

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

**USO DE BIOFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DO  
SULFETO DE HIDROGÊNIO PRESENTE NO BIOGÁS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Bruno Carlesso Aita**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2014**

# **USO DE BIOFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO PRESENTE NO BIOGÁS**

**Bruno Carlesso Aita**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, 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. Ronaldo Hoffmann**  
**Coorientador: Prof. Dr. Djalma Dias da Silveira**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2014**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Carlesso Aita, Bruno  
Uso de Biofiltração na Remoção do Sulfeto de Hidrogênio  
Presente no Biogás / Bruno Carlesso Aita.-2014.  
109 p.; 30cm

Orientador: RONALDO HOFFMANN  
Coorientador: DJALMA DIAS DA SILVEIRA  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Processos, RS, 2014

1. Biogás 2. Biofiltração 3. Sulfeto de Hidrogênio I.  
HOFFMANN, RONALDO II. DIAS DA SILVEIRA, DJALMA III.  
Título.

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

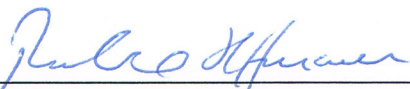
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

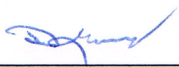
**USO DE BIOFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DO SULFETO DE  
HIDROGÊNIO PRESENTE NO BIOGÁS**

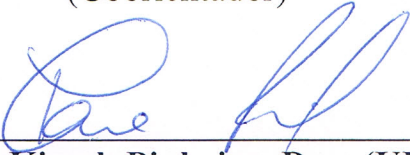
elaborada por  
**Bruno Carlesso Aita**

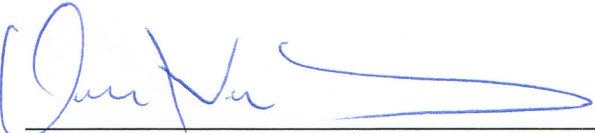
como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
**Ronaldo Hoffmann, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
**Djalma Dias da Silveira, Dr. (UFSM)**  
(Coorientador)

  
\_\_\_\_\_  
**Damaris Kirsch Pinheiro, Dra. (UFSM)**

  
\_\_\_\_\_  
**Odorico Konrad, Dr. (UNIVATES)**

Santa Maria, 23 de abril de 2014.

## **AGRADECIMENTOS**

À toda minha família, meus pais Celso Aita e Marta Helena Carlesso Aita e meu irmão Rafael Aita, por todo o apoio e confiança que sempre depositaram em mim.

À minha namorada, Bárbara, pelo imensurável amor, carinho e compreensão, até mesmo nos momentos mais difíceis e desanimadores desta jornada.

Aos meus orientadores, Djalma Dias da Silveira e Ronaldo Hoffmann, pela orientação e pela valiosa amizade ao longo deste trabalho.

À Ana Marcelli Soares pela ajuda na montagem do experimento e pela amizade, e aos demais colegas, Michel Brondani, Flávio Mayer, Paulo Salbego, Nicholas Canabarro, Daniel Chielle e Rodrigo Klaic, por todo o companheirismo.

Aos laboratoristas do Departamento de Engenharia Química, Alfeu, Helena e Gustavo pelos conselhos e pelo apoio durante o experimento.

Ao Stefen Pujol pela disponibilidade e auxílio nas análises cromatográficas de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

À Diana Tomazi Muratt e ao Prof. Leandro Machado pelas análises de H<sub>2</sub>S.

À Laura Bedin Denardi e ao Prof. Sydney Alves pelo auxílio na inoculação do microrganismo.

À empresa Celulose Riograndense por fornecer os cavacos de madeira utilizados como material suporte.

Ao Departamento de Engenharia Química e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos por fornecerem a infra-estrutura necessária para a realização deste estudo.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Ministério da Educação) pela bolsa de mestrado.

## RESUMO

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

### USO DE BIOFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO PRESENTE NO BIOGÁS

Autor: Bruno Carlesso Aita  
Orientador: Ronaldo Hoffmann  
Coorientador: Djalma Dias da Silveira  
Data e Local de Defesa: Santa Maria, 23 de abril de 2014.

O biogás é um produto final da degradação anaeróbica de substâncias orgânicas e tem seu uso limitado na geração de energia devido, principalmente, à presença do sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ). Atualmente, a maior parte das técnicas empregadas na remoção de  $H_2S$  do biogás tem base química, possuindo altos custos materiais e gerando poluentes secundários. Os processos de remoção biológica de  $H_2S$  têm se tornado uma alternativa eficaz e econômica para os sistemas tradicionais de tratamento de gás baseados em técnicas físico-químicas. Dessa forma, objetivou-se com este trabalho investigar o desempenho de um biofiltro em escala laboratorial na remoção do  $H_2S$  presente em biogás sintético. Além disso, avaliaram-se as concentrações de  $CH_4$  e  $CO_2$  no biogás efluente. O inóculo utilizado no experimento foi composto de *Acidithiobacillus thiooxidans* fixado em um meio suporte de cavacos de madeira. O biogás sintético fornecido ao sistema possuiu composição de 60% de  $CH_4$ , 39% de  $CO_2$  e 1% de  $H_2S$ . A determinação da concentração de sulfeto de hidrogênio foi realizada através de voltametria e as concentrações de  $CH_4$  e  $CO_2$  por cromatografia gasosa. O biofiltro operou continuamente durante 37 dias, apresentando uma eficiência média na remoção de  $H_2S$  de  $75 \pm 13\%$  e máxima de 97%. A capacidade de eliminação do sistema atingiu um valor médio de  $130 \pm 23 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  e máximo de  $169 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . O sistema de biofiltração apresentou uma redução média de apenas 6% no teor de  $CH_4$  do biogás. Sendo assim, além de poder ser eficientemente utilizado para a eliminação do  $H_2S$ , o sistema foi capaz de manter o valor energético do biogás.

Palavras-chave: Biogás; Biofiltração; Sulfeto de Hidrogênio.

## **ABSTRACT**

Thesis for the degree of Master of Science  
Graduate Program in Process Engineering  
Federal University of Santa Maria

### **USE OF BIOFILTRATION IN THE REMOVAL OF HYDROGEN SULPHIDE IN BIOGAS**

Author: Bruno Carlesso Aita

Advisor: Ronaldo Hoffmann

Co-Advisor: Djalma Dias da Silveira

Place and date of defense: Santa Maria, april 23, 2014.

Biogas is an end product of anaerobic degradation of organic substances and has limited use in power generation mainly due to the presence of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S). Currently, most of the techniques employed in the removal of H<sub>2</sub>S from biogas have a chemical base, with high material costs and generating secondary pollutants. The biological processes for the removal of H<sub>2</sub>S have become an effective and economical alternative to traditional gas treatment systems based on physicochemical techniques. Therefore, the aim of this work was to investigate the performance of a bench scale biofilter for the removal of H<sub>2</sub>S present in synthetic biogas. In addition, the concentrations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in the effluent biogas were evaluated. The inoculum used in the experiment was composed of *Acidithiobacillus thiooxidans* fixed on a packing of wood chips. The synthetic biogas was supplied to the system with a composition of 60% CH<sub>4</sub>, 39 % CO<sub>2</sub> and 1 % H<sub>2</sub>S. The determination of the concentration of hydrogen sulfide was performed by voltammetry and the concentrations of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by gas chromatography. The biofilter operated continuously for 37 days with an average removal efficiency of H<sub>2</sub>S of 75 ± 13 % and maximum of 97%. The elimination capacity of the system reached an average of 130 ± 23 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> and a maximum of 169 g.m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. The biofiltration system showed an average reduction of only 6 % in the CH<sub>4</sub> content of the biogas. Thus, besides efficiently being used for the removal of H<sub>2</sub>S, the system was able to maintain the biogas energy value.

Keywords: Biogas; Biofiltration; Hydrogen Sulfide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz elétrica brasileira nos anos de 2011 e 2012.....	20
Figura 2 – Representação esquemática de um biofiltro.....	25
Figura 3 – Representação esquemática de um biopercolador.....	27
Figura 4 – Representação esquemática de um biolavador.....	29
Figura 5 – Fluxograma geral do processo de biofiltração.....	44
Figura 6 – (A) Válvula reguladora de vazão (White Martins®); (B) Placa acrílica perfurada	45
Figura 7 – Visão geral do sistema de biofiltração.....	46
Figura 8 – Frascos contendo o microrganismo <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> inoculado em meio de cultura DSM71.....	50
Figura 9 – Amostras de cavacos de madeira utilizadas como material suporte do biofiltro....	51
Figura 10 – (A) Capela de fluxo laminar onde foi realizada a inoculação dos cavacos de madeira; (B) Bandeja contendo o material suporte inoculado.....	52
Figura 11 – Material suporte inoculado com microrganismos, usado no leito da coluna de biofiltração.....	53
Figura 12 – Sistema de captura do H <sub>2</sub> S da fase gasosa.....	56
Figura 13 – Equipamentos utilizados para a análise voltamétrica de sulfeto.....	56
Figura 14 – Sistema de coleta de amostras de biogás sintético para análises de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> ...	59
Figura 15 – Variação da temperatura e do pH ao longo do período de aclimação dos microrganismos no biofiltro.....	64
Figura 16 – Variação da concentração e da eficiência do sistema na remoção de H <sub>2</sub> S ao longo do período de operação do biofiltro.....	66
Figura 17 – Variação da temperatura e da eficiência na remoção de H <sub>2</sub> S ao longo do período de operação do biofiltro.....	71
Figura 18 – Variação do pH e da eficiência na remoção de H <sub>2</sub> S ao longo do período de operação do biofiltro.....	72
Figura 19 – Capacidade de eliminação de H <sub>2</sub> S e taxa de carregamento mássico volumétrico ao longo do período de operação do biofiltro.....	75
Figura 20 – Concentração percentual de CH <sub>4</sub> afluente e efluente no biogás ao longo do período de operação do biofiltro.....	79
Figura 21 – Concentração percentual de CO <sub>2</sub> afluente e efluente no biogás ao longo do período de operação do biofiltro.....	80
Figura 22 – Variação do pH e da concentração percentual de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> efluente no biogás ao longo do período de operação do biofiltro.....	82
Figura 23 – Composição final do biogás ao longo do período de operação do biofiltro.....	83
Figura 24 – Crescimento do biofilme no material suporte ao longo do período de operação..	86
Figura 25 – Material suporte retirado do biofiltro após o término da operação.....	87
Figura 26 – Fotografias microscópicas dos cavacos de madeira (material suporte) <i>in natura</i>	87
Figura 27 – Fotografias microscópicas do biofilme aderido nos cavacos de madeira ao final do período de operação do biofiltro.....	88



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação do poder calorífico em relação à composição do biogás.....	17
Tabela 2 – Impurezas presentes no biogás e suas consequências.....	18
Tabela 3 – Principais propriedades físico-químicas do H <sub>2</sub> S.....	21
Tabela 4 – Parâmetros utilizados no projeto e operação de biofiltros.....	36
Tabela 5 – Valores típicos para parâmetros de projeto de biofiltros.....	37
Tabela 6 – Características de alguns microrganismos empregados na degradação do H <sub>2</sub> S e outros compostos com enxofre .....	39
Tabela 7 – Dimensões da coluna de biofiltração.....	43
Tabela 8 – Funções dos componentes integrantes do processo de biofiltração.....	47
Tabela 9 – Parâmetros operacionais do biofiltro .....	48
Tabela 10 – Composição do meio nutricional DSM 71 .....	49
Tabela 11 – Porosidade do material suporte (cavacos de madeira).....	62
Tabela 12 – Principais resultados da biofiltração do H <sub>2</sub> S encontrados neste estudo e na literatura.....	77
Tabela 13 – Concentrações dos diferentes compostos presentes no biogás.....	84

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

### Siglas e Abreviaturas:

DSMZ - Coleção Alemã de Microrganismos e Culturas de Células GmbH (*Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH*)

ECD - detector de captura de elétrons (*Electron Capture Detector*)

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

FID - Detector de Ionização de Chama (*Flame Ionization Detector*)

GLP - Gás Liquefeito do Petróleo

LABCEN - Laboratório de Pesquisa em Biotransformações de C e N

LACHEM - Laboratório de Análises Químicas

pH – potencial hidrogeniônico

ppmv – partes por milhão (em volume)

SMDE – Eletrodo de Mercúrio de Gota Estática (*Static Mercury Drop Electrode*)

UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

UV – ultravioleta

### Símbolos de equações:

Q – vazão volumétrica ( $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$  ou  $\text{L}.\text{h}^{-1}$ )

$\alpha$  – porosidade do leito do biofiltro

$C_{af}$  – concentração afluyente de gás (ppmv)

$C_{ef}$  – concentração efluente de gás (ppmv)

$A_f$  – área superficial do leito filtrante ( $\text{m}^2$ )

TRLV – tempo de residência do leito vazio (h)

TCS – taxa de carregamento superficial ( $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )

TCMS – taxa de carregamento mássico superficial ( $\text{g}.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )

TCV – taxa de carregamento volumétrico ( $\text{m}^3.\text{m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ )

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

$\varepsilon$  - Eficiência de Remoção (%)

CE - Capacidade de eliminação ( $\text{g}.\text{m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ )

$C_R$  - Concentração real ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )

$C_e$  - Concentração lida na voltametria ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$  - Volume total da solução de NaOH em que o gás era borbulhado (L)

$t$  - tempo de absorção do gás até a coleta (h)

$C$  - Concentração real de  $\text{H}_2\text{S}$  convertida para partes por milhão (ppmv)

$V_{\text{CNTP}}$  - Volume molar do gás corrigido para 1 atm e  $25^\circ\text{C}$  ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )

$M_{\text{H}_2\text{S}}$  - Massa molar do  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

$\rho$  - massa específica da água a  $25^\circ$  ( $0,997 \text{ g.cm}^{-3}$ )

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

$m_e$  - massa do suporte seco (g)

$V_v$  - volume de água no leito, equivalente ao volume de vazios do leito ( $\text{cm}^3$ )

