira semana introduziu-se o gás na coluna. O ar e o gás entravam pela parte inferior da coluna, onde ocorria sua mistura, esta mistura gasosa passava pelo meio filtrante, onde estavam os microrganismos e as trocas gasosas eram realizadas, e seguia para o topo, que por fim através de uma mangueira levava diretamente ao frasco contendo solução absorvedora de NaOH, 1M, para então ser eliminado por um sistema de exaustão.

3.3 Preparo do Suporte Microbiológico

O bom desempenho de um filtro também está relacionado com a natureza do meio filtrante, que deve apresentar características que beneficiem a imobilização dos microrganismos envolvidos no processo de biodegradação, tais como: a resistência mecânica, a porosidade do leito e poder de retenção de água. (ALVES, 2005). Atualmente diversos trabalhos vêm diversificando o material utilizado para matriz filtrante saindo um pouco dos materiais convencionais como turfa e carvão ativado (DUAN et al., 2006; KWANG JOONG et al., 1998 e OYARZÚN et al., 2003), novos meios de suportes como fibra de coco, bagaço da cana-de-açúcar, grade de polipropileno e espuma de poliuretano (CHAIPRAPAT et al., 2011; PANTOJA et al. 2008 e FORTUNY et al., 2008) estão destacando-se nesta linha de pesquisa.

Desta maneira, para a realização desta pesquisa a esponja natural foi o material escolhido como suporte biológico para desenvolvimento do filtro, a qual reúne as principais características de uma boa matriz filtrante, além do mais a esponja natural é facilmente encontrada no Brasil principalmente nas regiões norte e nordeste.

A esponja natural foi fornecida por uma cooperativa de produtos orgânicos no interior do Rio Grande do Sul. O material foi descascado e limpo. Após a pré-limpeza a esponja foi cortada em cubos ou retângulos assimétricos, com dimensões

máximas de 3 x 3 x 3 cm, com a finalidade de propiciar preenchimento aleatório da coluna.

Baseando-se no método executado por Tacla (2004), após recortar o material manualmente foi realizada a lavagem final, primeiramente com água quente, depois com água corrente e por último com água deionizada. Finalizando a etapa de lavagem a bucha natural foi então seca ao ar livre e posteriormente esterilizada em autoclave (temperatura de 121°C e pressão de 1 atm). Após a etapa de esterilização, a esponja natural foi seca em estufa, à temperatura de 50°C, para em seguida serem inseridos no biofiltro.

3.4 Microrganismos e Meio de Cultura

Em sistemas de biofiltração para tratamento de H₂S microrganismos naturais chamados de bactérias oxidantes de sulfetos desempenham um importante papel na remoção de H₂S em condições aeróbicas (VAN GROENESTIJN, 1993). Bactérias do gênero *Thiobacillus* são responsáveis pela oxidação do H₂S em enxofre elementar e/ou ácido sulfúrico em pH próximo a faixa neutra (6-8) e em baixas faixas de pH como 2 ou 3 (KASAKURA, 1995; OPRIME *et al.*, 2001).

Sendo assim, optou-se em trabalhar com a bactéria *Thiobacillus thioparus*. O cultivo da cultura foi utilizado meio nutricional DSM 505 (meio número 36), esse meio é composto por sais minerais que suprem as necessidades nutricionais das bactérias, sendo sua composição descrita na tabela 9.

Tabela 9 - Meio DSM 505.

Reagente	Massa (g/L)
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,10
K ₂ HPO ₄	4,00
KH ₂ PO ₄	4,00
MgSO ₄ x 7H ₂ O	0,10
CaCl ₂	0,10
FeCl ₃ x 6 H ₂ O	0,02
MnSO ₄ x H ₂ O	0,02
Na ₂ S ₂ O ₃ x 5 H ₂ O	10,0

O meio de cultura foi preparado juntamente ao Laboratório de Microbiologia e Parasitologia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). A figura 10 mostra o aspecto de uma amostra do meio de cultura utilizado .



Figura 10 - Meio de cultura da bactéria *Thiobacillus thioparus*.

A adaptação dos microrganismos foi realizada com o lodo ativado originário da unidade Estação de Tratamento de Esgotos de Santa Maria.

A aclimação dos microrganismos foi desenvolvida misturando-se 2L de lodo ativado com 1L de meio de cultura (*Thiobacillus thioparus*). A esponja natural foi então saturada nesta mistura (lodo + meio de cultura), em pH de 7,2 e a temperatura ambiente de 28°C. As figuras 11 e 12 mostram a etapa de preparação do meio filtrante.



Figura 11 - Preparação do meio filtrante.



Figura 12 - Bucha Natural saturada em lodo ativado e microrganismos.

3.5 Empacotamento do Biofiltro

O empacotamento do biofiltro seguiu os mesmos passos descritos em Rocha (2007).

A esponja natural foi mergulhada no lodo previamente enriquecido para então, ser inserida no interior da coluna. Para um bom empacotamento fez-se necessário o uso de um bastão para promover o acomodamento da esponja natural de maneira a não formar áreas ocas/ estagnadas, que pudessem prejudicar o desempenho do sistema e também formação de caminhos preferenciais do gás e da umidificação. Ver figura 13.



Figura 13 - Empacotamento do recheio.

3.6 Aclimação dos microrganismos e Adição de Nutrientes

O processo de aclimação dos microrganismos no meio filtrante ocorreu durante sete dias, manteve-se um reciclo de lodo e nutrientes através de uma bomba peristáltica, com a finalidade de acelerar a formação do biofilme ao longo da coluna. No decorrer destes sete dias um caldo nutritivo era alimentado diariamente para promover crescimento bacteriano. Este caldo nutritivo era composto por: lodo ativado, meio DSM 505 (ver item 3.4) e tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

No primeiro dia 2L de caldo nutritivo foi mantido em reciclo. A partir do segundo dia 400 mL de caldo eram retirados e descartados, e novos 400 mL de nutrientes eram repostos.

A concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na alimentação foi aumentada dia após dia, deste modo, forçando/manipulando a adaptação das bactérias. De uma maneira vulgar seria “viciá-las” em enxofre (S) de forma que, no momento em que o gás fosse introduzido na coluna, elas já estariam adaptadas com o excesso deste elemento (S). Portanto, a partir do segundo dia adicionou-se 5g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, no terceiro 10g e assim sucessivamente até finalizar no sétimo dia com 30g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, não esquecendo que o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi diluído no caldo nutritivo.

Após a primeira semana de aclimação dos microrganismos, foi então inserido o gás no interior da coluna. A partir deste momento, a composição e a frequência da alimentação de nutrientes foi modificada alternando-se os dias entre nutrientes e Na_2CO_3 , este último utilizado para elevar a alcalinidade e ajustar os valores de pH.

Entretanto a adição de nutrientes foi realizada intercalando com o Na_2CO_3 . Adicionou-se diariamente aproximadamente entre 50 e 70 mL de nutriente ou Na_2CO_3 , a solução nutriente preparada com sais específicos, com exceção do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, descrito na tabela 9 do item 3.4.

3.7 Porosidade do leito

A porosidade da esponja natural foi calculada pesando-se a mesma massa de esponja natural seca e úmida utilizada no experimento para determinar o volume de água no leito. Com esses valores e adotando a massa específica da água a 25°C como sendo 0,997 g/cm³ (FOX & MACDONALD, 1998) e com auxílio da equação 4, obteve-se o volume de água presente no leito de esponja natural que é equivalente ao volume de vazios.

$$\rho = \frac{(m_t - m_e)}{V_a} \text{ equação (4)}$$

Onde:

ρ – massa específica da água a 25°C (g/cm³)

m_t – massa total do leito (suporte + água, g)

m_e – massa de esponja natural seca (g)

V_a – volume de água no leito (cm³)

Calculando o volume de água no leito (equivalente ao número de vazios), calculou-se então o volume do leito e utilizando-se a equação 5 obteve-se a porosidade da esponja natural.

$$\alpha_{\text{esponja}} = \frac{V_v}{V_t} \text{ equação (5)}$$

Em que:

α_{esponja} – porosidade da esponja natural

V_v – volume de vazios (cm³)

V_t – volume total do leito (cm³)

3.8 Métodos Analíticos

3.8.1 Análise voltamétrica para determinação de sulfeto (S^{2-})

As análises de sulfetos foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas (LACHEM) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e baseou-se no método voltamétrico (APHA, 1999), porém com algumas alterações apresentadas por Carvalho & Schwedt (2001) e Dias (2009).

A corrente gasosa a ser analisada era borbulhada em 1 litro de solução de NaOH, 1M, por cinco horas e então uma alíquota de aproximadamente 1mL era coletada e levada para o laboratório de análises químicas.

Para a determinação do sulfeto (S^{2-}) foi utilizado equipamento da Metrohm, com potenciostato 694 VA Stand, acoplado a uma interface de modelo 746 VA Trace Analyzer. O princípio do método consiste em um sistema potenciostático. A configuração de três eletrodos constou, eletrodo de mercúrio operando em modo SMDE (Static Mercury Drop Electrode), como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl 3M e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

Deste modo, aplica-se uma diferença de potencial, na forma de varredura, entre o eletrodo de trabalho e o de referência, onde o eletrodo auxiliar além de minimizar distúrbios, atua no equilíbrio de cargas na célula voltamétrica. A leitura desta varredura é então registrada pelo processador e tem como produto um voltamograma na forma de corrente vs. potencial.

Neste trabalho registraram-se voltamogramas (Corrente vs. Potencial) em uma faixa de potencial de -1000 e -500 mV, com uma velocidade de varredura $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e amplitude do pulso de -50mV.

Foram adicionados à célula de determinação voltamétrica, 10mL do eletrólito NaOH 0,1M, desaerando-se durante 5 minutos com nitrogênio UP (ultrapuro - 99,999%). Então, adicionou-se à célula, 10 μ L de amostra e pela adição do padrão de sulfeto de concentração conhecida (100 μ L, n=3), determinou-se a concentração do mesmo.

Para a determinação da concentração real de sulfeto na amostra fez-se necessário converter o valor encontrado na voltametria (mg/L), conforme pode ser verificado na equação 6:

$$C_{real} = \frac{C_p \cdot V}{Q \cdot t} \quad (6)$$

Em que:

C_p é a concentração lida na voltametria ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

V é o volume da amostra (L)

Q é a vazão de corrente gasosa ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)

t é o tempo de coleta da amostra (h)

Finalmente, a concentração obtida na Equação 6 inseriu-se na Equação 7 (METCALF & EDDY, 2004), para se determinar a concentração de H_2S em partes por milhão [ppm]:

Equação de Metcalf & Eddy (2003):

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} = \frac{[\text{ppm}] \text{m}^3}{10^6 \text{m}^3} \cdot \frac{\text{Massa molar } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{\text{Volume de gás } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)} \cdot 10^6 (\mu\text{g}/\text{g}) \quad (7)$$

Logo a equação acima foi reajustada para:

$$C_{\text{H}_2\text{S}[\text{ppm}]} = \frac{C_p \cdot 10^6 \cdot V_{\text{cntp}}}{M_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (8)$$

Onde:

- $C_{\text{H}_2\text{S}[\text{ppm}]}$ – concentração real (ppm)
- C_p deve ser expresso em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e a concentração calculada na equação 6 é obtida em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, por isso multiplica-se por 10^6 ;
- V_{cntp} é o volume molar corrigido para 1 atm e 25°C ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);
- $M_{\text{H}_2\text{S}}$ é a massa molar de H_2S ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

Maiores detalhes sobre este método pode ser encontrado em Metcalf e Eddy (2004).

3.8.2 Análise Cromatográfica para determinação do metano

As análises cromatográficas foram realizadas no laboratório do Departamento de Solos do Centro de Ciências Rurais da UFSM, sendo as amostras conservadas no gelo durante o transporte. Anteriormente ao início das análises o cromatógrafo era calibrado com gases padrões primários fornecidos pela *White Martins*®.

O biogás foi caracterizado a partir da injeção direta das amostras contidas nas seringas em um cromatógrafo a gás marca Shimadzu, modelo GC-2014, equipado com um detector de ionização em chamas “Flame Ionization Detector” (FID). O equipamento dispõe ainda de um metanador, o qual transforma o CO₂ em CH₄. A análise cromatográfica foi utilizada como forma de análise de biogás em outros trabalhos (BJORKQVIST *et al.*, 1998; CHAE *et al.*, 2008; SCHAMPHELAIRE & VERSTRAETE, 2009; SCHOLZ & ELLNER, 2011; DHANYA *et al.*, 2009).

Em aplicações de gás natural, um cromatógrafo a gás fornece um método preciso e consistente de monitoramento da composição do gás. Cromatografia em fase gasosa envolve uma amostra a ser injetada e vaporizada sobre a cabeça de uma coluna de cromatografia para separar os componentes de uma mistura complexa. Quando a amostra entra pela porta de injeção, ela flui através da coluna com um gás inerte móvel, chamado gás de transporte. A coluna contém uma fase líquida estacionária, que é adsorvida na superfície de um sólido inerte, fazendo com que os componentes para sair da coluna em tempos diferentes (também conhecido como tempo de retenção) (BOTHY, 2007).