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>1.1 Objetivo geral</b> .....	15
1.1.1 Objetivos específicos .....	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
<b>2.1 Biogás</b> .....	16
<b>2.2 Sulfeto de hidrogênio no biogás</b> .....	20
<b>2.3 Processos de remoção do sulfeto de hidrogênio</b> .....	22
2.3.1 Processos físico-químicos .....	22
2.3.2 Processos biológicos .....	23
<b>2.4 Fatores que influenciam no processo de biofiltração</b> .....	30
2.4.1. pH .....	30
2.4.2 Temperatura .....	31
2.4.3 Umidade .....	32
2.4.4 Concentração dos poluentes .....	33
2.4.5 Concentração de oxigênio .....	33
2.4.6 Nutrientes .....	34
<b>2.5 Parâmetros de projeto de biofiltros</b> .....	35
<b>2.6 Microorganismos utilizados na biofiltração do H<sub>2</sub>S</b> .....	37
<b>2.7 Materiais suporte para biofiltração</b> .....	40
2.7.1 Cavacos de madeira como material suporte .....	41
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	43
<b>3.1 Sistema de biofiltração</b> .....	43
<b>3.2 Operação do sistema de biofiltração</b> .....	48
<b>3.3 Inóculo e Meio de Cultura</b> .....	49
<b>3.4 Preparo do material suporte e empacotamento do recheio</b> .....	50
<b>3.5 Aclimação dos microrganismos</b> .....	53
<b>3.6 Operação contínua do biofiltro</b> .....	54
<b>3.7 Contagem dos microrganismos</b> .....	54
<b>3.8 Métodos Analíticos</b> .....	55
3.8.1 Análise de H <sub>2</sub> S .....	55
3.8.2 Análise de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> .....	58

3.8.3 Análise de pH e temperatura .....	59
<b>3.9 Determinação da porosidade do leito.....</b>	<b>60</b>
<b>3.10 Cálculo dos parâmetros operacionais do processo .....</b>	<b>61</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1 Porosidade do leito.....</b>	<b>62</b>
<b>4.2 Período de aclimação dos microrganismos .....</b>	<b>63</b>
<b>4.3 Remoção do H<sub>2</sub>S por biofiltração .....</b>	<b>65</b>
4.3.1 Eficiência do sistema na remoção do H <sub>2</sub> S .....	65
4.3.2 Influência do pH e da temperatura no desempenho do sistema .....	70
4.3.3 Capacidade de Eliminação de H <sub>2</sub> S .....	74
<b>4.4 Composição final do biogás.....</b>	<b>78</b>
<b>4.5 Observações Gerais do Sistema .....</b>	<b>85</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>90</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>91</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>92</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>101</b>
<b>Apêndice A - Variação da temperatura e do pH ao longo do período de aclimação dos microrganismos no biofiltro.....</b>	<b>101</b>
<b>Apêndice B - Resultados da remoção biológica do H<sub>2</sub>S pelo sistema de biofiltração.....</b>	<b>102</b>
<b>Apêndice C - Resultados da concentração de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> efluente no biogás.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o esgotamento das atuais fontes de energia e com uma crescente conscientização sobre a escala da poluição ambiental e dos riscos relacionados, a necessidade de exploração e aproveitamento de novas fontes de energia renováveis é de importância fundamental (SHAREEFDEEN *et al.*, 2009; YADVIKA, *et al.*, 2004). Dentro do contexto brasileiro, os investimentos em geração de energia são insuficientes para atender a demanda energética atual e dos próximos anos. Para evitar a ocorrência de racionamentos, o país depende fortemente da ocorrência de chuvas e da construção de novas usinas hidrelétricas.

Por isso, é de grande importância a busca por novas fontes de energia e uma maior eficiência energética dos processos, garantindo assim o abastecimento e o desenvolvimento do país. A geração de bioenergia derivada de matérias-primas biológicas tem sido considerada uma importante fonte de energia que pode reduzir a dependência por recursos fósseis. Entre estas fontes biológicas de energia pode-se destacar o biogás.

O biogás é um combustível renovável versátil originado a partir da digestão anaeróbia da biomassa, que pode ser usado para produção de energia e calor/resfriamento, ou pode ser melhorado para atingir a especificação de biometano, substituindo os combustíveis fósseis no setor de transportes (PERSSON, *et al.*, 2006; JIANG, *et al.*, 2011). Além disso, pode ser gerado quando for necessário e pode ser facilmente armazenado e distribuído através da infraestrutura de gás natural já existente (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009).

O biogás pode ser produzido a partir de quase todos os tipos de matérias-primas e resíduos biológicos, como por exemplo, dos setores agrícolas primários e de vários resíduos orgânicos da sociedade em geral (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009; SINGH e PRERNA, 2009).

Neste sentido, o Brasil apresenta grande capacidade de produção de biogás, já que possui um dos maiores agronegócios do mundo e gera uma das maiores quantidades de resíduos agroindustriais do planeta. No entanto, o país possui uma péssima gestão sobre esses resíduos produzidos, o que ocasiona sérios problemas ambientais. Logo, a produção de biogás a partir dos resíduos orgânicos gerados constitui uma estratégia promissora para reduzir o impacto ambiental e agregar valor aos próprios resíduos, além de gerar energia e conservar os recursos não renováveis.

A natureza dos substratos orgânicos e as condições operacionais utilizadas durante a digestão anaeróbica determinam a composição química do biogás que compreende uma

mistura de gases incluindo metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), cujos volumes variam de 55-70% de  $\text{CH}_4$ , 30-45% de  $\text{CO}_2$  e 0,1-5% de  $\text{H}_2\text{S}$ , sendo geralmente saturados com água (SCHOMAKER *et al.*, 2000).

O sulfeto de hidrogênio contido no biogás é produzido pela degradação de proteínas e outros compostos que contêm o enxofre e estão presentes na matéria prima do digestor. Quantidades consideráveis de sulfeto de hidrogênio também são emitidas de atividades industriais, como no refinamento do petróleo, na fabricação de papel e celulose, no processamento de alimentos, na pecuária e na obtenção de gás natural. Altas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  são encontradas no biogás gerado em aterros sanitários e ele é o principal causador de odores nas estações de coleta e tratamento de efluentes (COX e DESHUSSES, 2001). No entanto, na maioria dos casos o biogás gerado não é utilizado diretamente na geração de energia, sendo queimado como gás de excesso.

O uso de biogás na produção de energia é limitado principalmente pela presença do sulfeto de hidrogênio, que é extremamente corrosivo, além de ser inflamável e tóxico aos seres vivos. Além do mais, a combustão do sulfeto de hidrogênio produz óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), conhecidos por serem prejudiciais à atmosfera e à saúde humana. Logo, a presença de  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás é um fator preocupante, tanto para a segurança ambiental como para seus usos na produção de energia, tornando evidente a necessidade de purificação do biogás.

Atualmente existem três métodos principais disponíveis para a purificação do biogás: os químicos (ozonização, lavadores químicos, oxidação térmica e catalítica), os físicos (adsorção, absorção e condensação) e os biológicos (biofiltros, biolavadores e biopercoladores). No entanto, os processos físicos e químicos apresentam custos elevados relacionados, por exemplo, a altas pressões e temperaturas, além de compostos específicos. Portanto, é de grande importância o desenvolvimento de tecnologias alternativas de menor custo econômico, como os processos de purificação biológicos.

Os processos biológicos podem ser empregados na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  em aplicações que envolvem o biogás. Devido ao fato de praticamente não envolverem o uso de químicos, os processos biológicos podem ser considerados econômica e ambientalmente amigáveis, além de geralmente possuírem uma alta eficiência na remoção do  $\text{H}_2\text{S}$ . O princípio básico deste processo é a metabolização do  $\text{H}_2\text{S}$  por microrganismos, destacando-se as espécies quimiotróficas do gênero *Thiobacillus* (OPRIME, 2001).

Dentre os processos biológicos, destaca-se a tecnologia de biofiltração para purificação do biogás. A biofiltração é um processo que utiliza o crescimento de microrganismos imobilizados em um meio suporte. O meio suporte pode ser orgânico ou

inorgânico, fornecendo o suporte físico para a biomassa ativa. A corrente de gás contendo um composto poluente passa através do leito filtrante, que absorve os compostos biodegradáveis voláteis e os microrganismos degradam esses compostos em compostos menos prejudiciais. Assim, o biogás deixa o topo do reator que contém o sistema, praticamente livre de H<sub>2</sub>S. A biofiltração é um processo complexo onde é necessário que se mantenha um ambiente o mais próximo possível das condições ótimas para o crescimento microbiano; dentre as condicionantes estão a estrutura do meio suporte, o pH do meio, a temperatura e a umidade, que devem ser controladas para garantir uma operação eficiente (CONVERTI *et al.*, 2001).

Como o desempenho do sistema de biofiltração depende da comunidade microbiana presente no reator, a determinação da atividade microbiana, assim como a influência dos parâmetros físico-químicos sobre os microrganismos, é de grande importância para uma melhor compreensão sobre o processo. No entanto, ainda existe uma falta de conhecimento sobre a estrutura e a dinâmica das populações de microrganismos, e ainda sobre a correlação entre a eficiência global do sistema com as atividades metabólicas dos microrganismos presentes no processo. Um maior conhecimento destes fatores poderia permitir o controle do comportamento de reatores que utilizem biofiltros e também possibilitaria o projeto de processos mais avançados a fim de eliminar concentrações altas de H<sub>2</sub>S da fase gasosa.

Por meio da revisão bibliográfica observou-se a necessidade de maiores estudos ligados à purificação biológica do biogás, o que enseja o desenvolvimento de tecnologias novas capazes de tornar o biogás uma fonte de energia tecnicamente adequada, economicamente viável e ecologicamente correta. Sendo assim, este estudo objetiva avaliar a viabilidade do uso da tecnologia de biofiltração para purificação do biogás utilizando uma cultura pura, no caso o microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans*, fixado em um leito de cavacos de madeira, além de realizar um monitoramento dos principais parâmetros do processo.



## 1.1 Objetivo geral

Avaliar o rendimento do sistema de biofiltração, em escala de bancada e com leito de cavacos de madeira, na remoção de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) do biogás.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Elaborar e construir um sistema de biofiltração do biogás e testá-lo em nível de bancada;
- Avaliar o desempenho do sistema na remoção de elevadas concentrações de  $H_2S$  (10.000 ppmv) em biogás sintético, monitorando os principais parâmetros do processo;
- Analisar as concentrações de  $CH_4$  e  $CO_2$  na corrente de saída do sistema a fim de verificar se o processo de biofiltração não interferiu negativamente na composição final do biogás.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biogás

A demanda por fontes de energia renováveis está aumentando com a crescente preocupação com as mudanças climáticas, qualidade do ar e esgotamento dos combustíveis fósseis (PERSSON *et al.*, 2006). Além disso, com a maior conscientização da sociedade atual sobre a escala da poluição ambiental e os riscos relacionados a ela, tornou-se mais significativa a necessidade por um ambiente mais limpo e livre de poluição (SHAREEFDEEN *et al.*, 2009). Atualmente, estão sendo realizadas diversas pesquisas a fim de desenvolver fontes de energia renováveis para minimizar os problemas ambientais globais e as emissões de gases estufa. Como uma das fontes de energia renováveis proeminentes, cita-se o biogás, que é produzido por processos anaeróbios utilizando resíduos agroindustriais e domésticos (NAMGUNG, *et al.*, 2012).

Segundo Yadvika *et al.* (2004), o uso de biogás como fonte de energia oferece um caminho muito atraente para o uso e destinação de certas categorias de biomassa para satisfazer as necessidades energéticas, principalmente nos países em desenvolvimento, onde as áreas rurais possuem biomassa em abundância, como esterco e resíduos agrícolas em geral. Ainda de acordo com os mesmos autores, o bom funcionamento de um sistema gerador de biogás pode proporcionar vários benefícios aos usuários e à comunidade, resultando na conservação de recursos e proteção ambiental.

Conforme Van der Berg e Kennedy (1983), o biogás constitui o produto final da degradação anaeróbica de substâncias orgânicas, sendo um dos processos mais antigos utilizados no tratamento de resíduos industriais e na estabilização de lodos. Por ser realizado por um grupo de microrganismos e depender de vários fatores como o pH, a temperatura, o tempo de retenção hidráulico, a relação C/N, entre outros, este processo é relativamente lento (YADVIKA *et al.*, 2004).

A composição do biogás, de acordo com Poeschl *et al.* (2010), compreende uma mistura de gases incluindo metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), cujos volumes variam de 50-75% de CH<sub>4</sub>, 25-45% de CO<sub>2</sub>, 2% de N<sub>2</sub> e 0,1-5% de H<sub>2</sub>S, sendo geralmente saturado com água (2-7% de H<sub>2</sub>O). Ryckebosch *et al.*

(2011) ainda cita que no biogás podem estar presentes traços de outros compostos químicos como siloxanos (0-0,02%), hidrocarbonetos halogenados (inferior a 0,6%), amônia (inferior a 1%), hidrogênio (inferior a 1%), oxigênio (0-1%) e monóxido de carbono (inferior a 0,6%), sendo que a natureza das matérias-primas e as condições de funcionamento do processo de digestão anaeróbica determinam a composição química do biogás. O biogás pode ser facilmente aceito como um substituto do gás natural, o qual é composto por 85% de CH<sub>4</sub> e o restante por diferentes porcentagens de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (SCHOMAKER *et al.*, 2000). Abatzogolou e Boivin (2009) ressaltam que a qualidade do biogás depende de sua concentração de CH<sub>4</sub> e de sua pureza e, ainda, que o CO<sub>2</sub> pode ser considerado um problema, pois está geralmente presente em elevadas concentrações no biogás e, sendo inerte em termos de combustão, diminui o teor energético do biogás. Na tabela 1 consta a influência que a composição do biogás exerce sobre seu poder calorífico. Na tabela 2 são apresentados os principais tipos de impurezas, para um viés energético, que podem estar presentes no biogás, assim como as consequências que podem ocasionar.

Tabela 1 – Variação do poder calorífico em relação à composição do biogás

Composição Química do Biogás	Peso Específico (kg.Nm <sup>-3</sup> )	Poder Calorífico Inferior (kcal.kg <sup>-1</sup> )
10% CH <sub>4</sub> , 90% CO <sub>2</sub>	1,8393	465,43
40% CH <sub>4</sub> , 60% CO <sub>2</sub>	1,4643	2.338,52
60% CH <sub>4</sub> , 40% CO <sub>2</sub>	1,2143	4.229,98
65% CH <sub>4</sub> , 35% CO <sub>2</sub>	1,1518	4.831,14
75% CH <sub>4</sub> , 25% CO <sub>2</sub>	1,0268	6.253,01
95% CH <sub>4</sub> , 5% CO <sub>2</sub>	0,7768	10.469,60
99% CH <sub>4</sub> , 1% CO <sub>2</sub>	0,7268	11.661,02

Fonte: Avellar (2001) *apud* Costa (2006)

Tabela 2 – Impurezas presentes no biogás (dentro de um viés energético) e suas consequências

<b>Tipo de Impureza</b>	<b>Possível consequência</b>
Água	Corrosão em compressores, tanques de armazenagem de gases e motores devido a reações com o H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> e CO <sub>2</sub> que levam a formação de ácidos; Acúmulo de água na tubulação; Condensação ou congelamento devido a altas pressões
Poeira	Colmatação em compressores e tanques de armazenagem de gás
H <sub>2</sub> S	Corrosão em compressores, tanques de armazenagem de gases e motores; Concentrações tóxicas permanecem no biogás; Formação de SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub> , que são mais tóxicos que o H <sub>2</sub> S
CO <sub>2</sub>	Baixo poder calorífico
Siloxanos	Formação de SiO <sub>2</sub> e quartzo microcristalino após a combustão; Deposição em velas de ignição, válvulas e cabeçotes, causando abrasão das superfícies
Hidrocarbonetos	Corrosão em motores pela combustão
NH <sub>3</sub>	Corrosão quando dissolvida em água
O <sub>2</sub> /Ar	Formação de misturas explosivas devido a altas concentrações de O <sub>2</sub> no biogás
Cl <sup>-</sup> e F <sup>-</sup>	Corrosão em motores de combustão

Fonte: Adaptado de Ryckebosch *et al.* (2011)

Os tipos mais comuns de matéria-prima orgânica a partir das quais o biogás é produzido são os resíduos de origem animal e vegetal, resíduos de alimentos e resíduos sólidos urbanos (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009; POESCHL *et al.*, 2010). Industrialmente, o biogás é produzido em estações de tratamento de efluentes, aterros, indústria de processamento e em instalações de digestão de resíduos orgânicos (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009; RYCKEBOSCH *et al.*, 2011). Segundo Namgung *et al.* (2012), o biogás pode ser coletado e utilizado na geração de calor e energia elétrica. Como resultado, o uso efetivo de biogás não só fornece uma fonte de energia sustentável, mas também minimiza a liberação

de metano, que tem efeito estufa aproximadamente 21 vezes superior ao do dióxido de carbono.

De acordo com Holm-Nielsen *et al.* (2009), o ciclo de produção de biogás representa um sistema integrado de produção de energia renovável, utilização de recursos, tratamento de resíduos orgânicos e reciclagem e redistribuição de nutrientes, gerando uma série de benefícios como:

- produção de energia renovável;
- reciclo de dejetos orgânicos;
- redução da emissão de gases de efeito estufa;
- redução de patógenos através de saneamento;
- melhoria da eficiência na adubação; e
- vantagens econômicas para os agricultores.

Díaz *et al.* (2011) e Holm-Nielsen *et al.* (2009) ainda relatam que o biogás é uma fonte de energia renovável versátil, que pode ser empregada na geração de calor e energia, como combustível para veículos ou para a síntese de produtos químicos e outros materiais. Estudos apontam que no futuro as bioenergias vão contribuir com 10% do abastecimento energético mundial, com o biogás representando 25% do total das bioenergias (SCHOLZ *et al.*, 2013; HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009). Com relação ao contexto brasileiro, é apresentada a figura 1, que ilustra a composição da matriz elétrica brasileira segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), publicada em 2013, com os dados referentes aos anos de 2012 e 2011. Evidencia-se pela figura que o principal componente da matriz elétrica do país ainda é a energia hidráulica. No ano de 2012, o uso da biomassa (inclui-se o biogás nesta categoria) contribuiu com 6,8 % da matriz elétrica do Brasil.

Sendo assim, conforme mencionado anteriormente, o biogás é uma fonte de energia renovável promissora. No entanto, para a maioria de suas aplicações energéticas, o biogás contém impurezas que necessitam ser removidas (DÍAZ *et al.*, 2010; RASI *et al.*, 2011; SCHOLZ *et al.*, 2013).

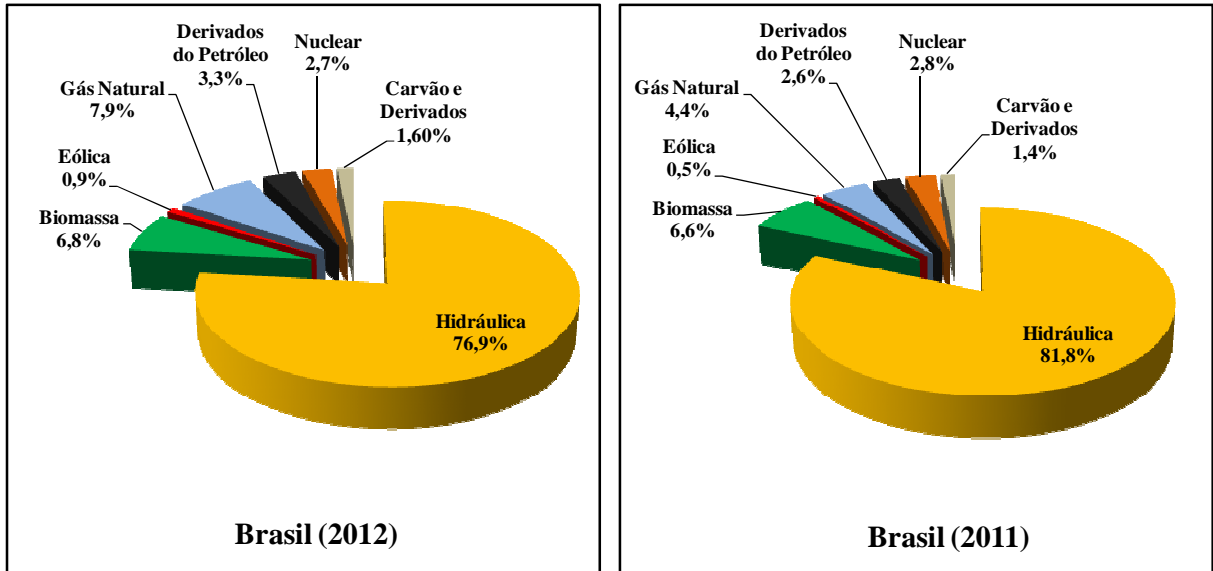


Figura 1 – Matriz elétrica brasileira nos anos de 2011 e 2012

Nota: Biomassa inclui lenha, bagaço de cana, lixo e outras recuperações. Fonte: Adaptado de Brasil (EPE, 2013)

## 2.2 Sulfeto de hidrogênio no biogás

O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é um gás incolor, tóxico e inflamável que tem um odor característico de ovo podre (RAMÍREZ *et al.*, 2009). Ele ocorre naturalmente nos gases de vulcões, fontes sulfurosas, respiradouros submarinos, pântanos, gás natural e como um produto da degradação biológica da matéria orgânica. Quantidades consideráveis de sulfeto de hidrogênio também são emitidas a partir de atividades industriais, tais como refinamento de petróleo, fabricação de papel e celulose, tratamento de águas residuais, processamento de alimentos, borracha e couro, criação de gado e processamento de gás natural (RAMÍREZ *et al.*, 2009; PANTOJA *et al.*, 2010). Na digestão anaeróbia da matéria orgânica, o sulfeto de hidrogênio é gerado em diferentes quantidades com base no resultado da competição entre bactérias redutoras de enxofre e metanogênicas (DÍAZ *et al.*, 2010).

Na tabela 3 são apresentadas as principais propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio.

Tabela 3 – Principais propriedades físico-químicas do H<sub>2</sub>S

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Massa molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	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)
Densidade relativa (líquido)	0,92 (ar=1)
Solubilidade (mg.L <sup>-1</sup> água)	3980
Cor (aparência)	Incolor
Odor	Ovo podre
Temperatura de ignição	270
Faixa de inflamabilidade (% em volume no ar)	4,3 - 45,5

Fonte: Pantoja (2008)

O nível de produção de sulfeto de hidrogênio varia consideravelmente de um processo para outro e depende da quantidade de compostos de enxofre disponíveis no substrato utilizado no processo de biodigestão (DÍAZ *et al.*, 2010). Segundo Lastella *et al.* (2002) e Maestre *et al.* (2010), a concentração de sulfeto de hidrogênio presente no biogás pode chegar a valores superiores a 2%. Geralmente, o biogás produzido a partir de esterco e resíduos industriais ricos em proteína, contém elevadas concentrações de H<sub>2</sub>S (SCHIEDER *et al.*, 2003).

Segundo Syed *et al.* (2006); Truong e Abatzoglou (2005), um dos principais fatores que limita o uso de biogás na produção de energia está relacionado ao sulfeto de hidrogênio. O sulfeto de hidrogênio é extremamente corrosivo para os motores de combustão interna e para tubulações industriais, além de ser inflamável e altamente tóxico para os seres vivos (METCALF e EDDY, 2003; DÍAZ *et al.*, 2010). Uma exposição a 50 ppmv de H<sub>2</sub>S causa dores de cabeça graves, enquanto uma exposição a níveis acima de 300 ppmv pode ser fatal (SYED *et al.*, 2006). Além disso, a combustão do sulfeto de hidrogênio produz óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), conhecidos por serem prejudiciais à atmosfera e à saúde humana (CHAIPRAPAT *et al.*, 2011).

A concentração máxima admissível de H<sub>2</sub>S quando o biogás é utilizado para a produção de calor e energia é entre 100 e 500 mg.Nm<sup>-3</sup>. Quando utilizado como combustível para veículos, a concentração deve ser inferior a 5 mg/Nm<sup>3</sup> (DÍAZ *et al.*, 2011). De acordo com Rasi, *et al.* (2011) as concentrações típicas de H<sub>2</sub>S presentes no biogás de estações de tratamento de efluentes são de aproximadamente 1.000 ppmv, mas valores superiores a 10.000 ppmv também foram evidenciados. Fortuny *et al.* (2008) relata que o biogás produzido em digestores anaeróbicos pode conter concentrações de H<sub>2</sub>S de até 20.000 ppmv.

Logo, a remoção do H<sub>2</sub>S contido no biogás é necessária, não só por razões de saúde e segurança ambiental, mas também por razões operacionais (FORTUNY *et al.*, 2008).

### **2.3 Processos de remoção do sulfeto de hidrogênio**

Os métodos para a remoção do H<sub>2</sub>S presente no biogás após a biodigestão podem ser divididos em duas categorias gerais: os que envolvem fenômenos físico-químicos e os que envolvem processos biológicos (ABATZOGOLOU e BOIVIN, 2009; CHAIPRAPAT, *et al.*, 2011).

É importante ressaltar que, além das técnicas de remoção após o processo de biodigestão, o H<sub>2</sub>S presente no biogás pode ser removido ainda durante seu processo de formação, por meio de diversas técnicas, como a dosagem com ar, oxigênio ou cloreto de ferro no biodigestor (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011). No entanto, devido ao escopo do presente trabalho, estas técnicas não serão abordadas de forma específica.

#### **2.3.1 Processos físico-químicos**

Atualmente, os métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio mais utilizados são os processos físico-químicos. Esses processos têm altos custos operacionais com energia e produtos químicos, além de produzirem subprodutos que devem ser tratados antes de serem dispostos (POTIVICHAYANON *et al.*, 2006; FORTUNY *et al.*, 2008). Díaz *et al.* (2011) afirma que as tecnologias físico-químicas de remoção de H<sub>2</sub>S são amplamente utilizadas em sistemas com produção em larga escala, pois são muito desenvolvidas e podem atingir



concentrações muito baixas de sulfeto de hidrogênio. No entanto, segundo o mesmo autor, os processos físico-químicos são muito caros, especialmente para sistema de baixa e média produção.

Os principais processos físico químicos utilizados no tratamento do H<sub>2</sub>S são: absorção, adsorção, oxidação química e separação por membranas (SYED *et al.*, 2006; FORTUNY *et al.*, 2008; RASI *et al.*, 2011).

A absorção de H<sub>2</sub>S em líquidos pode ser física ou química, e tem como princípio a diferença de solubilidade entre os compostos. A absorção física envolve a dissolução do contaminante em um solvente, enquanto que a absorção química envolve a dissolução do contaminante seguida por uma reação química entre contaminante e solvente. O solvente mais frequentemente usado na remoção do H<sub>2</sub>S por absorção é a água, mas solventes orgânicos também são utilizados (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011), além de soluções contendo óxido de ferro (FISCHER, 2010).

A adsorção é um processo físico-químico que se baseia na retenção, por meio de forças físicas ou químicas, de moléculas dos líquidos, gases ou vapores, na superfície de um sólido (PANTOJA, 2008; FISCHER, 2010). As técnicas de adsorção são geralmente eficazes inicialmente, mas em longo prazo, podem ser limitadas para a remoção de H<sub>2</sub>S, pois os sítios ativos do material adsorvente são limitados (FISCHER, 2010). Os principais materiais adsorventes utilizados na adsorção do sulfeto de hidrogênio do biogás são o óxido de ferro, óxido de zinco, a sílica gel e o carvão ativado (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

### 2.3.2 Processos biológicos

Os processos biológicos de remoção de H<sub>2</sub>S baseiam-se na utilização de microrganismos oxidantes de enxofre, capazes de oxidar o sulfeto de hidrogênio para a obtenção de energia (DÍAZ *et al.*, 2011). Conforme Potivichayanon *et al.* (2006), os principais sistemas biológicos utilizados no tratamento do sulfeto de hidrogênio são os biofiltros, biopercoladores e biolavadores. Os mecanismos básicos de remoção são semelhantes para todos os sistemas, apesar de existirem diferenças como na fase em que se encontram os microorganismos (imobilizados ou em suspensão), na fase do meio líquido (contínua ou estacionária), além de diferenças referentes ao design e ao controle de parâmetros operacionais (VERGARA-FERNÁNDEZ *et al.*, 2007).