3.9 Parâmetros Físico-Químicos

3.9.1 Medição do pH

Os microrganismos aeróbios do gênero *bacillus* geralmente exigem pH neutro em processos de biofiltração. Entretanto, alguns trabalhos de tratamento de compostos reduzidos de enxofre apresentam valores de pH relativamente baixos quanto 2 e 4 (DEVINNY, DEHUSSES & WEBSTER, 1999; TAKANO, 1997), porém não revelam significativa influência na eficiência de remoção.

Durante a operação do biofiltro foram realizadas medidas diárias do pH do percolado, coletado antes da alimentação do sistema. Para determinação do pH foi utilizado o método potenciométrico (4500 – H⁺ /pH Value) descrito em APHA (1999). Ver figuras 14 e 15.



Figura 14 - Deposição de percolado um pouco antes da coleta. (A seta amarela representa o local de coleta de percolado, assim como as setas azul e branca representam os locais de entrada de ar e biogás, respectivamente).



Figura 15 - Amostra de percolado após coleta do fundo do biofiltro.

3.9.2 Medição de temperatura

O controle da temperatura também é um parâmetro muito importante para assegurar uma boa atividade microbiana e conseqüentemente remoção de H_2S . A temperatura ótima de trabalho da bactéria *Thiobacillus thioparus* é de $28^{\circ}C$ (GUANG-LINANG QIU et al. 2006; YASUNORI TANJI et al., 1989).

A temperatura neste trabalho foi controlada através de um termômetro de mercúrio introduzido pela lateral e fixado na coluna até o seu centro. Diariamente eram tomadas notas dos valores da temperatura do sistema de biofiltração. Ver figura 16.



Figura 16 - Termômetro para medidas de temperatura do sistema de biofiltração.

3.9.3 Umidade

Metcalf & Eddy (2003) refere-se à umidade como o item mais crítico para uma operação de sucesso em biofiltros. Logo, para manter uma umidade apropriada no interior do meio filtrante, o teor de umidade não pode ser muito baixo a ponto de, reduzir a atividade microbiana e não muito alto que possa restringir o fluxo de ar e tornar o meio anaeróbio. O próprio autor considera que o teor de umidade ótima é na faixa de 50 e 65 % e define através da equação 9.

$$U, \% = \frac{M_{H_2O}}{(M_{H_2O} + M_{SS})} * 100 \quad (9)$$

Onde:

U – teor de umidade (%)

M_{H_2O} – massa de água (g)

M_{SS} – massa de material suporte seco (g)

3.10 Capacidade de Eliminação

A vazão e a concentração de entrada do gás são os mais importantes parâmetros em processos de biofiltração. Ambos os parâmetros avaliam a quantidade de gás que será removido no biofiltro (JORIO *et al.*, 2000).

A capacidade de eliminação (CE) fornece uma medida da agilidade do biofiltro em remover os poluentes. Desta definição parece evidente que, se a eficiência de remoção desejada é próxima de 100%, a capacidade de eliminação também se torne máxima (CONVERTI *et al.*, 2001).

A capacidade de eliminação é definida como produto da vazão gasosa pela diferença das concentrações (afluente e efluente) dividida pelo volume do biofiltro.

A equação 10 ilustra a capacidade de eliminação:

$$CE = \frac{Q(C_{af} - C_{ef})}{V_R} \quad (10)$$

Onde:

CE é a capacidade de eliminação ($\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$);

Q é a vazão de gás ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$);

C_{af} é a concentração de gás afluente (g.m^{-3});

C_{ef} é a concentração de gás afluente (g.m^{-3}) e

V_R é o volume do reator (m^3).

3.11 Eficiência de Remoção

A eficiência de remoção (ε), que fornece informações sobre o estado de saúde do biofilme, é definida como a razão entre a diferença de concentrações da entrada e saída de poluente removido ($C_e - C_s$) e a concentração de entrada (C_e) (CONVERTI et al., 2001). Equação 11.

$$\varepsilon = \frac{(C_{af} - C_{ef})}{C_{af}} * 100\% \quad (11)$$

Onde:

ε é a eficiência de remoção (%)

C_{af} é a concentração de gás afluente (g.m^{-3});

C_{ef} é a concentração de gás efluente (g.m^{-3}).

3.12 Taxa de carregamento mássico volumétrico

Segundo Metcalf & Eddy (2003), a taxa de carregamento mássico volumétrico é frequentemente usada para definir a operação do volume de meio filtrante.

A taxa de carregamento mássico está descrita na Equação 12.

$$TCMV = \frac{Q \cdot C_{af}}{V_t} \quad (12)$$

Onde:

TMCV – taxa de carregamento mássico volumétrico ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$);

Q – vazão de gás no biofiltro ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$);

C_{af} – concentração afluyente do gás ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$);

V_t – Volume total do meio filtrante (m^3).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Parâmetros físico-químicos

4.1.1 Porosidade

A escolha do material suporte é importante para o projeto de uma unidade de biofiltração. O material suporte deve ter grande área de contato, assim como a sua superfície permita imobilização e crescimento microbiano, e enquanto isso possibilite trocas gasosas através do biofilme (DELLOMÉNIE & HEITZ, 2005). Uma elevada porosidade é também essencial para facilitar a convecção gasosa e a homogênea distribuição do gás no interior do biofiltro, assim auxiliando a não formação de caminhos preferenciais do gás, caso contrário pode ocorrer desenvolvimento de zonas mortas no filtro.

Desta maneira, considerando que a densidade da esponja natural é $0,92\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (TANOBE, 2005). Também considerando a massa específica da água $0,997\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (FOX & MACDONALD, 1998), calculou-se a porosidade do leito.

Nas tabelas a seguir 10 e 11 estão dispostos os resultados dos ensaios realizados para determinação da porosidade do material suporte esponja natural (luffa cylindrica) e do leito a partir das equações 4 e 5.

Tabela 10 - Porosidade da esponja natural.

Massa específica da água a 25°C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,997
Massa Total de esponja natural úmida (g)	184
Massa total de esponja natural seca (g)	51
Volume de vazios (cm^3)	133
Volume Total do leito (cm^3)	950
Densidade do Material ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,92
Porosidade esponja natural	0,14

Tabela 11 - Porosidade do leito.

Massa total de meio suporte seco (g)	51
Volume de vazios (cm ³)	766
Volume Total do leito (cm ³)	950
Densidade do leito (g.cm ⁻³)	0,03
Porosidade (leito)	0,81

Quanto aos valores de porosidade da esponja vegetal, não foram encontrados na literatura trabalhos que tenham abordado ou disponibilizados tais resultados. Porém durante os ensaios ficou claro que a esponja natural não apresentou grande absorção, de água por isso um valor relativamente baixo, 0,14 para a porosidade do material. Um valor compreensível, pois a trama das fibras são extremamente finas e não permite muitos espaços para deposição água. Rocha (2007), Pantoja (2008) e Fischer (2010) utilizaram em seus trabalhos da mesma técnica para determinação da porosidade do material.

No entanto, no contexto do leito sua porosidade é alta, valor encontrado de 0,81 comparando a outros materiais utilizados também em biofiltração como no caso de Pantoja (2008) que obteve valores de porosidade de leito para espuma de poliuretano de 0,31 e para fibra de coco 0,27.

Observa-se aqui também que, para determinar o verdadeiro tempo de retenção do gás no biofiltro segundo Metcalf & Eddy (2003) multiplica-se o tempo de retenção do leito vazio pela porosidade do leito (α) neste caso o nosso verdadeiro tempo de retenção é de 153 segundos.

4.1.2 Temperatura

A temperatura é um fator físico importante para atividade biológica na biofiltração. A grande maioria dos microrganismos presentes nos biofiltros são os mesófilos, isto significa que, desenvolvem-se a temperaturas entre 20° e 40°C, (DEVINNY, DESHUSSES & WEBSTER, 1999) sendo assim, crescem facilmente em temperatura ambiente. Chung *et al.* (1996) verificou que a temperatura ótima de operação para a bactéria *Thiobacillus thioparus* é de 30°C, sendo esta temperatura

muito próxima, a temperatura de cultura da *T.thioparus* em meio de cultura, temperatura esta recomendada a 28°C.

Durante o experimento foram datados diariamente os valores de temperatura. Portanto registraram-se temperaturas mínimas e máximas de, 20° e 35,1°C, respectivamente no 10º e 19º dia de trabalho. Constata-se que as variações de temperatura do biofiltro acompanhavam a temperatura ambiente local, não variando mais que $\pm 2^\circ\text{C}$. Nos apêndices A.1 e A.2 encontram-se os valores de temperatura ao longo dos dias de experimento.

A figura 17 mostra a variação da temperatura no decorrer dos dias de trabalho, sendo possível assim, verifica-se que a temperatura de operação do biofiltro não ultrapassou a faixa mesofílica de temperatura, o que favoreceu o desempenho do sistema e pode ser analisado na figura 17.

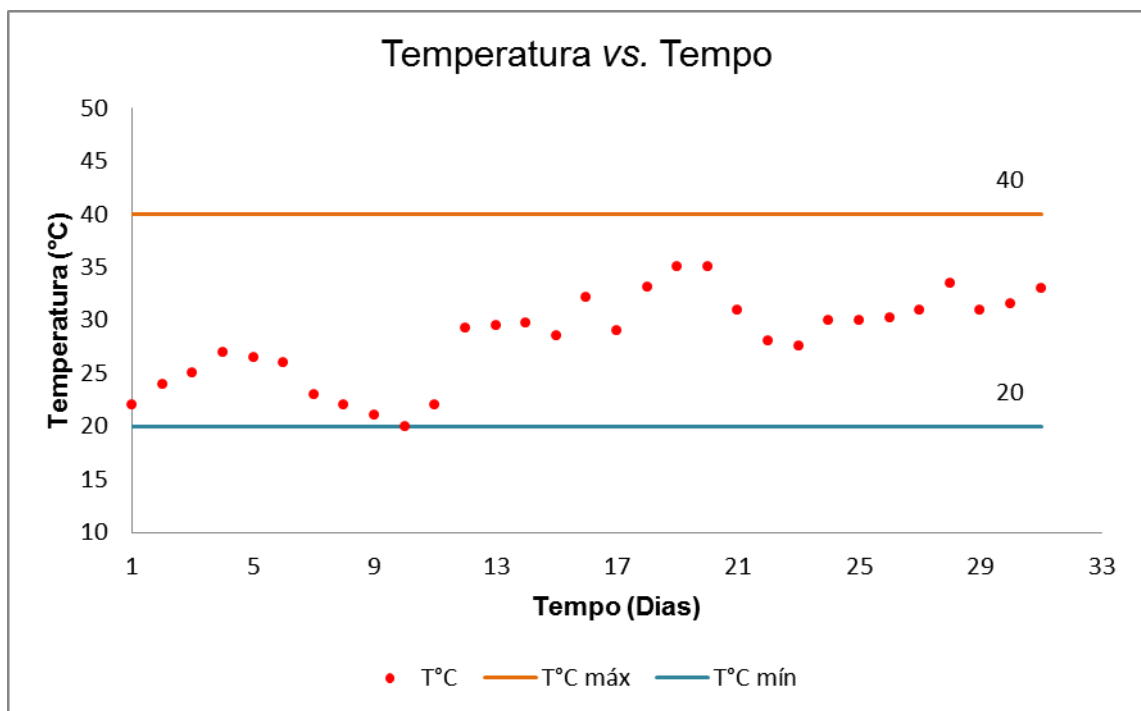


Figura 17 - Variação da temperatura ao longo do tempo.

Na figura 18 nota-se, que a temperatura aproxima-se de 30°C a partir do ponto 5-nov e mantém-se próximo a este valor até o final. Ao analisar-se o comportamento da concentração efluente junto a esta temperatura, a partir deste ponto verifica-se uma estabilização do sistema. À medida que a temperatura permaneceu na faixa dos 30°C, temperatura esta ótima de operação, o sistema mostrou menores concentrações de H₂S na saída da coluna ao longo do tempo.

Desta maneira, no ponto 5-nov marca a temperatura e a concentração para valores de 28,5°C e 7626 ppm, respectivamente, e para o último ponto 19-nov marca 31°C e 3314 ppm.

Trabalhos como o de Park (2002), que imobilizou *Thiobacillus sp. IW* em alginato de cálcio e utilizou uma concentração de H₂S de 300 ppm, concentração esta bem inferior a que trabalhou-se neste experimento, o mesmo constatou que o desempenho máximo da atividade relativa de remoção do H₂S foi atingida em temperaturas entre 30 e 35°C.