Atualmente, os processos de tratamento biológico têm se tornado uma alternativa eficaz e econômica para os sistemas tradicionais de tratamento de gás baseados em técnicas físico-químicas (DORADO *et al.*, 2010). Os processos biológicos podem ser aplicados tanto para baixas concentrações de H<sub>2</sub>S, como também para concentrações elevadas, apresentando altas capacidades de eliminação do poluente (MONTEBELLO *et al.*, 2010). Segundo Ho *et al.* (2008) o H<sub>2</sub>S é facilmente biodegradado devido a sua alta solubilidade.

De acordo com Nemati *et al.* (1998) e Díaz *et al.* (2011), os processos microbiológicos operam em temperatura ambiente e na pressão atmosférica, eliminando assim a necessidade de calor e pressurização, reduzindo consideravelmente o uso de energia. Os custos relativamente elevados dos processos convencionais com produtos químicos, catalisadores e com a eliminação de resíduos são inconvenientes que podem ser superados, em parte, nos processos biológicos. Segundo Ramírez *et al.* (2009), com base nos custos com equipamentos e operação, o tratamento biológico é a opção mais econômica para a remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás. Vários métodos biológicos de remoção do H<sub>2</sub>S presente no biogás têm sido propostos, mas poucos deles têm sido empregados em larga escala.

A seguir, são apresentadas as características dos principais sistemas biológicos empregados no tratamento do sulfeto de hidrogênio.

#### 2.3.2.1 Biofiltro

O processo de biofiltração utiliza microrganismos imobilizados na forma de biofilme em um leito fixo de material poroso. A corrente de gás poluído escoar ao longo do leito filtrante, que absorve os compostos biodegradáveis, para que, por fim, os microrganismos os convertam em compostos menos poluentes (OYARZÚN *et al.*, 2003). A biofiltração, ao invés de transferir os contaminantes de um meio para outro ou de utilizar grandes quantidades de energia para eliminá-los, utiliza a eficiência dos microrganismos para degradar os poluentes (Pantoja *et al.*, 2010). Segundo Syed *et al.* (2006), um biofiltro é um reator biológico de três fases (gasosa, líquida e sólida) que possui um leito filtrante inoculado com microrganismos, através do qual o gás contaminado é alimentado continuamente, enquanto que uma solução nutriente é adicionada de forma descontínua. Na figura 2 é apresentada a representação esquemática de um biofiltro.

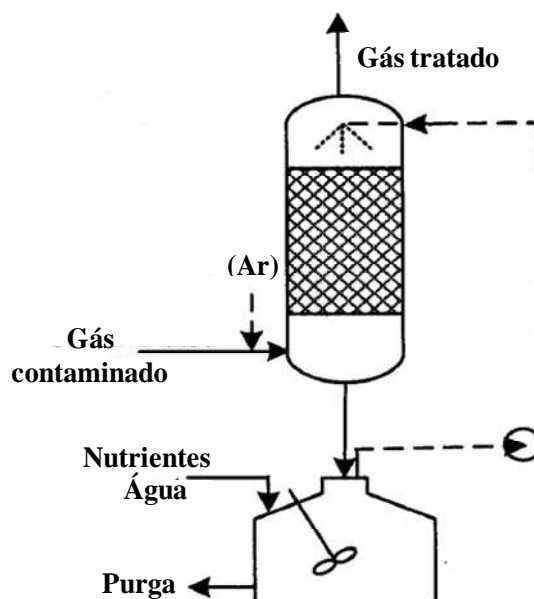


Figura 2 – Representação esquemática de um biofiltro

Fonte: Adaptado de Syed *et al.* (2006)

Segundo Duan *et al.* (2007), o processo de biofiltração consiste em duas etapas principais. Na primeira etapa, o poluente é transferido a partir da corrente gasosa para a película de líquido e então é adsorvido num suporte sólido. Na última etapa, o poluente é biodegradado pelos microrganismos presentes tanto na fase líquida como na fase sólida do leito filtrante. No entanto, tem-se afirmado que os poluentes podem ser transferidos diretamente a partir da fase gasosa para o biofilme, sem uma etapa de dissolução (SERCUC, 2006). Assim, o funcionamento de um biofiltro envolve a combinação de diferentes processos: absorção, adsorção e degradação do contaminante gasoso e a dessorção dos produtos gerados na degradação (VERGARA-FERNÁNDEZ *et al.*, 2007).

Os biofiltros são usados para tratar uma ampla variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Embora, tradicionalmente utilizado para o tratamento de gases odoríferos das estações de tratamento de esgoto, os biofiltros agora encontram ampla aplicação no tratamento de vários compostos como o amoníaco, sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, além de compostos orgânicos voláteis, como o propano, butano, estireno, fenóis, cloreto de etileno, metanol, etc (MUDLIAR *et al.*, 2010). De acordo com Ramírez-López *et al.* (2003), a biofiltração é a tecnologia biológica mais utilizada no tratamento de gases. Como principais vantagens do uso de biofiltros no tratamento de gases podem-se citar os baixos custos operacionais, energéticos e com equipamentos, a alta eficiência na remoção dos poluentes, a

baixa produção de subprodutos e, na maioria dos casos, dispensa o uso de produtos químicos adicionais (ELIAS *et al.*, 2002; SHAREEFDEEN *et al.*, 2009; PANTOJA *et al.*, 2010). Embora a biofiltração tenha muitas vantagens, existem também alguns problemas no uso desta tecnologia, como: acúmulo de biomassa no leito, colmatação, formação de caminhos preferenciais, perda de carga excessiva e a dificuldade no controle dos parâmetros operacionais (YANG *et al.*, 2010; MUDLIAR *et al.*, 2010).

O mecanismo de degradação de H<sub>2</sub>S em um biofiltro é muito complexo, uma vez que envolve limitações físicas, tais como a taxa de transferência de massa de poluentes da fase gasosa para a fase líquida (biofilme) e alterações químicas dependentes da atividade microbiológica (ELIAS *et al.*, 2002). Mudliar *et al.* (2010) afirma que os principais fatores que influenciam no processo de biofiltração do H<sub>2</sub>S são temperatura, pH, concentração de oxigênio, umidade, concentração de nutrientes, tipo de material suporte, tipo de microrganismo e configuração do reator.

Diversos estudos (OYARZÚN *et al.*, 2003; PANTOJA *et al.*, 2010; JIANG e TAY, 2011; LIN *et al.*, 2013) têm demonstrado que os biofiltros podem atingir uma eficiência superior a 99% na remoção de H<sub>2</sub>S.

#### 2.3.2.2 Biopercolador

Os biopercoladores são sistemas de biofiltração de fácil controle, compostos por um leito de material inerte, por onde líquido percolado é continuamente reciclado a fim de fornecer nutrientes, umidade e condições de crescimento adequadas para os microorganismos (SYED *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2013). O fato de a solução de nutrientes ser irrigada de forma contínua é um dos principais diferenciais entre o biopercolador e o biofiltro (FISCHER, 2010). Logo, em um biofiltro o poluente primeiramente é transferido ao biofilme, enquanto que em um biopercolador o poluente pode ser transferido inicialmente tanto para o líquido percolado como diretamente para o biofilme, ocasionando diferenças nos aspectos relacionados com a transferência de massa em cada tipo de reator (KIM e DESHUSSES, 2008). Apresenta-se na figura 3 a representação esquemática de um biopercolador.

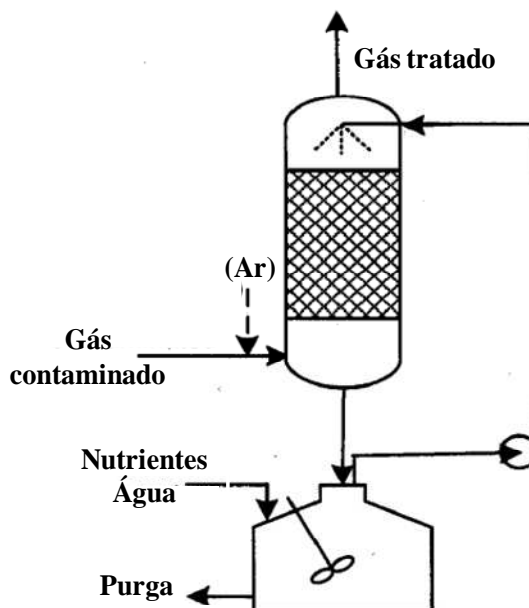


Figura 3 – Representação esquemática de um biopercolador

Fonte: Adaptado de Syed *et al.* (2006)

Segundo Mudliar *et al.* (2010), como o contato entre os microorganismos e os poluentes ocorre após a difusão dos últimos no filme líquido, a taxa de fluxo e de reciclo de líquido são reconhecidos como parâmetros críticos para a operação dos biopercoladores.

O material filtrante utilizado no leito dos biopercoladores deve facilitar tanto o fluxo do gás como do líquido que flui através do leito. Além disso, o material deve ser resistente a compactação, uma vez que há um fluxo contínuo de líquido sobre o leito. Assim, em geral, o material do leito dos biopercoladores é inorgânico, assegurando a longevidade do leito (FISCHER, 2010). Conforme Sercu (2006), o material do leito de biopercoladores deve ser preferencialmente de estruturas cerâmicas ou plásticas, carvão ativado, sílica ou mistura destes materiais. De acordo com o mesmo autor, nos biopercoladores o líquido percolado de recirculação pode ser misturado ou substituído sempre que necessário com meio fresco, a fim de permitir que metabólitos tóxicos e subprodutos indesejáveis sejam eliminados do sistema.

Como principais vantagens dos biopercoladores podem-se citar os baixos custos operacionais, a facilidade no controle dos parâmetros operacionais e a capacidade de tratar subprodutos ácidos. As principais limitações do processo são o acúmulo excessivo de biomassa no leito, maior custo energético com a necessidade de recirculação contínua do líquido e a formação de correntes residuais secundárias (MUDLIAR *et al.*, 2010).

Quanto ao uso dos biopercoladores na remoção do H<sub>2</sub>S em correntes gasosas, há vários trabalhos na literatura. Jin *et al.* (2007) investigaram o uso de um biopercolador com leito de anéis de polipropileno no tratamento simultâneo de sulfeto de hidrogênio e metanol. Os autores relataram que o biopercolador apresentou eficiência de até 100% na remoção de uma concentração de 12 ppmv de H<sub>2</sub>S, mantendo ainda uma alta capacidade de eliminação de metanol (236 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>).

Montebello *et al.* (2010) estudaram a utilização de um biopercolador com leito de espuma de poliuretano para a purificação de concentrações de H<sub>2</sub>S entre 2.000 e 8.000 ppmv. Durante a etapa de remoção das concentrações de H<sub>2</sub>S na faixa de 2.000 ppmv, o biopercolador proporcionou eficiências próximas a 100%. No entanto, ao elevar a concentração do poluente para 8.000 ppmv, os autores notaram uma queda brusca na eficiência do reator, que atingiu valores próximos a 0%. Os autores explicaram que a queda na eficiência durante o período de maior carga de poluente ocorreu devido à rápida saturação da capacidade de sorção da fase líquida do biopercolador.

Fernández *et al.* (2013) empregaram um biopercolador com leito de anéis de polipropileno para remover concentrações de sulfeto de hidrogênio de até 14.600 ppmv presentes no biogás. O biopercolador operou em condições anóxicas e foi capaz de atingir uma eficiência média de 99,5 % na remoção do H<sub>2</sub>S.

### 2.3.2.3 Biolavador

Os biolavadores são reatores que consistem de duas subunidades: uma unidade contendo uma coluna de absorção e uma contendo um biorreator. Primeiramente, os poluentes contidos no gás são transferidos a partir do gás para a fase líquida na unidade de absorção. Em seguida, a fase gasosa previamente lavada é liberada no topo da coluna de absorção, enquanto que a fase líquida contaminada é direcionada para um biorreator aerado contendo microrganismos apropriados para a eliminação dos poluentes. O líquido efluente do biorreator é então recirculado para a coluna de absorção de forma contracorrente ao fluxo de gás poluído (MUDLIAR *et al.*, 2010). Esta tecnologia é indicada principalmente no tratamento de compostos gasosos altamente solúveis em água (SERCU, 2006). A figura 4 apresentada a seguir ilustra um sistema de biolavador.

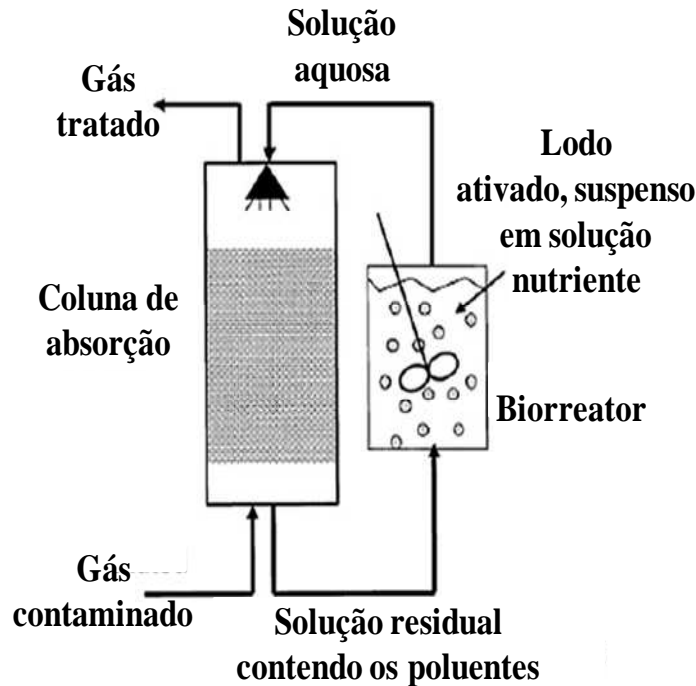


Figura 4 – Representação esquemática de um biolavador

Fonte: Adaptado de Mudliar *et al.* (2010)

Nos biolavadores, como os processos de absorção e oxidação biológica dos poluentes ocorrem em unidades distintas, pode-se realizar a estabilização e otimização de ambos os processos separadamente (FISCHER, 2010). Como outras vantagens dos biolavadores frente a outros processos biológicos de tratamento de gás, Sercu (2006) cita a facilidade de controle do reator e a possibilidade de remoção de subprodutos indesejáveis, tornando possível atingirem-se elevadas capacidades de eliminação. Segundo Mudliar *et al.* (2010), as maiores desvantagens dos biolavadores são a dificuldade no tratamento de compostos com baixa solubilidade em água, a baixa área superficial específica para a transferência de massa gás-líquido, a geração de excesso de lodo e de resíduos líquidos.

Os biolavadores também são utilizados na remoção do sulfeto de hidrogênio de correntes gasosas. Potivichayanon *et al.* (2006) desenvolveram um biolavador recheado com anéis de polipropileno para tratar gás contendo uma concentração de 20 ppmv de  $H_2S$ , obtendo uma eficiência máxima de remoção de 91% quando usou-se cultura pura de microrganismos e 98% quando empregou-se cultura mista.

## 2.4 Fatores que influenciam no processo de biofiltração

O funcionamento e a eficiência de qualquer processo de biofiltração depende de diversos fatores, como a temperatura, umidade, pH, concentração do poluente, a estrutura física do biofiltro, entre outros (KIM e DESHUSSES, 2008). Além destes fatores, o tipo de material suporte e de microrganismo inoculado são essenciais para o desempenho adequado do biofiltro (CHUNG *et al.*, 2005).

Maiores detalhes sobre cada um dos fatores que influenciam no processo de biofiltração são apresentados a seguir.

### 2.4.1. pH

Como no caso da maioria dos processos biológicos, o pH exerce uma importante influência no processo de biofiltração. A maioria dos microrganismos possui uma faixa ótima de pH e assim, valores acima ou abaixo desta faixa afetam severamente a atividade microbiológica (MUDLIAR *et al.*, 2010). Muitas espécies de microrganismos ainda são inibidos ou mortos se as condições de pH diferem da faixa ótima. A maior parte do crescimento biológico em biofiltros ocorre em pH neutro, na faixa de 6 a 8. No entanto, uma exceção são as bactérias oxidantes de enxofre que podem possuir valores ótimos de pH muito baixos (RATTANAPAN e OUNSANEHA, 2012).

No processo de biofiltração do  $H_2S$  a oxidação do sulfeto de hidrogênio pelos microrganismos pode produzir um meio ácido por meio da liberação de íons de sulfato e hidrogênio, ocasionando uma diminuição do pH (FISCHER, 2010; RATTANAPAN e OUNSANEHA, 2012). Nos casos em que a eficiência do biofiltro é comprometida pela queda do pH, soluções tampão podem ser adicionadas em conjunto com a água e os nutrientes que são irrigados no biofiltro. Ainda pode-se adicionar um material tamponante no leito do biofiltro já no início de sua operação. As regiões do biofiltro que sofrem mais acidificação são aquelas em que a atividade microbiológica é mais intensa (FISCHER, 2010).

Kennes e Thalasso (1998) relataram que dentre os materiais orgânicos empregados como material suporte na biofiltração, o solo exibiu a melhor capacidade tamponante, seguido por composto e cavacos de madeira. Mudliar *et al.* (2010) afirmam que muitos autores



utilizaram a inserção de materiais tamponantes como o carbonato de cálcio e a dolomita no leito de seus biofiltros a fim de controlar o pH. Segundo o mesmo autor, foram realizados outros estudos na área da biofiltração, em que se utilizou a irrigação do leito com soluções nutriente contendo soluções tampão, como uréia, NaOH, NaHCO<sub>3</sub> e Ca(OH)<sub>2</sub>.

Quanto aos efeitos do pH sobre a remoção do H<sub>2</sub>S, Shinabe *et al.* (1995) utilizaram um biofiltro com leito de suportes de cerâmica e obtiveram eficiências na remoção de H<sub>2</sub>S próximas a 99%, operando em uma faixa de pH entre 1 e 2. Soreanu *et al.* (2005) relataram que uma queda nos valores de pH para a faixa de 2-3 não afetou o desempenho de seu biofiltro na remoção de H<sub>2</sub>S. Duan *et al.* (2006) empregaram um biofiltro com leito de carvão ativado para o tratamento de concentrações de até 125 ppmv de H<sub>2</sub>S e constataram que a população bacteriana do biofiltro demonstrou capacidade de degradar o H<sub>2</sub>S em uma ampla faixa de pH (1-7), sem prejuízos na eficiência ou na capacidade de remoção do poluente.

#### 2.4.2 Temperatura

A temperatura é uma das variáveis mais importantes no processo de biofiltração, devendo permanecer relativamente constante para garantir a operação adequada do sistema. Além disso, a temperatura influencia diretamente no tipo de microrganismos que estarão presentes na microbiota do biofiltro e na taxa de crescimento destes microrganismos. Nos biofiltros, a temperatura varia principalmente com as condições do gás de entrada e com o calor gerado nas reações biológicas exotérmicas (RATTANAPAN e OUNSA NEHA, 2012).

As velocidades de reação e difusão aumentam com a temperatura, no entanto ocorre a diminuição da solubilidade dos compostos a serem removidos e da capacidade de sorção do material do leito (CONVERTI *et al.*, 2001). Segundo Fischer (2010), a temperatura do processo de biofiltração deve ser consistente com as necessidades microbiológicas. Os microrganismos aeróbicos que normalmente estão presentes nos biofiltros são os mesófilos que sobrevivem em uma faixa de temperatura de 20 a 40 °C, com valor ótimo de 35 °C (PANTOJA, 2008). *Thiobacillus* sp. cresce em uma faixa de temperatura de 10-39 °C, com uma faixa ótima de 28-32 °C (SYED *et al.*, 2006).

Shinabe *et al.* (1995) relataram que a eficiência de seu biofiltro na remoção do H<sub>2</sub>S a 10 °C foi 20 vezes inferior a eficiência obtida quando o biofiltro foi operado a uma temperatura de 30 °C. Chung *et al.* (1996) utilizaram um biofiltro com leito de pellets de

alginato de cálcio inoculados com *Thiobacillus thioparus* CH11 para otimizar as condições operacionais do processo de biofiltração do H<sub>2</sub>S. Os resultados apresentados por estes autores demonstraram que a temperatura ótima para a remoção do H<sub>2</sub>S foi de 30 °C. No entanto, segundo os autores, as eficiências de remoção apresentaram uma queda significativa em baixas (15 °C) e altas (50 °C) temperaturas, com uma redução ainda maior para valores acima de 50 °C. Os autores atribuíram este fato a sensibilidade dos microrganismos a altas temperaturas.

#### 2.4.3 Umidade

O teor de umidade do leito é um fator crítico para o desempenho dos biofiltros porque os microrganismos requerem água para manter sua atividade metabólica normal (MUDLIAR *et al.*, 2010). Segundo Dorado *et al.* (2010), a água presente no leito exerce efeito sobre a queda de pressão e nas capacidades de sorção dos biofiltros. Uma alta capacidade de adsorção do meio filtrante é essencial para garantir que os microrganismos resistam a flutuações nas concentrações de poluentes. A taxa de umidade do material suporte em um biofiltro deve, preferencialmente, variar de 40 a 60% em peso, dependendo do tipo de material utilizado (CONVERTI *et al.*, 2001).

De acordo com Converti *et al.* (2001) e Rocha (2007), o consumo de água no biofiltro depende da temperatura, do calor liberado pela oxidação microbiana dos poluentes e da umidade relativa do gás. Devido à evaporação, é preciso fornecer continuamente água ao sistema para garantir um grau de saturação da corrente gasosa maior que 95%, valor indicado para os microrganismos.

Nos biofiltros, níveis baixos de umidade ocasionam o ressecamento do leito e a formação de fissuras que podem levar a formação de canais preferenciais e a colmatação do leito, além de reduzir a atividade microbiana (MUDLIAR *et al.*, 2010). No entanto, o excesso de umidade pode acarretar em uma série de problemas como a redução do tempo de residência, a inibição da transferência de oxigênio, levando a formação de zonas anaeróbicas e a formação de produtos com odor desagradável (CONVERTI *et al.*, 2001).

No trabalho de Dorado *et al.* (2010), foi testada a influência da água sobre a capacidade de adsorção de 10 tipos de materiais filtrantes empregados em biofiltros. Os autores concluíram que todos os materiais sofreram uma redução drástica em sua capacidade de adsorção ao serem operados em condições úmidas (irrigados durante 1 hora com água),

com exceção da fibra de coco, que apresentou um aumento, pois em condições secas possui capacidade de adsorção muito inferior aos demais materiais.

#### 2.4.4 Concentração dos poluentes

Na operação industrial de biofiltros, o meio filtrante é submetido a longos períodos de parada (como no caso de manutenções) ou ainda, períodos de alta ou baixa carga mássica de poluente. Quanto mais longo é o período de parada do biofiltro, maior é o tempo necessário para sua reaclimação. Logo, a aclimação dos microrganismos às diferentes concentrações de contaminantes é outro fator importante a ser considerado nos processos de biofiltração (BARONA *et al.*, 2004). De acordo com Pantoja (2008), a capacidade de remoção dos poluentes pelos microrganismos é melhorada quando as concentrações deste poluente são constantes e prejudicada pela ocorrência de picos de alta concentração, que podem inibir o crescimento dos microrganismos.

Rattanapan *et al.* (2010) estudaram o impacto que variações na concentração de  $H_2S$  exercem sobre biofiltros com leito de carvão ativado. Ao elevar a concentração do poluente de 600 ppmv para 4000 ppmv, os autores constataram que o biofiltro manteve a eficiência em valores acima de 95% na remoção do  $H_2S$ , demonstrando que o biofiltro estudado foi capaz de resistir a variações extremas na concentração de poluentes.

No entanto, Chung *et al.* (2001) avaliaram a remoção biológica de  $H_2S$  e  $NH_3$  em um biofiltro, verificando que ao elevar a concentração de  $H_2S$  de 60 ppmv para 120 ppmv a eficiência sofreu uma redução. Segundo os autores, isto ocorreu devido à ação inibitória que altas concentrações de  $H_2S$  podem exercer sobre determinadas bactérias presentes no meio filtrante dos biofiltros.

#### 2.4.5 Concentração de oxigênio

Os níveis de oxigênio desempenham um papel crítico no desempenho de um biofiltro (MUDLIAR *et al.*, 2010; RODRIGUEZ *et al.*, 2012). No entanto, como na maioria dos casos o oxigênio está disponível no meio de forma ilimitada, a quantidade de oxigênio requerida

para a remoção biológica do H<sub>2</sub>S do biogás, assim como os requerimentos de oxigênio para suprir as necessidades microbiológicas, não foram detalhadamente investigadas (FISCHER, 2010). De acordo com Rodriguez *et al.* (2012), a otimização da transferência de massa de oxigênio é uma prioridade a fim de ampliar a aplicação de tecnologias biológicas na dessulfurização do biogás. Mudliar *et al.* (2010) afirma que a concentração de oxigênio afeta principalmente biofiltros que tratam grandes volumes de poluentes ou que possuem biofilmes de grande espessura.

Schomaker *et al.* (2000) sugere 5%<sub>vol</sub> de O<sub>2</sub> como sendo uma concentração suficiente de O<sub>2</sub> no gás de entrada para converter biologicamente o H<sub>2</sub>S presente em enxofre elementar. Zarook *et al.* (1997) concluiu que a utilização de ar enriquecido com oxigênio melhora a eficiência dos biofiltros e demonstrou que o oxigênio é um fator limitante no processo. Soreanu *et al.* (2005) verificaram que em um reator operando com uma concentração inferior a 3%<sub>vol</sub> de O<sub>2</sub> foi atingida uma conversão biológica de 90% do H<sub>2</sub>S.

#### 2.4.6 Nutrientes

No processo de biofiltração os microorganismos utilizam os poluentes como fonte de energia. No entanto, para garantir a atividade microbiana e o bom desempenho do sistema, outros nutrientes são requeridos, como nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre, cálcio, magnésio, sódio, ferro e outros. Além disso, algumas espécies necessitam de compostos especiais, como vitaminas, que não podem ser produzidos pelos próprios microorganismos (TACLA, 2004).

Segundo Mudliar *et al.* (2010), a disponibilidade de macronutrientes e micronutrientes pode ser parcialmente fornecida pelos materiais filtrantes utilizados na biofiltração. Durante a biofiltração os nutrientes devem ser disponibilizados na forma e quantidade que atenda às necessidades dos microorganismos, sendo que o uso de materiais filtrantes orgânicos apresenta vantagens por possuir nutrientes presentes naturalmente em sua composição (PANTOJA, 2008). Nos biofiltros, os nutrientes também podem ser fornecidos através do sistema de umidificação ou por meio da imersão periódica do meio filtrante em solução nutriente (RATTANAPAN e OUNSA NEHA, 2012).

Morgenroth *et al.* (1996) relataram a ocorrência de limitação de nutrientes após 3 meses de operação de um biofiltro com leito de composto empregado no tratamento de

hexano. Após a adição de nutrientes, o biofiltro voltou a operar com alta eficiência, indicando claramente que a disponibilidade de nutrientes interfere na operação dos biofiltros.

## 2.5 Parâmetros de projeto de biofiltros

O processo de biofiltração envolve uma série de etapas e, portanto, deve-se realizar um planejamento e projeto adequado para a operação dos biofiltros. Os principais parâmetros utilizados no projeto e operação de biofiltros, assim como as equações utilizadas para obtê-los são apresentados na tabela 4.