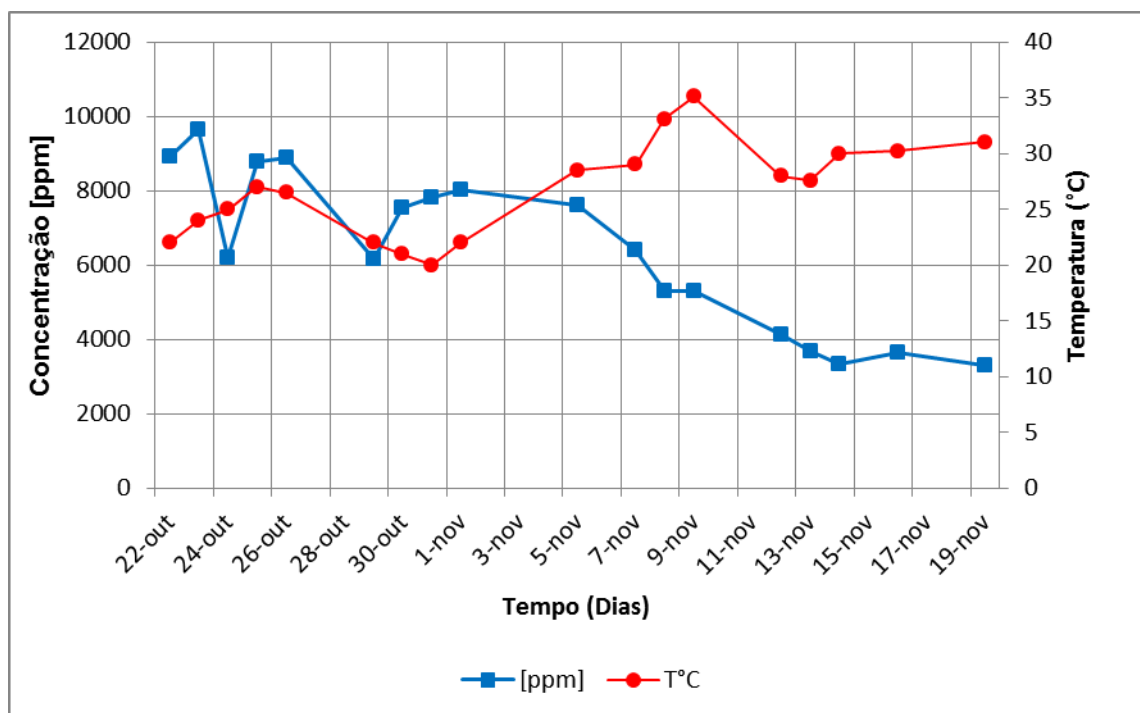


Figura 18 - Análise da temperatura e concentrações de efluente ao longo do tempo.

Poucos trabalhos reportam a influência da temperatura através de dados ou gráficos, apenas citam sua importância. Entretanto, Kwang Joong *et al.* (1998) em seu estudo usando *Thiobacillus sp. IW* para tratamento de H₂S a uma concentração de entrada de 200 ppm, relatou uma eficiência de remoção de 98% entre temperaturas de 30° a 40°C. Na figura 18 pode-se analisar que durante as duas primeiras semanas o sistema mostrou-se instável em relação a eficiência de remoção (ϵ), uma parcela desta instabilidade inicial do sistema é influência da queda da temperatura, onde o sistema operou por alguns dias em temperaturas inferiores à 25°C. Além disso, a temperatura influencia diretamente na atividade enzimática e

nos processos metabólicos dos microrganismos, logo, as velocidades de reação e difusão aumentam com a temperatura (CONVERTI *et al.* 2001).

Sendo assim, foi a partir do ponto 1-nov que a eficiência de remoção mostrou-se em processo crescente chegando a atingir 67% de remoção a uma temperatura de 31°C. Pode-se assim verificar na figura 19, que para temperaturas próximas a 30°C a biofiltração alcançou os melhores valores de ϵ . Relembrando que a temperatura é apenas uma das variáveis que interferem na eficiência do sistema.

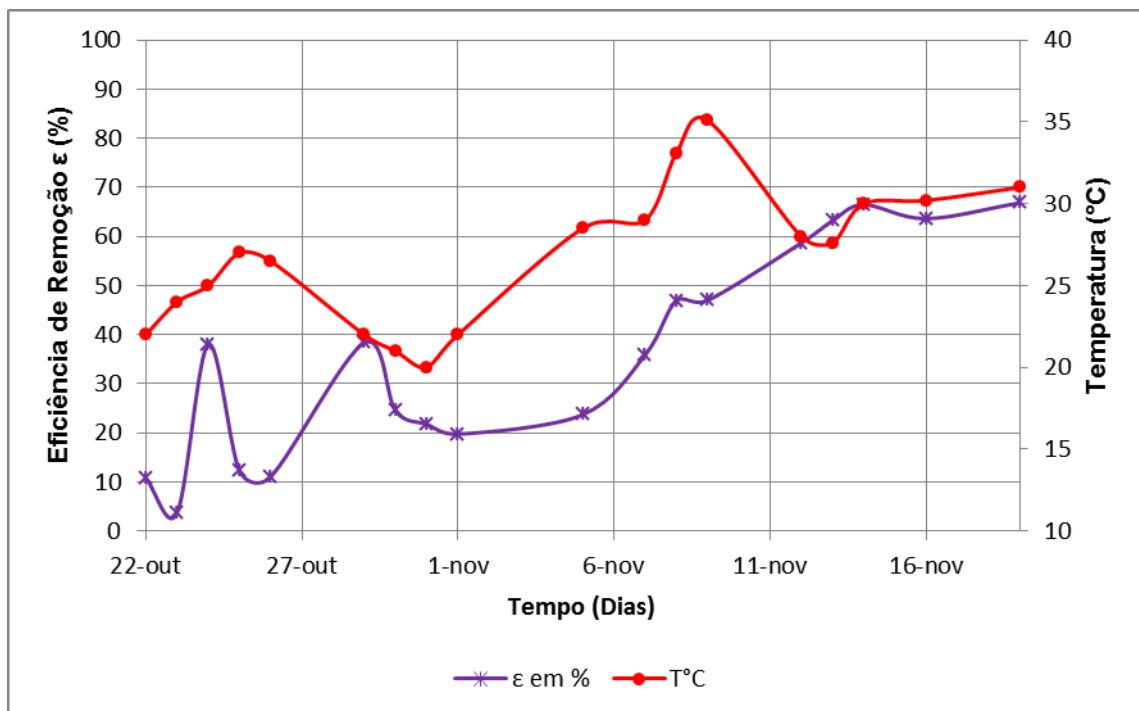


Figura 19 - Influência da temperatura na eficiência de remoção.

4.1.3 Potencial Hidrogeniônico

Produção de ácido e diminuição do pH podem ocorrer na biofiltração de H_2S , pois a oxidação do H_2S pela maioria das bactérias causam um ambiente ácido. Em alguns casos a eficiência de remoção do gás sulfídrico é comprometida devido a queda do pH, no entanto soluções tampões podem ser adicionadas. As regiões ácidas tendem a serem mais concentradas onde a atividade biológica é mais intensa (DEVINNY *et al.*, 1999).

O gênero *Tchiobacillus* sp. é frequentemente usada em estudos por sua habilidade em crescer sob várias condições de estresse como, deficiência de

oxigênio e principalmente em condições ácidas. A bactéria *T. thioparus* cresce em pH entre 5 e 9 sendo pH ótimo de operação em biofiltros a faixa neutra de 6 à 8 (SYED *et al.*, 2006).

Entretanto, neste trabalho observou-se o oposto. Ao analisar a figura 20 nota-se que o pH durante os 31 dias de experimento não manteve-se na faixa neutra recomendada de pH para a *T. thioparus*, mesmo adicionando-se solução tampão de NaCO_3 . Até o 17º dia o pH apresentou-se entre 5 e 7, porém após esta data verificou-se seu declínio. Os valores máximo e mínimo registrados para o pH foram de 6,3 e 2,48, respectivamente no 5º e no 28º dia de estudo. Nos apêndices A.1 e A.3 encontram-se os valores do pH ao longo dos dias de experimento.

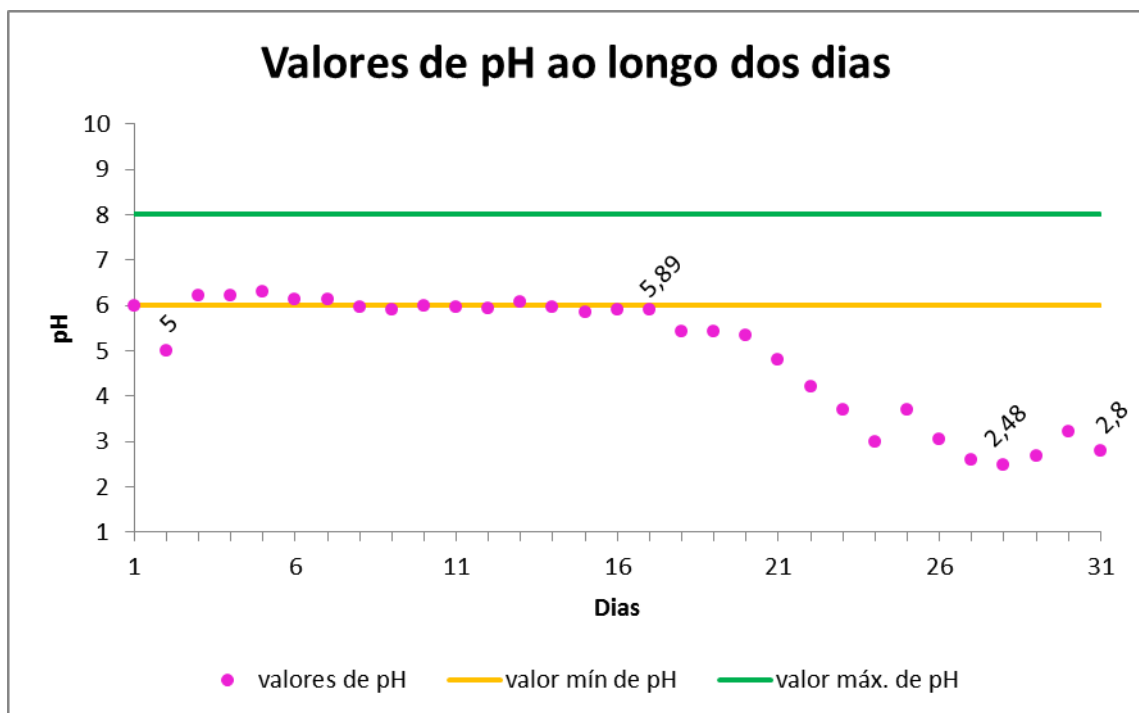


Figura 20 - Variação do pH ao longo dos dias.

Para melhor entender o comportamento do pH e seus efeitos no processo observa-se a figura 21. Em um primeiro momento pode-se verificar que, com o passar dos dias de experimento a concentração de saída do gás e o pH do percolado diminuíram gradativamente. Contudo, é possível perceber que, a partir do ponto 5-nov o pH e $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{saída}}$ traçam um comportamento muito próximo. Em termos de valores, é a partir deste ponto que o $\text{pH} = 5,89$ e $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{saída}} = 7626$ ppm iniciam uma queda progressiva de seus valores para o último ponto datado em 19 nov com $\text{pH} = 2,48$ e $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{saída}} = 3314$ ppm. Desta forma, levando-se em conta o mecanismo

de reação da bactéria *Thiobacillus thioparus* demonstrado na equação 13 (CHUNG *et al.* 1996; KIM *et al.*, 2008) pode-se conferir que o produto final desta oxidação biológica é o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Outro ponto que contribui, está relacionado a adição de solução tampão, esta, por sua vez, fornece o radical OH^- que como indica na reação da equação 13 favorece a formação ácida (H_2SO_4). No entanto, a redução do pH não afetou a remoção do H_2S pelo sistema de biofiltração.

Para melhor compreensão da equação 13 partiu-se da equação de Jones (1973) onde em meio líquido o gás sulfídrico se ioniza parcialmente.