O tempo de residência de leito vazio pode ser controlado através da vazão volumétrica de gás que entra no biofiltro. O tempo de residência deve ser suficientemente longo para permitir que a difusão e a biodegradação do poluente ocorram (FISCHER, 2010). A maior parte dos biofiltros é operada com um tempo de residência de leito vazio entre 30 e 120 segundos, dependendo da natureza do poluente a ser tratado (ROCHA, 2007). Na biofiltração do  $H_2S$ , composto altamente solúvel em água, não são necessários tempos de residências prolongados (HO et al., 2008; RODRIGUEZ *et al.*, 2012). Rao *et al.* (2006) empregaram um biofiltro com leito de resíduos agrícolas para tratamento de concentrações de até 2833 ppmv de  $H_2S$ . Os autores relataram que o biofiltro apresentou eficiência máxima superior a 99% com um tempo de residência variando entre 15 e 155 segundos, demonstrando que tanto o tempo de retenção, como as dimensões do sistema foram adequados.

Para a remoção de compostos com baixa solubilidade em água, são necessários tempos de residência muito elevados (ROCHA, 2007). Melse e Werf (2005) estudaram a aplicação de um biofiltro em escala piloto para atenuar as concentrações de metano emitidas em esterqueiras e criadouros de animais. O biofiltro foi operado com um tempo de residência variando de 7 a 80 minutos e obteve uma eficiência de 85% na remoção do metano.

Outros parâmetros importantes na operação de biofiltros são a altura e a área superficial do leito. Uma área muito grande pode ocasionar a distribuição não uniforme dos gases sobre o leito, reduzindo o tempo de contato dos microrganismos com o poluente a ser removido. Já uma altura muito elevada pode levar a excessivas perdas de carga (ROCHA, 2007). Metcalf e Eddy (2003) recomendam uma altura entre 1 a 1,25 metros para o projeto de um biofiltro.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados no projeto e operação de biofiltros

Parâmetros	Equações	Definições
Tempo de residência de leito vazio	$TRLV = \frac{V_f}{Q}$	TRLV – tempo de residência do leito vazio (h)
Tempo de residência verdadeiro no leito	$TRV = \frac{V_f \times \alpha}{Q}$	$V_f$ - Volume total do leito filtrante ( $m^3$ )
Taxa de carregamento superficial	$TCS = \frac{Q}{A_f}$	$Q$ – vazão volumétrica ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )
Taxa de carregamento mássico superficial	$TCMS = \frac{Q \times C_{af}}{A_f}$	$\alpha$ – porosidade do leito do biofiltro $C_{af}$ – concentração afluente de gás
Taxa de carregamento volumétrico	$TCV = \frac{Q}{V_f}$	$C_{ef}$ – concentração efluente de gás
Taxa de carregamento mássico volumétrico	$TCMV = \frac{Q \times C_{af}}{V_f}$	$A_f$ – área superficial do leito filtrante ( $m^2$ )
Eficiência de Remoção	$\varepsilon = \frac{(C_{af} - C_{ef})}{C_{af}} \times 100$	TCS – taxa de carregamento superficial ( $m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) TCMS – taxa de carregamento mássico superficial ( $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) TCV – taxa de carregamento volumétrico ( $m^3 \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ ) TCMV – taxa de carregamento mássico volumétrico ( $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ )
Capacidade de eliminação	$CE = \frac{Q \times (C_{af} - C_{ef})}{V_f}$	$\varepsilon$ - Eficiência de Remoção (%) CE - Capacidade de eliminação ( $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ )

Fonte: Metcalf e Eddy (2003).

A capacidade de eliminação (CE) fornece uma medida da habilidade do biofiltro em remover os poluentes, sendo diretamente proporcional a eficiência do biofiltro. A CE tende a aumentar com a taxa de carregamento mássico de poluente no gás e com o tempo de residência do gás no sistema. No entanto, acima de um determinado valor limite ou máximo, a CE permanece constante (CONVERTI *et al.*, 2001).

De acordo com Metcalf e Eddy (2003) o dimensionamento dos biofiltros deve ser baseado em considerações sobre o tempo de residência do gás no leito, a taxa de carregamento volumétrico e a capacidade de eliminação desejada para o processo. Na tabela 5 são apresentados os valores típicos de parâmetros utilizados no projeto de biofiltros, conforme Metcalf e Eddy (2003).

Tabela 5 – Valores típicos para parâmetros de projeto de biofiltros

<b>Fator</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
Umidade	%	55-65
Temperatura ótima	°C	15-35
pH	adimensional	6-8
Porosidade	%	35-50
Tempo de residência de leito vazio	s	30-60
Altura do leito	m	1-1,25
Taxa de carregamento superficial	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	10-100
Taxa de carregamento volumétrico	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	10-100
Capacidade de eliminação de H <sub>2</sub> S	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	80-130
Capacidade de eliminação de outros compostos	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	20-100

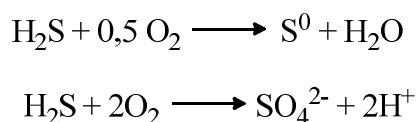
Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2003)

## 2.6 Microorganismos utilizados na biofiltração do H<sub>2</sub>S

Colônias microbianas são utilizadas no processo de biofiltração para realizar a degradação dos poluentes presentes e convertê-los em uma forma química mais aceitável. De acordo com Fischer (2010), o funcionamento de um biofiltro é altamente dependente do microrganismo presente, sendo que a seleção deste microrganismo deve ser baseada na composição da corrente gasosa a ser tratada. Logo, além de selecionar um material suporte adequado e estabelecer os parâmetros operacionais dos biofiltros, é também importante selecionar um microrganismo apropriado para otimizar a biodegradação do H<sub>2</sub>S (MA *et al.*, 2006a).

Segundo Abatzogolou e Boivin (2009), atualmente já é bem estabelecido que as espécies bacterianas mais indicadas para a purificação do biogás são as quimioautotróficas. Syed *et al.* (2006) afirma que diversas bactérias quimioautotróficas são adequadas para a biodegradação do H<sub>2</sub>S. Conforme o autor, estas bactérias crescem e produzem material celular novo usando carbono inorgânico (CO<sub>2</sub>) como fonte de carbono e obtém energia química a partir da oxidação de compostos inorgânicos tais como o H<sub>2</sub>S. Dentre as bactérias quimioautotróficas, podem-se citar as bactérias oxidantes de enxofre, que compreendem diversos gêneros, como *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus*, *Achromatium*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thioplaca*, *Thiomicrospira*, *Thiosphaera*, *Thermothrix*, entre outros (RATTANAPAN e OUNSANEHA, 2012). De acordo com Oyarzún *et al.* (2003), as bactérias do gênero *Thiobacillus* e *Acidithiobacillus* são as mais indicadas no tratamento de gases contendo H<sub>2</sub>S pois possuem um menor requerimento de nutrientes. Cada uma destas bactérias possui propriedades específicas como tamanho, formato, fonte de carbono e energia e mecanismo de oxidação de sulfeto (ROOSTA *et al.*, 2011).

A biodegradação do H<sub>2</sub>S por microrganismos quimioautotróficos ocorre em condições aeróbicas, com o O<sub>2</sub> como um receptor de elétrons ou em condições anaeróbicas, com receptores de elétrons alternativos (como o nitrato), dependendo do tipo de bactéria (SYED *et al.*, 2006). No caso de um sistema aeróbico de biofiltração para a remoção do H<sub>2</sub>S, as seguintes reações bioquímicas globais ocorrem (OYARZÚN *et al.*, 2003; RAMÍREZ-SÁENZ *et al.*, 2009; ROOSTA *et al.*, 2011):



Como pode ser constatado nas reações químicas apresentadas, a oxidação do sulfeto em baixas concentrações de oxigênio dissolvido no meio tem como produto principal o enxofre elementar, enquanto que em altas concentrações de oxigênio dissolvido o íon sulfato é o principal produto gerado (ROOSTA *et al.*, 2011).

Abatzogolou e Boivin (2009) afirmam que as principais características que as bactérias utilizadas na remoção do H<sub>2</sub>S devem possuir são: capacidade de transformar H<sub>2</sub>S em S<sup>0</sup>, ter baixo requerimento de nutrientes, apresentar facilidade na separação do S<sup>0</sup> da biomassa, gerar pouco acúmulo de biomassa e possuir uma alta robustez a flutuações (pH, temperatura, umidade, carga de poluente, O<sub>2</sub>).

Na tabela 6 são apresentadas as características gerais de alguns microrganismos utilizados na degradação do H<sub>2</sub>S e outros compostos que contém enxofre.



Tabela 6 – Características de alguns microrganismos empregados na degradação do H<sub>2</sub>S e outros compostos com enxofre

Características	Microrganismos						
	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	<i>Thiobacillus novellus</i>	<i>Thiobacillus thioparus</i>	<i>Thiobacillus denitrificans</i>	<i>Thermothrix azorensis</i>	<i>Thiothrix nivea</i>
Faixa de pH de crescimento	-	0,5 - 6,0	5,7 - 9,0	5,0 - 9,0	-	6,0 - 8,5	6,0 - 8,5
pH ótimo	1,3 - 4,5	2,0 - 3,5	7,0	7,5	6,8 - 7,4	7,0 - 7,5	-
Faixa de temperatura de crescimento (°C)	10 - 37	10 - 37	10 - 37	-	-	63 - 86	-
Temperatura ótima (°C)	30 - 35	28 - 30	30	28	28 - 32	76 - 78	15 - 30
Nível trófico	Quimiotrófico obrigatório	Quimiotrófico obrigatório	Quimiotrófico facultativo	Quimiotrófico obrigatório	Quimiotrófico obrigatório	Quimiotrófico obrigatório	Quimiotrófico facultativo
Exemplos de fontes de energia	Íons ferrosos e compostos reduzidos de enxofre	Sulfeto de hidrogênio, politionato, enxofre elementar	Sulfeto de hidrogênio, metilmercaptana, dimetil sulfeto, dimetil dissulfeto	Tiosulfato, sulfeto de hidrogênio	Tiosulfato, tetrionato, tiocianato, sulfeto de hidrogênio, enxofre elementar	Tiosulfato, tetrionato, sulfeto de hidrogênio, enxofre elementar	Compostos inorgânicos de enxofre, compostos orgânicos simples, açúcares
Requerimento de oxigênio	Anaeróbico facultativo	Estritamente aeróbico	Estritamente aeróbico	Estritamente aeróbico	Anaeróbico facultativo	Estritamente aeróbico	Estritamente aeróbico (microaerófilo)
Referência	Colorado School of Mines	Takano <i>et al.</i> (1997)	Cha <i>et al.</i> (1999); Kelly <i>et al.</i> (2000)	Vlasceanu <i>et al.</i> (1997)	Kelly e Wood (2000)	Odintsova <i>et al.</i> (1996)	Howarth <i>et al.</i> (1999), Prescott <i>et al.</i> (2003)

Fonte: Adaptado de Syed *et al.* (2006).

## 2.7 Materiais suporte para biofiltração

O leito do biofiltro, material suporte ou ainda conhecido como recheio, é considerado o “coração” do processo de biofiltração, pois fornece o suporte para o crescimento microbiano (DUMONT *et al.*, 2008; GAUDIN *et al.*, 2008). Barona *et al.* (2005) definem o material suporte como a fase sólida em que ocorre a adesão dos microrganismos, resultando no desenvolvimento de um biofilme, que cresce conforme o poluente é degradado. Segundo Elias *et al.* (2002), os materiais suporte dos biofiltros ainda podem suprir o sistema com nutrientes e, frequentemente, possuir sua própria população microbiana.

A seleção de um material suporte é uma etapa importante para a operação bem sucedida de um biofiltro (JIANG *et al.*, 2009a), sendo que o desempenho de sistemas de biofiltração são altamente dependentes da natureza do material suporte (BARONA *et al.*, 2004). Uma variedade de tipos de suporte tem sido empregada na biofiltração, como materiais orgânicos, inertes ou uma mistura de ambos (BARONA *et al.*, 2004).

Mudliar *et al.* (2010), Dumont *et al.* (2008) e Elias *et al.* (2002), afirmam que um material suporte ideal deve possuir as seguintes características: (a) elevada área superficial para o desenvolvimento do biofilme, (b) alta porosidade para facilitar a distribuição homogênea dos gases; boa capacidade de retenção de umidade para evitar o ressecamento do leito, (c) presença e disponibilidade de nutrientes intrínsecos, (d) alta capacidade tamponante para evitar flutuações no pH, (e) baixo custo e (f) mecanicamente resistente, quimicamente inerte e estável.

Diversos materiais têm sido utilizados como suporte para biofiltros, com destaque para dejetos suínos e maravalha (ELIAS *et al.*, 2002), turfa (OYARZÚN *et al.*, 2003), composto (MORGAN-SAGASTUME e NOYOLA, 2006), carvão ativado (MA *et al.*, 2006a; Duan *et al.*, 2006; RATTANAPAN *et al.*, 2010), cavacos de madeira (KIM *et al.*, 2002), casca de madeira (VAN LANGENHOVE *et al.*, 1986), lava-porosa (CHO *et al.*, 2000), cerâmica porosa, cristobalita calcinada, obsidiana calcinada, solo calcinado e granulado (HIRAI *et al.*, 2001), misturas de resíduos agrícolas, como bagaço de cana, casca de arroz, serragem, fibra de coco (RAO *et al.*, 2006), esponja vegetal (ARAÚJO, 2013; ALVES, 2005) e espuma de poliuretano (ROCHA, 2007).

Os materiais suporte orgânicos possuem tanto a presença de nutrientes intrínsecos como uma elevada capacidade de retenção de umidade. Além do mais, estes materiais podem atuar como uma fonte de energia secundária no caso de biofiltros operados com alimentação

de gás descontínua (FISCHER, 2010). No entanto, segundo Dumont *et al.* (2008), os materiais suporte orgânicos usados na biofiltração podem levar a colmatção do leito e necessitam ser substituídos após um período de 3 a 5 anos. Já os materiais inorgânicos apresentam melhores propriedades hidrodinâmicas e mecânicas, mas possuem um custo elevado e não fornecem nutrientes a biomassa.

De acordo com Pantoja *et al.* (2010) e Gaudin *et al.* (2008), têm havido uma tendência crescente para o uso de resíduos agroindustriais como materiais suporte, pois além de serem matérias-primas de baixo custo, a possibilidade de empregar um resíduo no leito de biofiltros é particularmente atraente do ponto de vista ambiental.