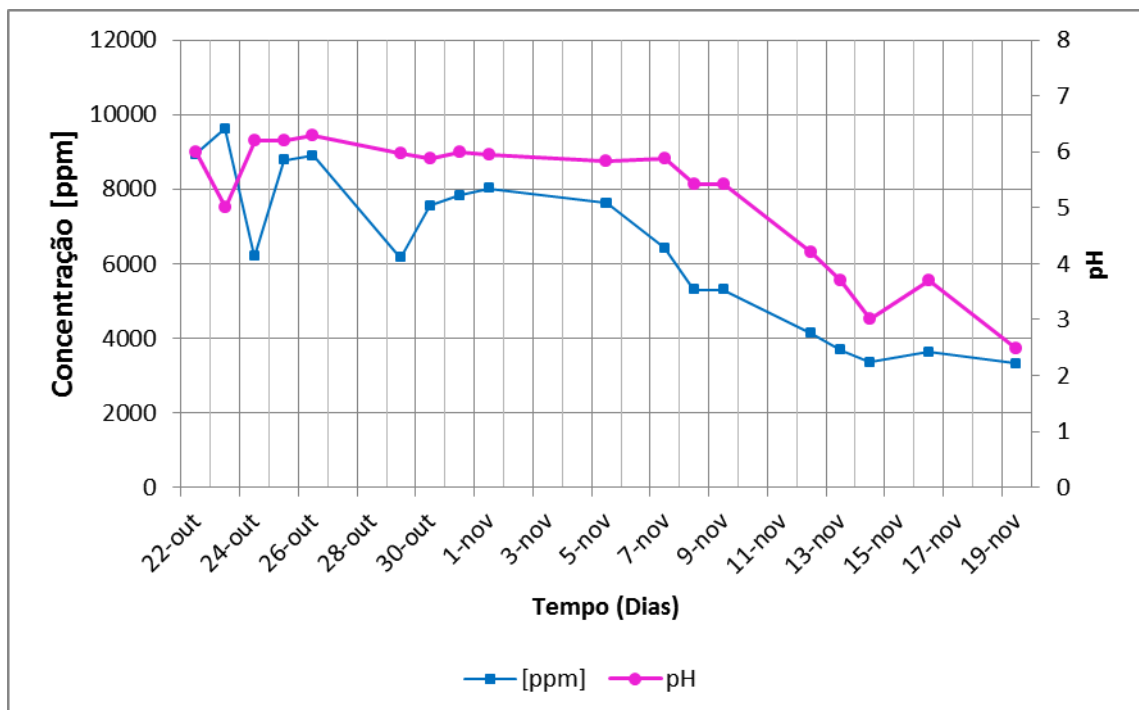
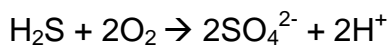
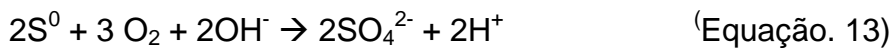
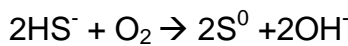
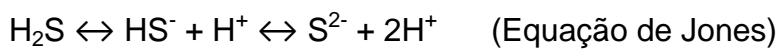


Figura 21 - Comportamento do pH e das concentrações efluente do gás ao longo dos dias.

Analisando-se a figura 22 entende-se a evolução da eficiência do biofiltro paralelamente com o comportamento do pH. Foi observada uma instabilidade do sistema nos 10 primeiros dias, onde o biofiltro varia e atinge valores de eficiência de

4 a 38% para os pontos 23-out e 29-out, respectivamente. Este comportamento inconstante do filtro é esperado em virtude de que, todo o sistema de biofiltração está em adaptação, principalmente os microrganismos. Recordando que, a concentração gasosa de H_2S no sistema é extremamente elevada, o que exige da microflora biológica presente.

Sendo assim, mesmo com a queda do pH o sistema não mostrou retardo na eficiência de remoção ao longo dos dias, como relatou-se no trabalho de Chaiprapat *et al.* (2011), onde utilizou-se uma concentração de entrada do H_2S de 11196 ppm_v e atingiu-se uma eficiência de remoção de aproximadamente $28,4 \pm 5,5\%$, ao contrario neste presente trabalho que obteve-se 67% de remoção.

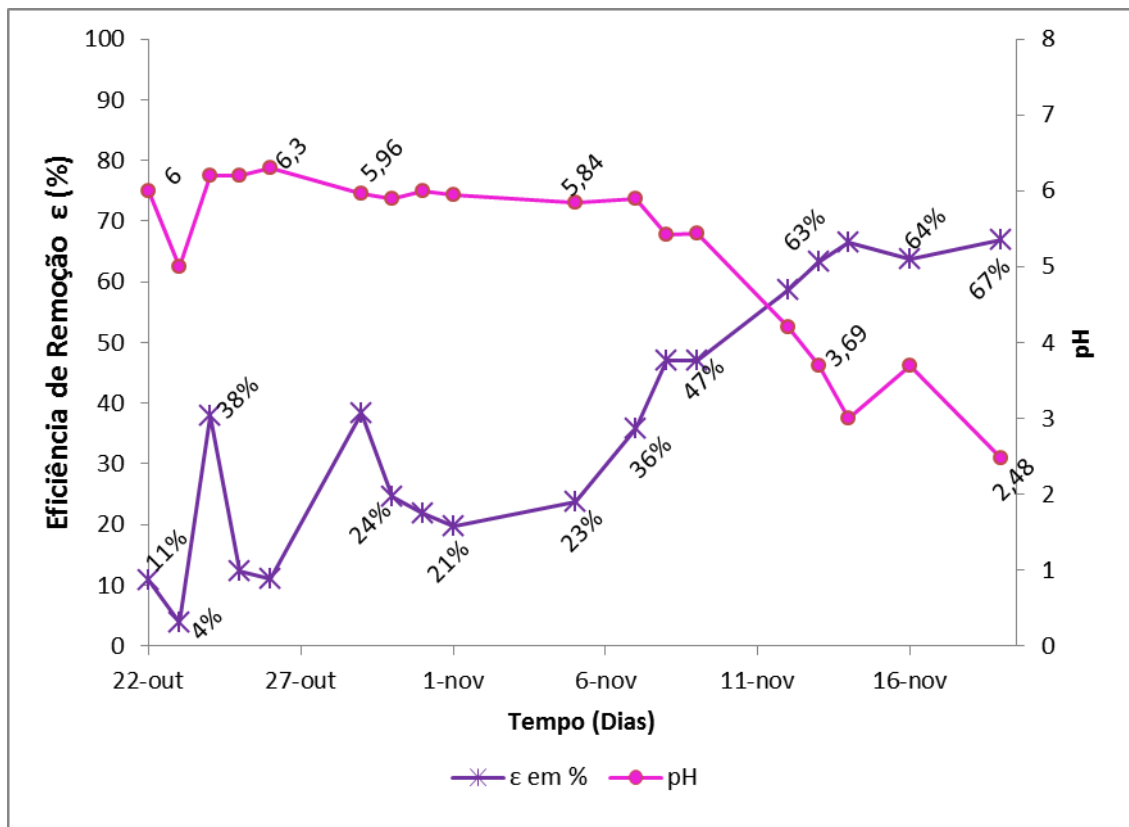


Figura 22 - Comportamento do pH e da eficiência de remoção do biofiltro ao longo dos dias.

Por consequência, a diminuição do pH demonstrou que a biofiltração estava ocorrendo, no entanto a solução tampão mostrou-se insuficiente para manter a alcalinidade do sistema e não comprometer uma possível inibição da atividade microbiana.

Outra observação importante que deve ser levada em conta é que, o sistema é composto por lodo ativado enriquecido com *T. thioparus*, é possível a interferência de outros microrganismos oxidantes de sulfetos que estão igualmente presentes no lodo ativado. Citando-se entre eles bactérias do gênero *Tchiobacillus sp.*, porém de características acidófilas como por exemplo as *T. thiooxidans* e *T. ferrooxidans* (TAKANO *et al.*, 1997) capazes de desenvolver-se em pH baixo (1-6).

4.1.4 Umidade do leito

A umidade dentro do biofiltro manteve-se através de uma bomba peristáltica, que inseria pelo topo da coluna uma quantia diária de 50 a 70 mL de água e nutrientes e/ou Na_2CO_3 . Sendo assim, aplicando-se a simples equação indicada por Metcalf & Eddy (2003) apresentada no item 3.9.3, o teor de umidade dentro do sistema variou entre 49% e 58%. Em média adicionou-se 61 mL de água ao processo e isso representa uma umidade média de 55%.

Acrescenta-se que não foram visualizadas zonas secas ao longo do recheio, porém seria interessante um maior controle desta variável, visto que sua fiscalização é de suma importância para o sucesso e bom desempenho da biofiltração.

No apêndice D encontram os valores diários de água adicionados ao meio.

4.2 Observações visuais do sistema de biofiltração

4.2.1 Coloração

No decorrer do trabalho verificou-se diariamente a mudança de coloração do recheio. Observando-se as figuras seguintes (figuras 23 a 24), nota-se a mudança de coloração da coluna de um marrom escuro para marrom claro e por fim uma mistura de regiões marrom claro com áreas esbranquiçadas.



Figura 23 - Recheio filtrante no 3º dia de experimento (24-out).(Cor marrom escuro)



Figura 24 - Recheio filtrante no 16º dia de experimento (06-nov).(Cor marrom claro)



Figura 25 - Recheio filtrante no 30º dia de experimento (21-nov). (Presença de regiões esbranquiçadas)

Esse fenômeno é relatado também por Pantoja *et al.* (2010), Huiqi *et al.* (2006) e Chaiprapat *et al.* (2011), os autores relatam o aparecimento de zonas esbranquiçadas e amareladas. A explicação de Duan *et al.* (2006), para este fato é devido o acúmulo de sulfatos e excesso de biomassa no recheio do biofiltro. Por outro lado Chaiprapat *et al.* (2011), esclarece que a coloração amarelada é causada pela ineficiente quantia de oxigênio no sistema que permite uma incompleta oxidação do H_2S formando-se enxofre elementar, o que resulta na cor amarelada da coluna. Durante este trabalho notou-se a formação de poucos pontos amarelados no meio filtrante, porém o percolado retirado para verificação do pH que depositava-se no fundo da coluna este sim apresentava coloração de amarelo intensa, principalmente nos últimos dias de trabalho.

Nas figuras 26 e 27 pode-se visualizar esta diferença de coloração do percolado.



Figura 26 - Acúmulo de percolado, 2º dia (24-out).



Figura 27 - Percolado coletado no 24º dia de trabalho (14-nov).

No final do experimento desmontou-se a coluna de biofiltração e avaliou-se o recheio filtrante com auxílio de uma câmera digital e uma lupa para aumento. A seguir estão dispostas as imagens (figuras 28 e 29) obtidas do recheio da esponja natural e depois da biofiltração.

Nestas imagens é possível visualizar a deposição do biofilme que se formou durante a biofiltração, etapa esta crucial para todo processo, sendo nesta pequena camada que, as trocas gasosas são realizadas e garantem o sucesso de uma boa filtração. Nota-se também que, as fibras da esponja estão inchadas, a retenção de água nas fibras permite que a umidade do sistema se mantenha, assim não compromete o ressecamento do filtro e também a inibição da atividade microbiana.

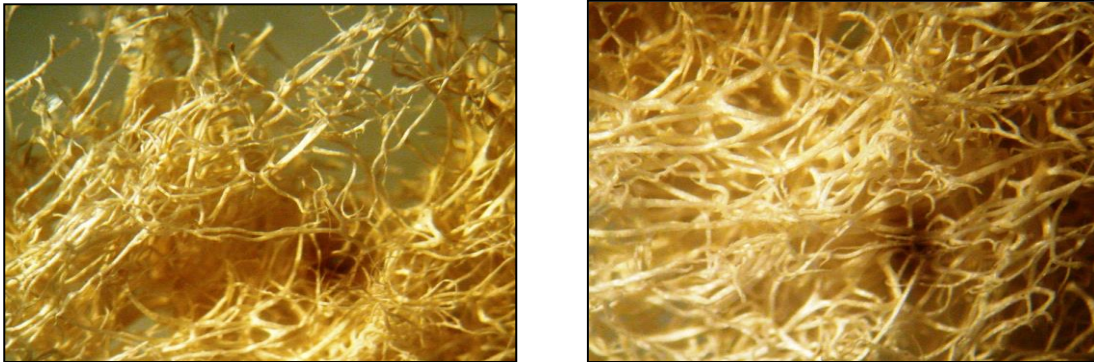


Figura 28 – Suporte utilizado à partir de esponja vegetal em estado *in natura* (*Luffa cylindrica*).

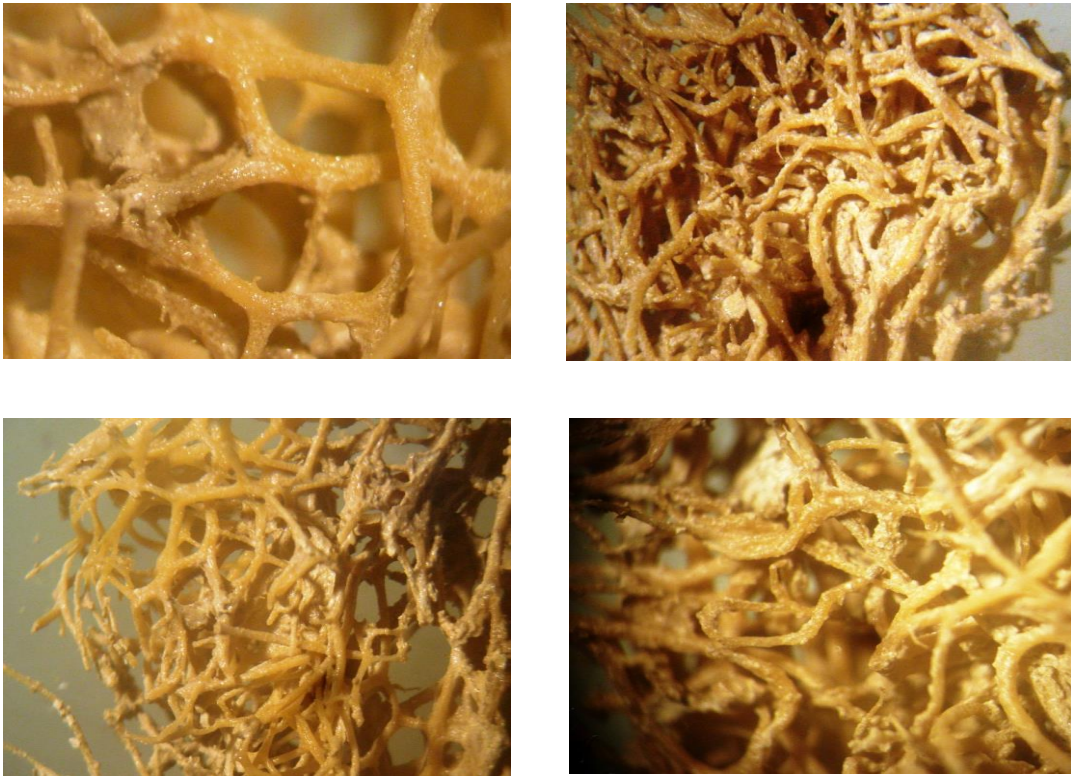


Figura 29 - Imagens do meio filtrante após término do experimento.

4.2.2 Colmatação do leito

Em muitas pesquisas observa-se o rebaixamento do leito ao longo do tempo, chamada também de colmatação do leito. Sendo este fenômeno corriqueiro em processos de biofiltração. A colmatação pode causar a perda de carga dentro do sistema, formação de caminhos preferenciais do gás no filtro e até mesmo o entupimento do sistema.

Rocha (2007) e Pantoja *et al.*(2008) relataram o fenômeno da colmatação em seus sistemas, os valores máximos observados pelos autores no rebaixamento do filtro foram de 16 cm e 9 cm, respectivamente. Os autores ainda explicam que este fato interferiu no rendimento da biofiltração.

A colmatação pode ocorrer devido ao acúmulo de enxofre no interior do material filtrante, ao crescimento da biomassa e também ao tempo de operação.

Durante este trabalho não foram visualizadas qualquer indicação de rebaixamento do material filtrante assim como no trabalho de Elias *et al.* (2002).

4.3 Biofiltração do H₂S

O experimento de biofiltração do biogás para remoção do sulfeto de hidrogênio decorreu durante 31 dias. A taxa média de carregamento mássico aplicado por unidade de volume no filtro foi de 264 gH₂S.m⁻³.h⁻¹ que corresponde a uma concentração afluente fixa de 10000 ppm_v de H₂S e um tempo de retenção do gás para o leito vazio de aproximadamente 190 s.

Na tabela 12 é apresentado um resumo geral da operação contínua do sistema.

Tabela 12 - Resumo geral da operação contínua do sistema de biofiltração.

H ₂ S afluente (ppm _v)	10000
H ₂ S efluente (ppm _v)	3314
ε (%)	64
TCMS (g.m ⁻² .h ⁻¹)	79
TCMV (g.m ⁻³ .h ⁻¹)	264
CE (g.m ⁻³ .h ⁻¹)	177

4.3.1 Eficiência de Remoção (ε)

Para melhor visualizar a eficiência de remoção de sulfetos pelo sistema de biofiltração analisa-se a figura 30 onde se apresentam as concentrações efluentes do biofiltro e a eficiência de remoção.

Como já citado e verificando-se na figura 30 a máxima eficiência de remoção do sistema atingida durante os 31 dias de trabalho foram de 67%, correspondente a uma concentração final de 3314 ppm_v. Estes valores foram superiores ao trabalho de Chaiprapat *et al.*(2011), o próprio autor explica que a sua eficiência de 27% é decorrente da baixa oxigenação do biofiltro e consequência de uma incompleta oxidação. Entretanto, neste mesmo trabalho de Chaiprapat *et al.* (2011), o autor testou uma razão de biogás e ar próxima a utilizada neste estudo, razão esta 1:4

(biogás:ar), porém aplicou uma concentração de H_2S quatro vezes inferior a esta, de aproximadamente 2327 ppm_v e obteve um rendimento de 94,7%.

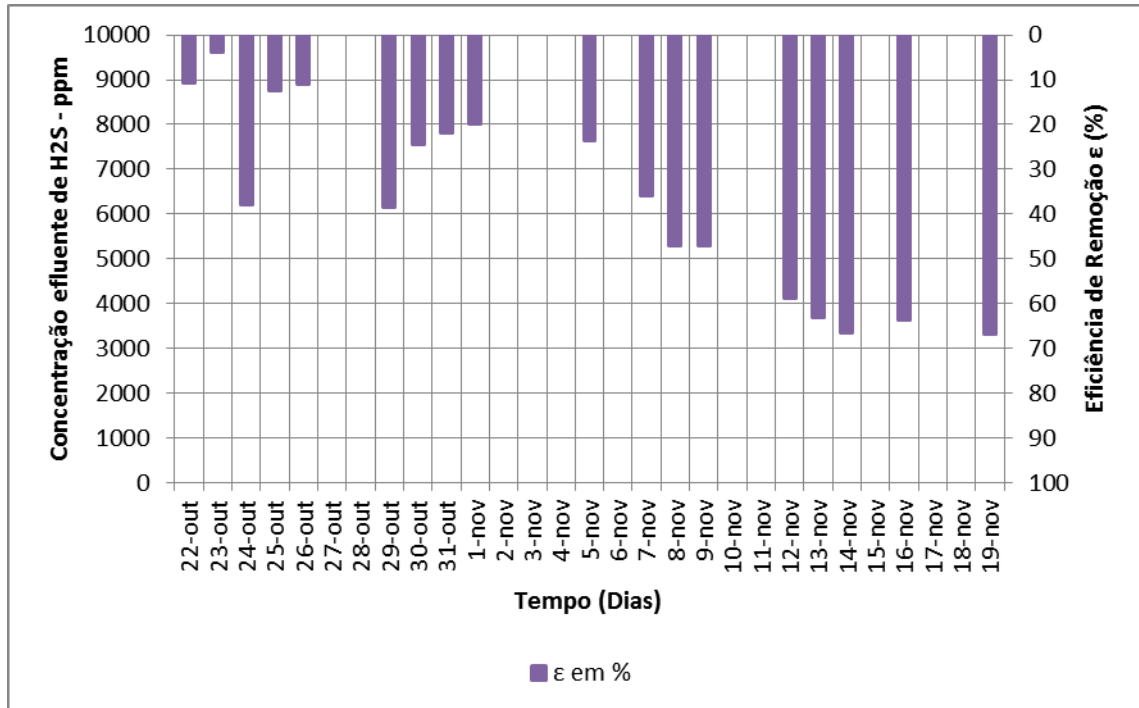


Figura 30 - Comportamento concentração efluente e sua respectiva eficiência de remoção

Baspinar *et al.* (2011) discute em seu estudo a dessulfurização do biogás em sistema integrado de remoção de sulfetos e nitrogênio por desnitrificação litotrófica e obteve um elevado rendimento de 95% para concentrações elevadas de H_2S que variaram de 13000 à 37000 ppm_v . Porém neste caso, os elétrons aceptores são os nitratos (NO_3^-) e nitritos (NO_2^-) presentes no lodo ativado e atribui-se a estes aceptores o bom rendimento de seu sistema. Wei-Chih *et al.* (2012) também alcançou 95% de eficiência, no entanto, utilizando-se um sistema bioquímico para tratamento do biogás e efetiva remoção do H_2S , composto por três reatores contendo solução ferrosa que reagia com o ácido sulfídrico e o resíduo resultante dos filtros era encaminhado a um quarto reator porém, biológico, para recuperação da solução ferrosa, a concentração média afluente do H_2S presente no biogás era de 3542 ppm_v .

Outra pesquisa que também aborda a purificação do biogás em elevadas concentrações de H_2S é a de Charnnok *et al.* (2013), onde alcançou uma eficiência de 97,4% de remoção trabalhando-se com uma concentração de $6395 \pm 2309 \text{ ppm}_v$ de H_2S . Charnnok *et al.* (2013) priorizou em seu estudo três variáveis: pH, tempo de

retenção do leito vazio e taxa de carregamento superficial. Além do mais, ressaltou a importância da recirculação de líquido aerado para a elevada remoção de H_2S .

Observa-se, todavia que, em muitos dos estudos citados acima foram desenvolvidos e avaliados por um longo tempo de experimentação, no caso de Wei-Chih *et al.* (2012) o seu estudo estendeu-se por 352 dias, já Baspinar *et al.* (2011) e Chaiprapat *et al.* (2011) observam seus experimentos por 60 dias. Desta forma, como este estudo desenvolveu-se somente em 31 dias de observações é provável que o sistema não tenha entrado em estado próximo ao equilíbrio. Provavelmente um tempo maior para o experimento poderia obter-se um rendimento acima de 67%.

Em relação ao experimento foram registrados dois eventos que provocaram perturbação nos primeiros 10 dias. Acompanhando-se os pontos 24 para 25-out e 29 para 30-out nota-se que o sistema perde sua eficiência gradualmente. Durante todo o trabalho observações foram tomadas diariamente, justamente para poder entender situações como estas. A primeira perturbação foi referente a uma variação na vazão de entrada do gás que desta forma desestabilizou o sistema. A segunda perturbação, e a mais preocupante, ocorreu devido à queima da bomba de ar, sistema este importantíssimo para o suplemento de O_2 no processo de biofiltração, visto que, sua ausência pode causar o colapso das bactérias oxidantes de enxofre. A reposição do equipamento danificado possibilitou a retomada das atividades, mas com a perturbação registrada.

4.3.2 Capacidade de Eliminação (CE)

A acuidade de se examinar a capacidade de eliminação reside no fato de que se trata de um parâmetro decisivo na análise de biorreatores, por este motivo, é também utilizada para verificar o desempenho de diferentes sistemas de controle gasoso (PANTAJO *et al.*, 2008).

Entretanto neste estudo a concentração de H_2S na entrada do sistema se manteve constante como já abordado no item 4.4.1. Sendo assim, tanto a vazão do sistema como a concentração não foram alteradas durante o experimento. Dessa

forma a variabilidade na alimentação foi eliminada com o intuito de melhor adaptação dos microrganismos.

Desta maneira, registrou-se uma capacidade de eliminação para o biofiltro com esponja natural de $177 \text{ g.m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para uma alta taxa de carregamento mássico volumétrico de $264 \text{ g.m}^{-3}\text{h}^{-1}$. Esta capacidade de eliminação de $177 \text{ g.m}^{-3}\text{h}^{-1}$ não é satisfatória se analisar que $87 \text{ g.m}^{-3}\text{h}^{-1}$ saem do sistema sem tratamento, além disso, se este sistema de biofiltração estivesse integrado a um processo para geração de energia esta carga de H_2S seria suficiente para causar danos ao motor em um curto prazo. Porém, para uma carga de entrada tão elevada o sistema mostrou-se capaz de eliminar mais de 50% da carga poluidora, sendo assim uma solução para tornar o processo mais eficiente seria o reciclo do gás ou até mesmo um segundo sistema de biofiltração para eliminação desta carga residual.

A seguir, apresentam-se a figura 31 onde se visualiza a capacidade de eliminação e a taxa de carregamento volumétrico de H_2S ao longo dos dias, e a tabela comparativa com outras pesquisas que também registraram a capacidades de eliminação em seus estudos. No anexo A.1 é possível visualizar os valores para capacidade de eliminação ao longo de todo trabalho.