### 2.7.1 Cavacos de madeira como material suporte

A madeira, particularmente, se apresenta como um material suporte promissor para a biofiltração, pois é um recurso disponível e de baixo custo. Além disso, as práticas atuais de manejo florestal produzem grandes quantidades de madeira de baixa qualidade que poderia ser empregada na construção de biofiltros (BOVING e NEARY, 2007).

Wander (2001), baseado em trabalhos desenvolvidos pelo extinto Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal e a Universidade Federal do Paraná (1982), classificou os resíduos de madeira em três tipos distintos:

- a) serragem – resíduo originado na operação de serras, em todo tipo de indústria madeireira, com exceção das laminadoras, podendo ser seca ou úmida;
- b) cepilho ou maravalha – resíduo gerado pelas plainas nas instalações de serraria/beneficiamento e beneficiadoras (indústrias que adquirem a madeira já transformada e a processam em componentes para móveis, esquadrias, pisos, forros, etc.) disponível exclusivamente no estado seco;
- c) lenha – resíduo de maiores dimensões, gerado em todos os tipos de indústria madeireira, composto por costaneiras, aparas, refilos, casca e outros, que podem ser transformados em cavacos de madeira.

Dentro deste contexto, Maker (2004) observa que os cavacos de madeira gerados em serralherias são um tipo comum de biomassa utilizada em sistemas de aquecimento, pois apresentam tamanho uniforme, evitando problemas operacionais com o maquinário. Os cavacos de madeira também são destinados à indústria de papel e celulose.

A maior parte dos estudos têm empregado cavacos de madeira misturados com composto como material suporte de biofiltros. O composto fornece uma fonte de microrganismos e nutrientes enquanto os cavacos de madeira melhoram a porosidade do leito e reduzem as quedas de pressão (NICOLAI e JANNI, 2001). Porém Chen *et al.* (2009) ressaltam que o uso de composto em biofiltros pode trazer sérios problemas operacionais como a rápida degradação do leito, a compactação do leito e uma resistência excessiva ao fluxo gasoso.

Biofiltros com leito apenas de cavacos de madeira podem apresentar uma menor perda de carga quando comparados a biofiltros recheados com outros tipos de material. No entanto, pouco se sabe sobre o desempenho destes biofiltros na remoção de poluentes do biogás (Chen *et al.*, 2008).

Ma *et al.* (2006b) estudou a remoção de H<sub>2</sub>S por biofiltração utilizando *Thiobacillus denitrificans* imobilizado em 4 tipos de material suporte separadamente: cavacos de madeira, carvão ativado, musgo de turfa e cerâmica. Os autores constataram que o biofiltro que apresentou a maior eficiência foi aquele recheado com carvão ativado (98% na remoção de H<sub>2</sub>S), seguido pelo biofiltro com leito de cavacos de madeira (90% na remoção de H<sub>2</sub>S).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle Ambiental vinculado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria, na cidade de Santa Maria, Rio Grande do Sul. O período de realização do estudo foi de setembro a novembro de 2013.

A seguir é apresentada uma descrição da instalação experimental de biofiltração e do processo de inoculação dos microrganismos. Além disso, são descritas as condições operacionais do biofiltro utilizado, assim como a metodologia das análises realizadas.

#### 3.1 Sistema de biofiltração

A configuração do sistema de biofiltração foi baseada no trabalho elaborado por Araújo (2013). O experimento foi projetado, construído e testado em escala de bancada, consistindo, basicamente, por uma coluna de acrílico preenchida com material suporte. As dimensões da coluna de biofiltração, dispostas na tabela 7, foram selecionadas a fim de garantir um tempo de residência do biogás no sistema adequado para a remoção do poluente ( $H_2S$ ).

Tabela 7 – Dimensões da coluna de biofiltração

Dimensões	Valores
Altura total (cm)	100,00
Altura útil/leito (cm)	50,00
Diâmetro (cm)	6,35
Área superficial (cm <sup>2</sup> )	31,70
Volume total (cm <sup>3</sup> )	3166,92
Volume útil (cm <sup>3</sup> )	1583,46

Na figura 5 é apresentado o fluxograma geral do processo de biofiltração desenvolvido neste trabalho para a purificação do biogás sintético.

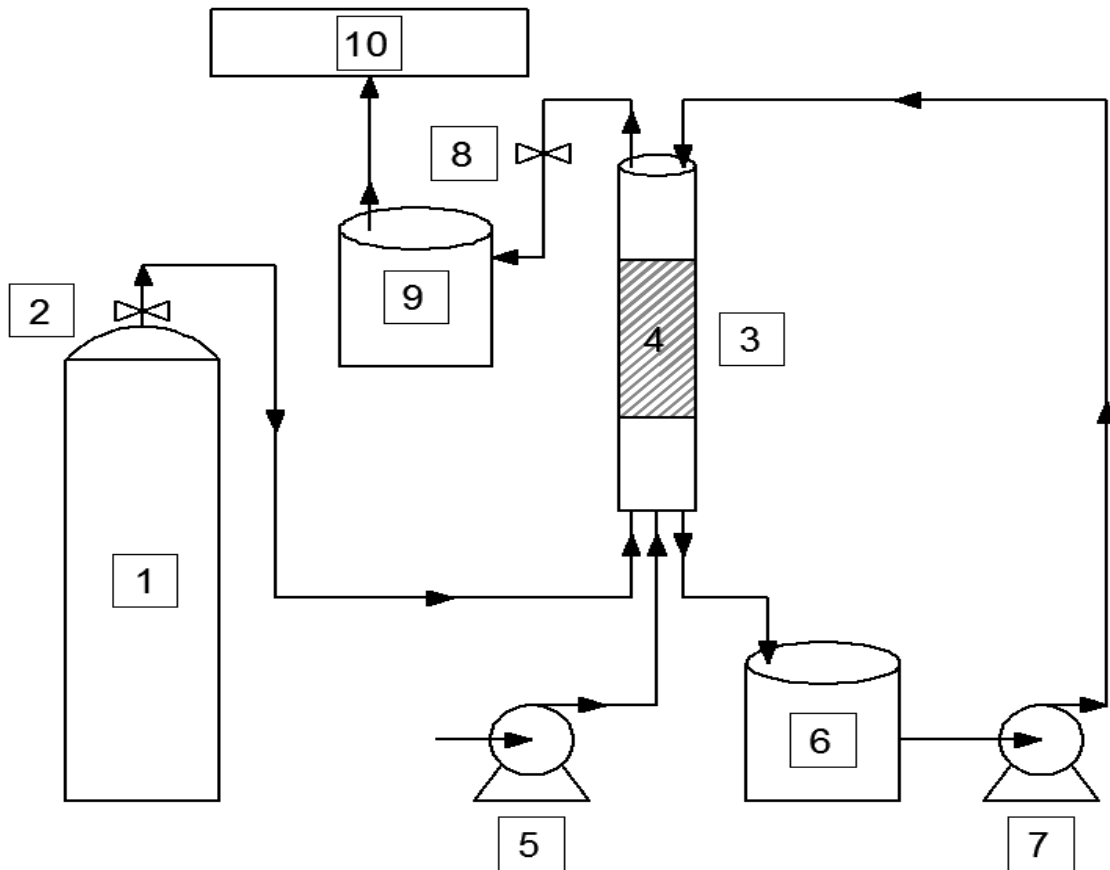


Figura 5 – Fluxograma geral do processo de biofiltração

(1) Cilindro com biogás sintético; (2) Válvula reguladora de vazão; (3) Coluna de biofiltração ou biofiltro; (4) Leito filtrante; (5) Bomba de ar; (6) Frasco com solução nutritiva; (7) Bomba peristáltica; (8) Válvula de três vias; (9) Frasco com solução de NaOH; (10) Capela de exaustão de gases.

O biogás sintético fornecido ao sistema foi proveniente de um cilindro de gás (2) com composição de 60% v ( $6,0 \times 10^5$  ppmv) de  $\text{CH}_4$ , 39% v ( $3,9 \times 10^5$  ppmv) de  $\text{CO}_2$  e 1% v ( $1,0 \times 10^4$  ppmv) de  $\text{H}_2\text{S}$ , numa vazão de  $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  através de uma válvula reguladora de vazão (2) adquiridos da empresa *White Martins*®, apresentada na figura 6-A. O fluxo de biogás sintético entrava pela parte inferior da coluna de biofiltração (3), sendo conduzido por meio de mangueiras de silicone. A composição de entrada do biogás foi mantida constante durante todo o experimento, com uma alta concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ . Isto foi feito com o objetivo de se estudar a eficiência do sistema na purificação de um biogás sintético com condições similares ao produzido em biodigestores, que por sua vez, produzem biogás com alto teor de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Paralelamente à corrente de biogás sintético, entrava pela parte inferior da coluna de biofiltração um fluxo de ar, fornecido por meio de uma bomba de ar (5). A solução nutriente (6) era alimentada pelo topo da coluna de biofiltração, em contracorrente com o fluxo de gás e em constante recirculação, com o uso de uma bomba peristáltica (7). O fluxo de biogás sintético, após percorrer todo o leito da coluna, saía pela sua parte superior, passando por uma válvula de três vias (8) e seguindo para um frasco contendo solução absorvente de NaOH (9) e, em seguida, para a capela de exaustão de gases (10).

Na parte inferior e superior do leito foram instaladas placas acrílicas perfuradas (Figura 6-B) para promover uma melhor distribuição do gás e dos nutrientes, além de sustentar o recheio do biofiltro. Na figura 7 é apresentada a visão geral do sistema de biofiltração estudado.



Figura 6 – (A) Válvula reguladora de vazão (White Martins®); (B) Placa acrílica perfurada



Figura 7 – Visão geral do sistema de biofiltração



Uma maior descrição sobre a função de cada uma das partes integrantes deste sistema encontra-se na tabela 8.

Tabela 8 – Funções dos componentes integrantes do processo de biofiltração

<b>Legenda*</b>	<b>Componente</b>	<b>Função</b>
1	Cilindro com biogás sintético	Alimentar o sistema com o biogás sintético a ser estudado
2	Válvula reguladora de vazão	Controlar a vazão de biogás sintético que é fornecida ao sistema
3	Coluna de biofiltração ou biofiltro	Suporte básico para o leito e demais componentes do sistema.
4	Leito filtrante	Suporte para os microrganismos destinados a biodegradação do H <sub>2</sub> S
5	Bomba de ar	Fornecer o oxigênio necessário para os processos biológicos de remoção de H <sub>2</sub> S e para o crescimento microbiano
6	Frasco com solução nutriente	Fornecer nutrientes indispensáveis para o crescimento microbiano
7	Bomba peristáltica	Manter a solução nutriente em constante recirculação para o biofiltro
8	Válvula de três vias	Permitir a coleta de amostras de biogás para a realização das análises de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub>
9	Frasco com solução de NaOH	Reter o H <sub>2</sub> S contido no biogás efluente ao biofiltro para posterior análise.
10	Capela de exaustão de gases	Garantir a eliminação de gases residuais para o exterior do laboratório

\* Legenda conforme a figura 5 do presente trabalho.

### 3.2 Operação do sistema de biofiltração

Os parâmetros operacionais do biofiltro são apresentados na tabela 9. Cabe ressaltar que se selecionou um valor de tempo de residência de leito vazio (289 segundos) superior ao recomendado pela literatura, pois o biogás a ser tratado continha uma quantidade muito elevada de poluente. Conforme Metcalf e Eddy (2003), o tempo de residência de leito vazio deve ser suficiente para a remoção da carga de poluente aplicada.

As equações utilizadas para o cálculo dos parâmetros operacionais foram apresentadas na tabela 4 do item 2.5 da revisão bibliográfica deste trabalho.

Tabela 9 – Parâmetros operacionais do biofiltro

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Vazão de biogás sintético ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	0,018
Vazão de ar ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	0,0017
Vazão total de gás ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	0,0197
Concentração de $\text{H}_2\text{S}$ na entrada ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} / \text{ppmv}$ )	13,96 / 10.000
Tempo de residência de leito vazio (s)	289
Taxa de carregamento superficial ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	86,84
Taxa de carregamento volumétrico ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	12,45
Taxa de carregamento mássico volumétrico ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	173,68
Vazão de recirculação da solução nutriente ( $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ )	6
Velocidade superficial ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	0,17

Inicialmente, operou-se o biofiltro sem a passagem de gás por 18 dias, que corresponde ao tempo de aclimação dos microrganismos ao sistema. Durante este período, apenas ar e nutrientes eram fornecidos. Após a etapa de aclimação dos microrganismos, iniciou-se a passagem de biogás sintético pelo biofiltro e procedeu-se para a etapa de operação contínua do sistema de biofiltração, tendo duração de 37 dias. A temperatura do laboratório onde se realizou o experimento foi mantida em torno de 25 °C ao longo de todo o

período de operação. Mais detalhes sobre as etapas de aclimação e operação contínua do biofiltro encontram-se nos itens 4.6 e 4.7, respectivamente.

### 3.3 Inóculo e Meio de Cultura

O inóculo utilizado no experimento foi composto do microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM 14887 / ATCC 19377) adquirido através do *Leibniz-Institut DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH/Alemanha)*. A cepa de microrganismo foi recebida em forma de cultura ativa em uma ampola de 5 mL. O meio nutricional de cultivo utilizado para suprir as necessidades de crescimento dos microrganismos foi o meio número 71 do DSMZ, especificado na tabela 10.

Tabela 10 – Composição do meio nutricional DSM 71

Reagentes	Quantidade
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	3,00 g
$\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	0,50 g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,00 g
$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	0,25 g
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	5,00 g
Água Destilada	1000,00 ml

O procedimento de preparo do meio nutricional e cultivo dos microrganismos foram realizados no Laboratório de Microbiologia e Parasitologia da Universidade Federal de Santa Maria, de acordo com a seguinte metodologia.