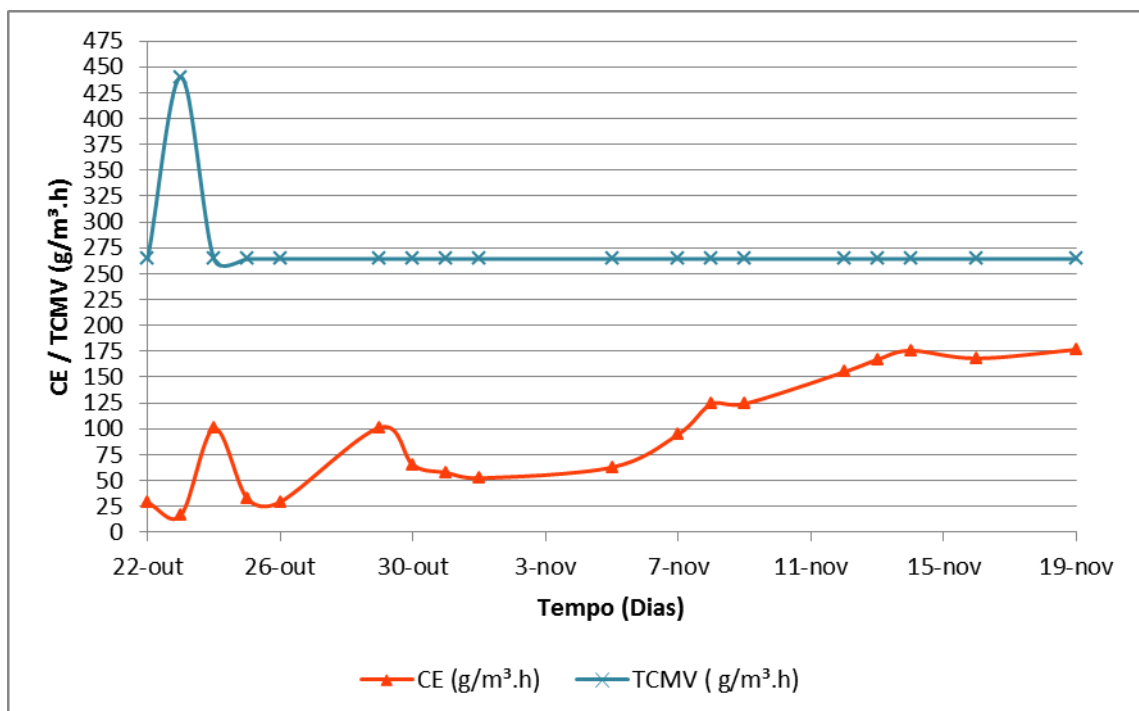


Figura 31 - Capacidade de eliminação e a taxa de carregamento volumétrico de H_2S ao longo dos dias.

A taxa de carregamento mássico volumétrico é diretamente proporcional à vazão e a concentração afluyente, desta forma, nota-se na figura 31 o segundo ponto (23-out) um valor maior de TCMV, pois neste dia aumentou-se a vazão do gás para 30L/h com o intuito de reduzir o tempo de residência, como já citado no item 4.4.1. No entanto, retornou-se aos valores iniciais para aumentar o tempo de contato entre os microrganismos e o gás afluyente do biofiltro, uma vez que ocorreu ligeira redução na eficiência do mesmo, recuperando-se posteriormente.

No quadro 13 apresentam-se para comparação outras pesquisas encontradas na literatura, que também abordam o biotratamento de H₂S. Estão descritos suas respectivas capacidades de eliminação, concentração afluyente e tipo de material suporte utilizado no experimento.

Quadro 13 - Capacidades de eliminação verificadas na literatura.

Autor	CE (gH ₂ S.m ⁻³ .h ⁻¹)	Concentração afluyente / TCMV (ppm _v)	Suporte
Kwang et al. (1998)	46,2	200	Carvão ativado
Oyarzún et al. (2003)	55	-	turfa
Aroca et al. (2007)	14	50 - 400	-
Rocha (2007)	155	1303 *	Espuma de PU
Kim et al. (2008)	8	13 *	Anéis plásticos
Fortuny et al. (2008)	280	12300	Espuma de PU
Pantoja et al. (2008)	79 74 75	719 653 719	Bagaço de cana Fibra de coco Espuma de PU
Chaiprapat et al. (2011)	220	8732±104	Fibra de coco
Wei-Chih et al. (2012)	79,4	3542	-
Este estudo	177	10000	Esponja Natural

* gH₂S.m⁻³.h⁻¹

4.4 Análise de metano (CH₄)

O metano é um componente muito desejável no biogás visto que, pode ser utilizado em processos energéticos. O nível de metano no biogás deve ser acima de 50% para o uso como substituto do convencional gás liquefeito de petróleo (GLP). Para teores menores é suficiente para processos de aquecimento em baixas temperaturas, secagem de materiais ou aquecimento de água (CHARNNOK *et al.*, 2013).

No decorrer deste trabalho realizaram-se análises do metano da concentração de saída do gás. Registrou-se uma média de 494737 ppm_v equivalente a 49,5% de CH₄. No quadro 14 destacam-se outros dois trabalhos que também analisaram o metano.

Nota-se que esta pesquisa e o trabalho de Chaiprapat *et al.* (2012) apresentaram quedas nos valores das concentrações de saída do metano presente no biogás em relação as concentrações de entrada, 9,5% (este estudo) e 6,4% (CHAIPRAPAT *et al.*, 2012). Ao contrário de Charnnok *et al.* (2013), onde obteve um aumento de 3,4% em relação a concentração afluente de CH₄.

Para melhor esclarecer a diferença nos resultados inicia-se destacando a maneira como o oxigênio foi fornecido aos sistemas. Como explicou-se na metodologia deste estudo, o O₂ foi fornecido por uma bomba de ar da mesma forma que na pesquisa de Chaiprapat *et al.* (2012). Por outro lado, Charnnok *et al.* (2013) suprimiu a necessidade de O₂ em seu processo de biofiltração aerando o líquido de reciclo, líquido este que mantém a coluna umidificada e supre as necessidades nutricionais do sistema.

Conseqüentemente, sistemas que usam misturas de biogás/ar proporcionam naturalmente uma diluição gasosa, mas não uma perda energética, isso quer dizer que CH₄ apenas sofreu diluição com a entrada do ar no sistema. Entretanto, a presença de O₂ e CH₄ no biofiltro, inevitavelmente pode ter incubado o crescimento de bactérias oxidantes do metano. A presença desta bactéria pode representar uma desvantagem, uma vez que convertem CH₄ em CO₂ como fonte de energia e carbono (CHAIPRAPAT *et al.* 2012). Sendo assim, considera-se esta a razão secundária para este fenômeno, a possível competição por nutrientes entre as bactérias oxidantes de enxofre e as oxidantes de metano. No entanto, necessita-se

de uma identificação microbiológica para confirmar e quantificar a dominância de tal bactéria no meio filtrante.

Charnnok et al. (2013), observou que o aumento do pH e tempo de residência do leite vazio no processo favoreceram também no aumento do teor final de metano. Os resultados destas pesquisas encontram-se na tabela abaixo.

Quadro 14 - Quadro comparativo das concentrações de entrada e saída do metano no biofiltro.

Parâmetro	Chaiprapat <i>et al.</i> (2012)	Charnnok <i>et al.</i> (2013)	Este estudo
[CH ₄] <i>afluente</i> (%)	14,4 ± 1,0	79,8 ± 2,5	59,9
[CH ₄] <i>efluente</i> (%)	8,0 ± 1,5	83,2 ± 1,1	49,5
pH	4 ↔ 1	4 ↔ 0,5	6,3 ↔ 2,48
TRLV (s)	40	180	190

4.5 Resultados da literatura

Para uma melhor visualização dos parâmetros e resultados obtidos durante todo este trabalho apresentam-se abaixo o quadro 15 com as principais pesquisas que auxiliaram na fomentação desta pesquisa, com objetivo de comparação entre os dados.

Quadro 15 - Quadro com dados encontrados na literatura.

Escala	Tipo de processo	Tipo de recheio	Volume do recheio/TRLV	Vazão do gás	Concentração afluente ou TCMV	Concentração de efluente ou Capacidade de Eliminação	Temperatura pH	Eficiência de remoção (H ₂ S)	Referência
Laboratorial	Biofiltração	Células carregadas com alginato de Ca <i>T. thioparus</i>	0,7 L 28-140s	36-150 L.h ⁻¹	5-20-60 ppm _v		20°-37°C 6-7	> 98%	Chung <i>et al.</i> (1996)
Laboratorial	Biofiltração	Turfa <i>T. thioparus</i>	1L	0,03-0,14 m ³ .h ⁻¹	355-1400 ppm _v	55 gH ₂ S.m ⁻³ .h ⁻¹	-	65-100%	Oyarzún <i>et al.</i> (2003)
Piloto	Biofiltração	Carbono ativado granulado <i>T. denitrificans</i>	H=3m Φ=0,8m 20-45s		110-120 mg.L ⁻¹	1,3 - 20,6 gH ₂ S.m ⁻³ .h ⁻¹	30°-35°C 6,8 - 7,4	>96,8%	Ma <i>et al.</i> (2006)
Laboratorial	Biofiltração	Casca de pinheiro com lodo ativado	H=1m Φ=0,1m -	0,4 - 4 Nm ³ .h ⁻¹	9,13 g.m ⁻³ .h ⁻¹	6,35 gH ₂ S.m ⁻³ .h ⁻¹	24°C 2,7	> 69%	Dumont <i>et al.</i> (2008)
Laboratorial	Biofiltração	Lodo ativado enriquecido	8,5 L -	-	0,1 – 13 g.m ⁻³ .h ⁻¹	8 gH ₂ S.m ⁻³ .h ⁻¹	- -	45-100%	Kim <i>et al.</i> (2008)
Laboratorial	Biofiltração	Lodo ativado (aeróbico e anaeróbico) Coluna empacotada	4,43 L 15,76 – 3,94 min	0,25-3 L.min ⁻¹	1400-1700 ppm	≈ 300ppm _v	- -	50-95%	Deng <i>et al.</i> (2009)
Laboratorial	Biopercolador	Lava de rocha triturada	- 20-60s	10-60 L/min	10-80 ppm _v	31 gH ₂ S.m ⁻³ .h ⁻¹	30°C 7,5	> 95%	Farjah <i>et al.</i> (2010)
Piloto	Biolavador	Lodo ativado	2,4 m ³ -	5-25 m ³ .h ⁻¹	13000 - 37000	<1000ppm _v	- -	>95%	Baspinar <i>et al.</i> (2011)
Piloto	Bioquímico (absorvedores químicos + biopercolador)	Solução de ferro Carvão ativado <i>A. ferrooxidans</i>	Absorvedor H=1,6 m Φ=0,25 m Biofiltro H=2 m Φ=1,2 m -	50-300 L.min ⁻¹	3542 ppm _v	79,4 gS.m ⁻³ .h ⁻¹	- -	>95%	Wei- Chih Lin <i>et al.</i> (2012)

Escala	Tipo de processo	Tipo de recheio	Volume do recheio/ TRLV	Vazão do gás	Concentração afluente ou TCMV	Concentração de efluente ou Capacidade de Eliminação	Temperatura pH	Eficiência de remoção (H ₂ S)	Referência
Laboratorial	Biofiltração	Resíduo da ind. de borracha Fibra de coco + anéis de plástico	H=61cm Φ=4,4m 180s	-	153,2 g.m ⁻³ .h ⁻¹	6395±2309ppm _v 150,3 gH ₂ S.m ⁻³ .h ⁻¹	- 4 - 0,5	97,3%	Charnook <i>et al.</i> (2013)
Laboratorial	Biofiltração	Esponja natural (<i>Luffa Cylindrica</i>)	950 cm ³ 190s	0,02 m ³ .h ⁻¹	10000 ppm _v 264 g.m ⁻³ .h ⁻¹	3314 ppm _v 177 gH ₂ S.m ⁻³ .h ⁻¹	20° - 35,1°C 6,3 – 2,48	67%	Este estudo

5 CONCLUSÕES

O sistema de biofiltração do biogás mostrou-se uma alternativa promitente para a remoção do gás sulfídrico. A facilidade de montagem do sistema e também o custo operacional baixo tornam sua aplicação atrativa como um tratamento do H_2S , principalmente para as propriedades rurais que desejam utilizar o biogás como opção energética.

A esponja natural utilizada como material biológico para suporte da biomassa apresentou-se eficaz, por que disponibiliza de uma grande porosidade. Além do que, a observação visual, principalmente de coloração que se analisou, graças ao sistema ser de material acrílico transparente, permitiu acompanhar a mudança do processo ao longo dos dias de operação e também não houve registros de perda de altura do leito, desta maneira a esponja natural apresentou boa resistência à colmatação.

Os parâmetros físico-químicos da biofiltração responderam bem ao processo, principalmente a temperatura e a umidade, que se mantiveram nas faixas recomendadas de operação. O pH mostrou-se o mais influente dos parâmetros, pois o declínio de seus valores comprovou que o sistema estava realizando as devidas trocas gasosas ao longo do biofiltro.

Através da avaliação do biogás, conclui-se que o biofiltro apresentou uma eficiência efetiva, removendo mais da metade da alta carga mássica volumétrica aplicada de H_2S , porém seria interessante um período maior de avaliação para realmente concluir se este sistema não seria capaz de apresentar uma eficiência superior que a encontrada, caso contrário, uma sugestão, é acoplar um segundo biofiltro para degradar a carga remanescente do primeiro filtro.

Referente, as concentrações do metano determinadas neste estudo, estas foram menores que a inserida ao processo, em consequência da diluição do CH_4 pelo ar inserido ao sistema, desconsiderando-se como perda energética. Entretanto, uma reavaliação do sistema de aeração deve ser feito para evitar ou minimizar a diluição.

Os resultados obtidos demonstraram que, todavia o período de avaliação ser pequeno, a aplicação de biofiltro composto por esponja natural e lodo ativado enriquecido com bactéria oxidante de enxofre para purificação de biogás é

promissora e produz resultados diferenciados que poderão ser ampliados ao longo do tempo.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Recomenda-se um tempo maior de estudo para obter resultados ainda mais satisfatórios;
- Aplicar cargas de H_2S diferenciadas para traçar um perfil de degradação;
- Fazer uma análise microscópica para determinar quais as principais bactérias presentes no meio filtrante;
- Aplicar um sistema de aeração diferenciado, que dilua menos o metano presente no biogás;
- Controlar a perda de carga no sistema e então estipular os parâmetros cinéticos de reação no biofilme;
- Aplicar os modelos propostos em pequenas propriedades rurais, na saída do biogás de biodigestores já existentes.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, G. V. B. P., **Digestão anaeróbia na suinocultura**. 2008, 56f. TCC (Curso de Medicina Veterinária). Centro universitário das Faculdades Metropolitanas Unidas, São Paulo, 2008.

ALVES, M.M. **Concepção e estudo de um biofiltro para tratamento de compostos orgânicos voláteis – COVs**. 2005. 106f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

APHA-AWWA-WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters**. 18 ed. Washington, 1998.

AROCA, G., URRUTIA, H., NUNEZ, D., OYARZUN, P., ARANCIBIA, A., GUERRERO, K. - Comparison on the Removal of Hydrogen Sulphide in Biotrickling Filters Inoculated with Thiobacillus Thioparus and Acidithiobacillus Thiooxidans. **EJB**. V. 10(4), p.514-520, 2007.

ATLAS, J.E. AND BARTHA, R. - Microbial Ecology: Fundamentals and Application. **Addison-Wesley Publishing Company**, Boston, USA, 2001.

BADILLA, D.B., GOSTOMSKI, P.A., DALIDA, M.L.P. - Influence of Water Content on Biofiltration Performance. **AIChE Journal**. V.10, No. 2, p.31 – 39, 2010.

BARONA, A., ELIAS, A., AMURRIO, A.; CANO, I., ARIAS, R. – Hydrogen sulphide adsorption on a waste material used un bioreactors. **Biochemical Engineering Journal**. v. 24, p.79-86, 2005.

BASPINAR, A.B.; TURKER, M.; HOCALAR, A.; OZTURK, I. - Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: Integration of sulphide and nitrogen removal. **Process Biochemistry**. V.46, p. 916–922, 2011.

BOHN, H. L.; BOHN, K. H. Moisture in biofilters. **Environmental Progress**, v. 18, p. 156-161, 1999.

BJORKQVIST, S.; FROLING, M.; HARELIND-INGELSTEN, H.; PETERSSON, G. Hydrocarbons in biogas from household solid waste. **Environmental Technology**, v. 19, p. 639-642, 1998.

BONNIN, C., CORTIN, G. AND MARTIN, G. - Biodeodorization process: from organic filter to mineral beds. **VDI Berichet**. V. 1004, p. 217-30, 1994.

BOTHI, K. L. **Characterization of biogas from anaerobically digested dairy waste for energy use**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Cornell University, 2007.

BOURNICORE, A.G., DAVIS, W.T. – **Air Pollution Engineering Manual**. New York: Van Nostrand Reinolds 1992. 918p.

BURGESS, J.E.; PARSONS, S.A.; STUETZ, R.M. - Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. **Biotechnology Advances**. V. 19, p.35-63, 2001.

BRAGA, R. Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará. 3ed. Fortaleza: **UFC**. p.795, 1979.

CABRAL, F.A.S., BELLI, P. – Tratamento de odores em digestor anaeróbio utilizando o processo de biofiltração. XXVIII Congresso Internacional de Engenharia Sanitária Y Ambiental. Anais. Cancun, México, 2002.

CARVALHO, L.M. & SCHWEDT, G. - Polarographic determination of dithionite and its decomposition products: kinetic aspects, stabilizers, and analytical application. **Analytica Chimica Acta**. v. 436, p. 293–300, 2001.

CHA, J.M., CHA, W.S., AND LEE, J. - Removal of organo-sulphur odour compounds by *Thiobacillus novellus* SRM, sulphur- oxidizing microorganisms. **Process Biochem**. V. 34, p.659-665, 1999.

CHAE, K. J.; JANG A.; YIM S. K.; KIM, I. S. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogás yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. **Bioresource Techonology**, v.99, p. 01-06, 2008.

CHAIPRAPAT, S., MARDTHING, R., KANTACHOTE, D., KARNCHANAWONG, S. - Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. **Process Biochemistry**. V.46, p. 344–352, 2011.

CHARNNOK, B., SUKSAROJ, T., BOONSWANG, P., CHAIPRAPAT, S. - Oxidation of hydrogen sulfide in biogas using dissolved oxygen in the extreme acidic biofiltration operation. **Bioresource Technology**. V. 131, p. 492–499, 2013.

CHERNICHARO C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: biodigestores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG, v.5, 1997.

CHO, K.S., RYU, H.W., LEE, N.Y. – Biological deodorization of hydrogen sulfide using porous lava as a carrier of *Thiobacillus thiooxidans*. **Journal of bioscience and bioengineering**. V.90, p. 25-31, 2000.

CHUNG, Y.C., HUANG, C., AND TSENG, C.P. - Operation optimization of *Thiobacillus thiooxidans* CHI1 biofilter for hydrogen sulfide removal. **J. Biotechnol.** V.52, p.31-38, 1996.

CHUNG, Y.C., HUANG, C., PAN, J.K. AND TSENG, T.P. - Comparison of autotrophic and mixotrophic biofilter for H₂S removal. **Journal Environmental Engineering**. v.124, p.362-367, 1998.

COELHO, S. T.; MONTEIRO, M. BEATRIZ; KARNIOL, M. R.; GHILARDI, A. **Atlas de Bioenergia do Brasil**. CENBIO: São Paulo, 2008. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/download/atlas_cenbio.pdf>. Acessado em: 06/12/2012.

CONVERTI, A. and ZILLI, M. – A biofiltração: uma tecnologia já afirmada no tratamento de emissões. **Farmácia&Química**. V.32, p. 26-36, 2001.

CORSI, R.L., AND SEED, L. - Biofiltration of BTEX: media, substrate and loading effect. **Environmental Progress**. V.14, p.151-158, 1995.

COX, H. H. J., AND M. A. DESHUSSES. - Biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation. **Biotechnology and Bioengineering**. V.62, p.216-224, 1999.

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

DELHOMENIE, M. C., AND HEITZ, M. - Biofiltration of Air: A Review. **Critical Review Biotechnology**. v. 25(1-2), p.53-72, 2005.

DEVINNY, J. S., DESHUSSES, M. A., WEBSTER, T. S. - Biofiltration for Air Pollution Control. 1st Ed. **Lewis Publishers**, p.299, 1999.

DEVINNY, J.S., RAMESH J. - A phenomenological review of biofilter models. **Chemical Engineering Journal**. V. 113, p. 187–196, 2005.

DHANYA, M.S.; GUPTA, N.; JOSHI, H.C. Biogas Potentiality of Agro-wastes *Jatropha* Fruit Coat. **International Journal of Civil and Environmental Engineering**, 2009.

DIAS, D.; NASCIMENTO, P.C.; JOST, C.L.; BOHRER, D.; CARVALHO, L.M.; KOSCHINSKY, A. - Voltammetric Determination of Low-Molecular-Weight Sulfur Compounds in Hydrothermal Vent Fluids – Studies with Hydrogen Sulfide, Methanethiol, Ethanethiol and Propanethiol. **Electroanalysis**. V.22, No. 10, p. 1066 – 1071, 2009.

DIAZ, G.A.G. - Aspectos técnicos sobre el cultivo del paste (*Luffa cylindrica*). **Ministério de agricultura y ganaderia**, Costa Rica, p. 38, 1997.

DUAN, H., KOE, L.C.C., YAN, R., CHEN, X. - Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter. **Water Research**, v. 40, p. 2629-2636, 2006.

DUMONT, E.; ANDRÈS, Y.; LE CLOIREC, P.; GAUDIN, F. - Evaluation of a new packing material for H₂S removed by biofiltration. **Biochemical Engineering Journal**. v. 42, p. 120–127, 2008.

EDWARDS, F.G., NIRMALAKHANDAN, N. – biological treatment of airstreams contaminated with VOC's: an overview. **Water Science Technology**. V.43, p. 565 – 571, 1996.

ELIAS, A., BARONA, A., ARREGUY, A., RIOS, J., ARANGUIZ, I., PENAS, J. - Evaluation of a Packing Material for the Biodegradation of H₂S and Product Analysis. **Process Biochem**. v.37(8), p. 813-820, 2002.

EPA - **Environmental Protection Agency**. (2011). Disponível em: <<http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/global.html>> Acessado em: 03/12/2011.

ERGAS, S.J., SHROEDER, E.D., CHUANG, E.D.Y. AND MORTON, R.L. - Control of volatile organic compound emissions using a compost biofilter. **Water Environment**. v. 64, p.816-21, 1995.

FARJAH, A.; HEYDARIAN, S.M.; MASHHADI, M.B.; HAMED, J.; TAGHINEJAD, M. – Biodegradation of H₂S by *Thiobacillus thioparus* in an optimized condition. **Special Abstracts / Journal of Biotechnology**. V.150S p. S1–S576, 2010.

FISCHER, M. E. – Biogas Purification: H₂S removal using biofiltration. Dissertação (Master of Applied Science in Chemical Engineering) - University of Waterloo. Waterloo, Ontario, Canada, 2010.

FORTUNY, M., BAEZA, J.A., GAMISANS, X., CASAS, C., LAFUENTE, J., DESHUSSESC, M.A., GABRIEL, D. - Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. **Chemosphere**. V. 71, p. 10–17, 2008.

FOX, R.W.; MACDONALD, A.D. Introdução a mecânica dos fluidos. 5ª ed. Rio de Janeiro, Editora **LTC**, p. 504, 1998.

GRIBBINS, M.J. AND LOEHR, R.C. - Effect of media nitrogen concentration on biofilter performance. **J. Air Waste Manage. Assoc.** v. 48, p.216-226, 1998.

GUANG-LIANG, Q.; Li, Y. and ZHAO, K. - *Thiobacillus thioparus* immobilized by magnetic porous beads: Preparation and characteristic. **Enzyme and Microbial Technology**. v.39, p.770–777, 2006.

HOBSON, P. N., AND WHEATLEY, A. Anaerobic Digestion: Modern Theory and Practice, **Elsevier Applied Science**. London; New York, 1993.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Pesquisa e Estatística**. 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria>>. Acesso em: 15/11/2011.

IPCC - **Intergovernmental Panel on Climate Change**. 2007. Disponível em : <http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg3/en/contents.html>. Acessado em: 03/03/2012.

JORIO H., B. LOUISE, VIEL G., HEITZ. Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance. **Chemical Engineering Journal**. V. 76, p. 209-221, 2000.

KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. - **Energie aus Biomasse** – Grundlagen, Techniken und Verfahren; Editora: Springer; Berlin, Heidelberg, New York, 2001.

KASAKURA, T., TATSUKAWA, K., - On the scent of a good idea for odour removal. **Water Quality International**, p . 24–7, 1995.

KENNES, C., AND VEIGA, M. C. - Bioreactors for waste gas treatment. **Kluwer Academic**, Dordrecht; Boston, 2001.

KIM, J.K.; RENE, E.R. AND PARK, H.S. - Biological oxidation of hydrogen sulfide under steady and transient state conditions in an immobilized cell biofilter. **Bioresource Technology**. V.99, p. 583–588, 2008.

KOHL, A. L.; RIESENFELD, F. C. Gas Purification. 4. ed. Houston: **Gulf Publishing Company**, Texas, 1985.

KWANG JOONG, O., KIM, D. and LEE, I. – Development of effective hydrogen sulphide removing equipment using Thiobacillus sp. IW. **Environmental Pollution**. v. 99, p. 87 – 92, 1998.

LE CLOIREC, P., HUMEAU, P., RAMIREZ-LOPEZ, E. M. – Biotreatments of odours: control and performance of a biofilter and bioscrubber. **Water Science and Technology**. V. 44, n. 9, p. 219 – 226, 1991.

LEITE, A. B; BERTOLI, S. L.; BARROS, A. A. C. – Absorção química de dióxido de nitrogênio (NO₂). **Eng. sanit. ambiental**. V.10, p.49-57, 2005

LOPES, F. W. B.; **Dessulfurização do Gás Natural Utilizando Sistemas Microemulsionados**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2003.

LESON, G. AND WINTER, A.M. - Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emission. **Journal Air Waste Management Association**. V. 41, p.1045-1054, 1991.

MA, L., ZHAO, L., YANG, B. - Removal of H₂S in waste gases by an activated carbon bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**. V. 57, p. 93–98, 2006.

MADIGAN, M.T, MARTINKO, J.M., AND PARKER, J. - Brock Biology of Microorganisms. 10Th ed. **Pearson Education Inc**. New Jersey, United States, p. 151-156, 2003.

MAIA, D. C. S. Remoção de H₂S e CO₂ de biogás para utilização energética . 2011 f. 86. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, Paraná, 2011.

MAINIER, F. B. e VIOLA, E. D. M. O Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) e o Meio Ambiente. Universidade Federal Fluminense e INMETRO/LATEC (UFF). **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia (SEGeT)**, 2005.

MALHAUTIER, L., GRACIAN, C., ROUX, C.J., FANLO, L.J. AND LE CLOIREC P. – Biological treatment process of air loaded with an ammonia hydrogen sulfide mixture. **Chemosphere**, v.50, p. 145-153, 2003.

MOE, W. M., AND R. L. IRVINE. Polyurethane foam based biofilter media for toluene removal. **Water Science and Technology**. V.43, p. 35-42, 2001.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 4. ed. Singapore: McGraw-Hill, 2003. p. 1650 – 1676.

MORGADO, J., G. MERLIN, Y. GONTHIER, AND A. EYRAUD. A mechanistic model for m-xylene treatment with a peat-bed biofilter. **Environmental Technology**. V. 25 p. 123-132, 2004.

MORGAN-SAGASTUME, M.J., NOYOLA, A., REVAH, S., ERGAS, J.S. – Changes in physical properties of a compost biofilter treating hydrogen sulfide. **Journal of Air & Waste Management Association**. V. 53, p. 1011-1021, 2003.

MOUSAVI, S.M., YAGHMAEI, S., JAFARI, A., VOSSOUGH, M. AND GHOBADI, Z. - Optimization of ferrous biooxidation rate in a packed bed bioreactor using Taguchi approach. **Chem. Eng. Process**. v. 46, p.935-940, 2007.

OGBONNA, J. C.; TOMIYAMA, S. & TANAKA, H. - Development of method for immobilization of Non-flocculating Cells in *Luffa* (*Luffa cilíndrica*) Sponge. **Process Biochemistry**. v. 31, n.8, p. 737-744, 1996.

OPRIME, M.E.A.G., GARCIA, JR O., CARDOSO, A.A. - Oxidation of H₂S in acid solution by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. **Process Biochemistry**. V.37, p. 111–114, 2001.

OSHA (**Occupational Safety & Health Administration**) - United States Department of Labor. Disponível em: < <http://www.osha.gov/SLTC/hydrogensulfide/hazards.html>> acessado em: 27/01/2013.

OTTENGRAF, S.P.P. & OEVER, A.H.C.V. - Kinetic of organic compound removal from Waste gas with a biofilter. **Biotechnol. Bioprocess Eng**. v. 25, 3089-3102,1983.

OYARZÚN, P., ARANCIBIA, F., CHRISTIAN, C., AROCA, G.E. - Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus*. **Process Biochemistry**. V.39, p. 165-170, 2003.

PAGANS, E., FONT, X., AND SÁNCHEZ, A. - Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: Abatement by biofiltration. **J. Hazard. Mater**. V.131, p.179-86, 2006.

PALHARES, J.C.P. **Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos: aprendendo com o passado para entender o presente e garantir o futuro.** 2008. Artigo em Hypertexto. Disponível em: http://www.infobibos.com/Artigos/2008_1/Biodigestao/index.htm. Acesso em: 26/2/2013.

PANTOJA, J. L. R. **Avaliação da utilização de diferentes materiais suporte na biofiltração de sulfetos de hidrogênio.** 2008, f. 156. Dissertação (Escola de Engenharia de São Carlos). Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2008.

PARK, D.H.; CHA, J.M.; RYU, H.W.; LEE, G.W.; YU, Y.E.; RHEE, J.L; PARK, J.J.; KIM, S.W.; LEE, I.W.; JOE, Y.W.; RYU, Y.W.; HUR, B.H.; PARK, J.K. and PARK, K. – Hydrogen sulfide removal utilizing immobilized *Tchiobacillus sp. IW* with Ca-alginate bread. **Biochemical Engineering Journal**. V. 11, p. 167-173, 2002.

PEISINO, A. L. **Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural.** 2009, f.111– Dissertação (Mestrado Engenharia Química). Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PRESCOTT, M.L., P.J. HARLEY AND A.D. KLEIN. Microbiology, 5th edition. New York, NY: **McGraw-Hill Companies**, 2003.

Revista da terra. Reportagem: **O lixo virou lucro.** Disponível em: http://www.revistadaterra.com.br/view.php?id=su49&id_c=578. Acessado em: 26/02/2013.

RATTANAPAN, C., & OUNSAHEHA, W. - Removal of Hydrogen Sulfide Gas using Biofiltration - a Review. **Walailak Journal**.< <http://wjst.wu.ac.th>> p. 9-18, 2012.

ROBERTSON, L.A., AND KUENEN, J.G. - The Genus *Thiobacillus*. In: Dworkin, M., Falkow, S., Rosenberg, E., Schleifer, K.H. and Stackebrandt H., (eds). The Prokaryotes. Vol 5. 3rd ed. **Springer**, New York, p. 812-27, 2006.

ROCHA, A. P. – **Desempenho de filtro biológico na depuração e desodorização de emissões de sulfeto de hidrogênio.** 2007, f. 119. Dissertação (Escola de Engenharia de São Carlos – Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2008.

ROGRIGUES, K. B. – **Desenvolvimento de uma unidade experimental para degradação de gás sulfídrico (H₂S) em filtro biológico.** 2002, f. 156. Dissertação (Mestrado Engenharia Química). Universidade de São Carlos. São Carlos, São Paulo, 2002.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimativa do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no Brasil. **Biomassa & Energia**, v.2, p.57-67, 2005.

SCHAMPHELAIRE, L.; VERSTRAETE, W. Revival of the Biological Sunlight-to-Biogas Energy Conversion System. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 103, 2009.

SCHOLZ, V.; ELLNER, J. Use of Biogas in Fuel Cells - Current R&D. **Journal of Sustainable Energy & Environment**, p. 11-15, 2011.

SERCU, B., DEMEESTERE, K., BAILLIEUL, H., VAN LANGENHOVE, H., AND VERSTRAETE, W. Degradation of isobutanol at high loading rates in a compost biofilter. **Journal of the Air & Waste Management Association**. v.55, p. 1217-1227, 2005.

SILVA, M.B.; **Influência do tipo de meio suporte no desempenho de biofiltros aplicados à remoção de H₂S do ar atmosférico em sistemas de esgoto sanitário**. – Dissertação de Mestrado em Eng. Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2008.

SILVA FILHO, L. F.; **Avaliação da Remoção de Sulfeto de Hidrogênio do Gás Natural em uma Coluna de Absorção** – Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SIQUEIRA, R.G., SANTOS, R.H.S., MARTINEZ, H.E.P., CECON, P.R. - Crescimento, produção e acúmulo de nutrientes em *Luffa cylindrica* M. Roem. **Revista Ceres**, UFV. v. 56, n.5, p. 685-696, 2009.

SYED, M., SOREANU, G., FALLETTA, P., BELAND, M. - Removal of Hydrogen Sulphide from Gas Streams using Biological Processes - A Review. **Canadian Biosystems Engineering**. V. 48, p.2.1-2.14, 2006.

SWANSON, W.J., AND LOEHR, R.C. - Biofiltration fundamentals, design and operations principle and application. **J. Environ. Eng.** V.123, p.538-546, 1997.

TACLA, R. - **Aproveitamento de Resíduos Industriais para a biofiltração do sulfeto de hidrogênio**. (Mestrado em tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

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

TANOBE, V.O.A., SYDENSTRICKER, T.H.D., MUNARO, M., AMICO, S.C. - A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). **Polymer Testing**. V.24, p.474–482, 2005.

TAKANO, B., KOSHIDA, M.; FUJIWARA, Y.; SUGIMORI, K. AND TAKAYANGI, S. - Influence of sulfur-oxidizing bacteria on the budget of sulphate in Yugama crater lake, Kusatsu- Shirane volcano, Japan. **Biogeochemistry**. V. 38, p. 227-253, 1997.

TARLEY, C.R.T. E ARRUDA, M.A.Z. - Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Revista Analytica**. Nº 04, p. 25-31, 2003.

UMV-Universidade Martins do Varejo. Reportagem: **Produção de buchas vegetais devem ficar estáveis**. Disponível em: <<http://www.umv.com.br/martcon--agrovet/4774-producao-de-buchas-deve-ficar-estavel.html>>. Acessado em: 02/02/2013.

VAN GROENESTIJN, J.W., HESSELINK, P.G.M. - Biotechniques for air pollution control. **Biodegradation**. V.3, p. 283–301, 1993.

VAN LANGENHOVE, H.; WUYTS, E. AND SCHAMP, N. – Elimination of hydrogen sulphide from odorous air bay a wood bark biofilter. **Water Research**, v.20, 12, P. 1471-1476, 1986.

WANI, A.H., LAU, A.K., BRANION, R.M.R. - Biofiltration control of pulping odors – hydrogen sulfide: performance, macrokinetics and coexistence effects of organo-sulfur species. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** V.74, p. 9–16, 1999.

WEI-CHIH LIN, YU-PEI CHEN, CHING-PING TSENG. Pilot-scale chemical–biological system for efficient H₂S removal from biogas. **Bioresour. Technol.** <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.040> , 2012.

WILLIAMS, T.O. & MILLER, F.C. - Odor control using biofilter. **Biocycle**. V. 33, p.72-77, 1992.

YADVIKA, SANTOSH, SREEKRISHNAN, T. R., KOHLI,S., RANA, V. Enhancement of Biogas Production from Solid Substrates using Different Techniques - a Review. **Bioresource Technology**. v.95(1),p. 1-10, 2004.

YASUNORI TANJI; KANAGAWA, T.; and MIKAMI, E. – Removal of dimethyl sulfide, methyl mercaptan, and hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* TK-m. **Journal of fermentation and bioengineering**. V. 67, nro 4, p. 280-285, 1989.

YOON, I. K., AND PARK, C. H. Effects of gas flow rate, inlet concentration and temperature on biofiltration of volatile organic compounds in a peat-packed biofilter. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. V.93, p. 165-169, 2002.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Principais dados experimentais.

DATA	Temperatura (°C)	pH	Concentração H ₂ S efluente (ppm _v)	Capacidade de Eliminação (g.m ⁻³ .h ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)
22-out	22	6	8923,82	28,44	10,76
23-out	24	5	9626,52	16,48	3,73
24-out	25	6,2	6198,19	100,43	38,01
25-out	27	6,2	8770,78	32,48	12,29
26-out	26,5	6,3	8893,39	29,25	11,06
29-out	22	5,96	6164,38	101,32	38,35
30-out	21	5,89	7546,49	64,82	24,53
31-out	20	6	7823,24	57,51	21,76
1-nov	22	5,95	8021,94	52,26	19,78
5-nov	28,5	5,84	7626,97	62,69	23,73
7-nov	29	5,89	6411,36	94,80	35,88
8-nov	33,1	5,42	5302,97	124,07	46,97
9-nov	35,1	5,43	5299,50	124,1	47,00
12-nov	28	4,2	4132,47	154,98	58,67
13-nov	27,6	3,69	3679,45	166,95	63,20
14-nov	30	3	3351,45	175,61	66,48
16-nov	30,2	3,7	3635,20	168,12	63,64
19-nov	31	2,48	3314,40	176,59	66,85

APÊNDICE B

Valores da temperatura no interior do biofiltro.

Dias	T°C
1	22
2	24
3	25
4	27
5	26,5
6	26
7	23
8	22
9	21
10	20
11	22
12	29,3
13	29,5
14	29,7
15	28,5
16	32,2
17	29
18	33,1
19	35,1
20	35
21	31
22	28
23	27,6
24	30
25	30
26	30,2
27	31
28	33,5
29	31
30	31,5
31	33
Média	28,28

APÊNDICE C

Valores médios do pH

Dias	pH
1	6,00
2	5,00
3	6,20
4	6,20
5	6,30
6	6,14
7	6,13
8	5,96
9	5,89
10	6,00
11	5,95
12	5,93
13	6,08
14	5,96
15	5,84
16	5,90
17	5,89
18	5,42
19	5,43
20	5,34
21	4,80
22	4,20
23	3,69
24	3,00
25	3,70
26	3,04
27	2,60
28	2,48
29	2,68
30	3,22
31	2,80

APÊNDICE D

Valores do volume de água adicionada ao biofiltro

tempo	M-água (g)
1	
2	50
3	50
4	50
5	50
6	60
7	50
8	50
9	50
10	50
11	50
12	60
13	60
14	60
15	60
16	70
17	60
18	70
19	70
20	70
21	70
22	60
23	60
24	70
25	70
26	70
27	70
28	70
29	70
30	70
31	
Média	61