Primeiramente, preparou-se o meio nutricional (disposto na tabela 10) sem o tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ ), ajustando-se o pH para a faixa de 4,4 - 4,7. Em seguida, autoclavou-se o meio a uma temperatura de 121 °C durante 15 minutos para garantir a sua esterilização. O tiosulfato foi esterilizado separadamente por filtração e então adicionado ao meio já autoclavado, pois na temperatura de 121 °C ocorre a sua fusão e agregamento, tornando-o inutilizável para os microrganismos.

Para o cultivo do microrganismo, abriu-se cuidadosamente a ampola contendo a cultura ativa de *Acidithiobacillus thiooxidans* e adicionou-se na mesma aproximadamente 0,5 mL do meio nutricional fresco. Transferiu-se esta suspensão celular com o uso de uma pipeta estéril para um tubo *Eppendorf* contendo 5 mL do meio nutricional. Realizou-se a diluição de 1:100 do conteúdo do tubo e deixou-se o mesmo incubado em posição inclinada a 25 °C durante 7 dias, quando o crescimento já era evidente. Seguindo esta metodologia, preparou-se 1500 mL de meio nutriente, acondicionado em frascos *Duran* conforme é mostrado na figura 8.



Figura 8 – Frascos contendo o microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans* inoculado em meio de cultura DSM71

### 3.4 Preparo do material suporte e empacotamento do recheio

Neste experimento foram utilizados cavacos de madeira como leito do biofiltro e material suporte para os microrganismos. Este material foi selecionado por apresentar características adequadas como suporte na biofiltração, como a alta porosidade, resistência mecânica, capacidade de retenção de umidade, baixa perda de carga. Os cavacos de madeira ainda apresentam um baixo custo e muitas vezes são descartados como resíduo agroindustrial. Além disso, observou-se através da revisão da literatura, que pouco se sabe sobre o desempenho de biofiltros com leito de cavacos de madeira na remoção de poluentes do biogás.

Os cavacos de madeira utilizados no presente trabalho foram fornecidos pela empresa Celulose Riograndense situada no município de Guaíba no estado do Rio Grande do Sul. As amostras de cavacos utilizadas foram de madeira de Eucalipto e possuíam tamanho médio de 2 cm de comprimento, 1 cm de largura e 0,2 cm de altura. Na figura 9 é apresentada uma parte da amostra de cavacos de madeira utilizada como material suporte no biofiltro.



Figura 9 – Amostras de cavacos de madeira utilizadas como material suporte do biofiltro

Para preparar os cavacos de madeira como material suporte ao biofiltro seguiu-se o procedimento proposto por Pantoja (2008), Tacla (2004) e Araújo (2013). Primeiramente, juntaram-se os cavacos em um recipiente e realizou-se a lavagem com água corrente. Posteriormente, foi feita a lavagem com água quente a 80 °C, deixando os cavacos em repouso por 2 horas submersos na água. Após este período, foi feita a última lavagem, desta vez com água deionizada. Os cavacos umedecidos foram dispostos em uma bandeja e levados para secagem ao ar livre por 12 horas.

Os cavacos secos foram então esterilizados em autoclave vertical (*Prismatec*®) na temperatura de 121 °C e pressão de 1 kgf.cm<sup>-2</sup> durante 30 minutos. Julgou-se necessário realizar esta esterilização do material suporte a fim de evitar que qualquer contaminação atingisse a cultura pura de microrganismos responsáveis pela remoção biológica do H<sub>2</sub>S.

Procedeu-se então para a etapa de fixação dos microrganismos no material suporte. Para isto, depositaram-se os cavacos esterilizados em uma bandeja previamente esterilizada com luz UV em uma capela de fluxo laminar (Figura 10-A). Desligou-se a luz UV da capela e deixou-se ligado apenas o fluxo laminar para então realizar-se, dentro da capela, a mistura do

meio nutricional contendo microrganismos com os cavacos de madeira. Cobriu-se a bandeja com papel alumínio (perfurado com pequenos orifícios para permitir a passagem de ar, pois o microrganismo é aeróbico) e deixou-se a bandeja contendo material suporte inoculado com microrganismos em repouso (Figura 10-B) por um total de 90 horas a uma temperatura de 25 °C.



(A)



(B)

Figura 10 – (A) Capela de fluxo laminar onde foi realizada a inoculação dos cavacos de madeira; (B) Bandeja contendo o material suporte inoculado

Após o período de repouso, inseriu-se, aleatoriamente, o material suporte inoculado com microrganismos no interior da coluna de biofiltração (Figura 11). Com o auxílio de um bastão de vidro, acomodou-se cuidadosamente o material no biofiltro, até que a altura do leito fosse de 50 cm.



Figura 11 – Material suporte inoculado com microrganismos, usado no leito da coluna de biofiltração

### 3.5 Aclimação dos microrganismos

Posteriormente aos procedimentos de inoculação do material suporte com a bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans* e a inserção deste material no biofiltro, seguiu-se para a etapa de aclimação dos microrganismos. A aclimação foi realizada com o objetivo de condicionar as bactérias aos valores de pH e temperatura do leito filtrante, além de habituá-las a elevadas concentrações de substrato, neste caso o  $H_2S$  presente no biogás na fase de operação contínua do biofiltro.

O procedimento usado na aclimação consistiu no fornecimento apenas de ar e meio nutricional contendo microrganismos, sem a passagem do biogás sintético. O meio nutricional fornecido na etapa de aclimação continha excesso de tiosulfato, que é o substrato que na etapa de operação contínua foi substituído pelo  $H_2S$ . Para isto, foram adicionadas 10 g de tiosulfato de sódio a 1000 mL de meio nutricional. Durante 18 dias manteve-se o

fornecimento de ar e a recirculação constante do meio nutricional com microrganismos. A cada 2 dias, renovava-se 250 mL de meio nutricional para garantir o suprimento de nutrientes e a eliminação de subprodutos tóxicos. Ao longo do período de aclimação foram realizadas análises diárias de pH e temperatura do biofiltro.

### 3.6 Operação contínua do biofiltro

Após o término do período de aclimação dos microrganismos, iniciou-se a operação contínua do sistema de biofiltração, com a passagem do fluxo de biogás sintético para a coluna de biofiltração. Continuou-se fornecendo ar e meio nutricional continuamente durante esta etapa, no entanto, interrompeu-se a adição de tiosulfato ao meio nutricional para que o único substrato das bactérias fosse o H<sub>2</sub>S presente no biogás. Além disso, o meio nutricional adicionado durante a etapa contínua não continha mais microrganismos e era renovado a cada 2 dias.

A operação contínua do biofiltro ocorreu durante 37 dias, ao longo dos quais foram realizadas análises diárias de pH, temperatura, concentração de H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> na saída do sistema, além da contagem microbiana no início, meio e fim do período experimental.

### 3.7 Contagem dos microrganismos

No decorrer do experimento, a fim de verificar se os microrganismos estavam presentes no sistema de biofiltração foi realizada a contagem dos microrganismos. A contagem dos microrganismos foi feita no Laboratório de Microbiologia e Parasitologia da Universidade Federal de Santa Maria.

Para a contagem, retirou-se uma amostra de 2 mL do meio nutricional que era mantido em recirculação no biofiltro. Esta amostra foi coletada com uma micropipeta e um frasco *Eppendorf* previamente esterilizados em autoclave (121 °C, 1 kgf.cm<sup>-2</sup>, durante 20 minutos). A contagem dos microrganismos presentes na amostra foi então realizada pela técnica *spread plate* (espalhamento em superfície), que consiste no espalhamento de 0,1 mL de uma diluição da amostra em uma placa *Petri* contendo Agar específico para o gênero *Acidithiobacillus*,



com posterior incubação a 25 °C por 72 horas. Após o período de incubação foi realizada a contagem das colônias formadas nas placas e o resultado expresso em Unidades Formadoras de Colônia (UFC.mL<sup>-1</sup>). Cabe ressaltar que esta técnica mede o número de células viáveis presentes na amostra, permitindo assim verificar se o microrganismo empregado no processo de biofiltração está se desenvolvendo.

Foram realizadas contagens de microrganismos nos dias 1, 13 e 30, do período de operação contínua do biofiltro.

### 3.8 Métodos Analíticos

#### 3.8.1 Análise de H<sub>2</sub>S

Para a determinação da concentração de H<sub>2</sub>S presente no biogás efluente ao sistema de biofiltração foi utilizado o método voltamétrico para análise de sulfeto, conforme Dias *et al.* (2010), Carvalho e Schwedt (2001) e Araújo (2013), com alterações para coleta do sulfeto da fase gasosa propostas por Pantoja *et al.* (2010) e Rocha (2007). As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas (LACHEM) da Universidade Federal de Santa Maria de acordo com a seguinte metodologia.

Primeiramente realizava-se a coleta do sulfeto da fase gasosa, borbulhando o fluxo de biogás sintético efluente em 1 litro de solução de NaOH 1M, por 5 horas. Após este período, coletava-se uma alíquota de 1mL que era levada para o laboratório de análises químicas para a determinação em triplicata da concentração de sulfeto presente. O sistema de coleta de sulfeto em fase gasosa é apresentado na figura 12 e consistiu em um *trap* confeccionado em vidro acoplado a um frasco *Duran* que continha a solução de NaOH.

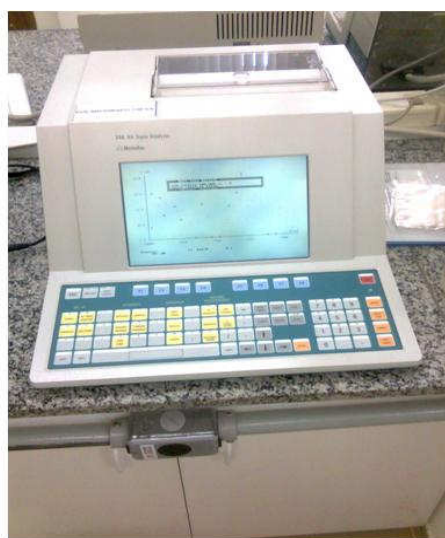


Figura 12 – Sistema de captura do H<sub>2</sub>S da fase gasosa

Para a determinação voltamétrica do sulfeto contido nas amostras, foi utilizado equipamento da marca *Metrohm*, com potenciostato 694 VA Stand, acoplado a uma interface 746 VA Trace Analyzer, apresentados na figura 13.



(A)



(B)

Figura 13 – Equipamentos utilizados para a análise voltamétrica de sulfeto.

(A) Potenciostato 694 VA Stand e (B) 746 VA Trace Analyzer.

O princípio do método consiste em um sistema potenciostático, funcionando em configuração de três eletrodos. Um eletrodo de mercúrio operando em modo SMDE (*Static Mercury Drop Electrode*) atuava como eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência era

composto de Ag/AgCl, KCl 3M e um fio de platina foi usado com eletrodo auxiliar. Aplicou-se então uma diferença de potencial, na forma de varredura, entre o eletrodo de trabalho e o de referência, que era registrada pelo processador do equipamento e fornecia então um voltamograma (corrente/potencial). O eletrodo auxiliar, além de minimizar distúrbios, atuava no equilíbrio de cargas na célula voltamétrica.

Nas análises de sulfeto realizadas, adicionava-se à célula de determinação voltamétrica 10 mL de eletrólito (NaOH 0,1 M) que era desaerado com borbulhamento de nitrogênio ultrapuro (99,999%) durante 5 minutos. Após a desaeração, adicionava-se a célula 10 µL da amostra e realizava-se a leitura. Em seguida, adicionava-se padrão de sulfeto (100 µL, n=3) e pela diferença nos voltamogramas entre o padrão e amostra, eram obtidos os valores da concentração de sulfeto na amostra em mg.L<sup>-1</sup>. A velocidade de varredura e a amplitude de pulso usados nas análises foi de 20 mV.s<sup>-1</sup> e -50mV, respectivamente.

No entanto, as concentrações de sulfeto obtidas pela voltametria não levavam em consideração fatores como a vazão da corrente gasosa e o tempo de absorção do gás até a coleta. Assim, primeiramente deve-se corrigir a concentração lida na voltametria considerando estes fatores, por meio da equação 1, fornecida por Pantoja (2008):

$$C_R = \frac{C_e \times V}{Q \times t} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

$C_R$  = Concentração real em mg.L<sup>-1</sup>, corrigida, considerando o volume total da solução em que o gás era borbulhado, a vazão da corrente gasosa e o tempo de absorção do gás até a coleta;

$C_e$  = Concentração lida na voltametria (mg.L<sup>-1</sup>);

$V$  = Volume total da solução de NaOH em que o gás era borbulhado (L);

$Q$  = Vazão da corrente gasosa (L.h<sup>-1</sup>);

$t$  = tempo de absorção do gás até a coleta (h).

Por fim, converteu-se a unidade da concentração real ( $C_R$ ) de mg.L<sup>-1</sup> para ppmv, utilizando-se a equação 2:

$$C = \frac{C_R \times V_{\text{CNTP}}}{M_{\text{H}_2\text{S}}} \times 10^6 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

C = Concentração real de H<sub>2</sub>S convertida para partes por milhão (ppmv);

C<sub>R</sub> = Concentração real de H<sub>2</sub>S em mg.L<sup>-1</sup>. Deve ser expressa em µg.m<sup>-3</sup> para permitir a conversão em ppmv, por isso multiplica-se por 10<sup>6</sup>;

V<sub>CNTP</sub> = Volume molar do gás corrigido para 1 atm e 25 °C (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>);

M<sub>H<sub>2</sub>S</sub> = Massa molar do H<sub>2</sub>S (g.mol<sup>-1</sup>).

### 3.8.2 Análise de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>

As análises da concentração de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> contidos no biogás efluente ao sistema de biofiltração foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Gasosa do LABCEN (Laboratório de Pesquisa em Biotransformações de C e N), pertencente ao Departamento de Solos do Centro de Ciências Rurais da UFSM. As análises foram efetuadas em triplicata com uma frequência de aproximadamente 5 vezes semanais.

As amostras de gás foram coletadas na saída do biofiltro, com seringas de polipropileno de 20 mL equipadas com válvulas de três vias. Para a coleta, introduziam-se as seringas em outra válvula de três vias acoplada nas mangueiras de silicone que saíam pelo topo do biofiltro (correspondendo à saída do sistema), imediatamente anterior ao sistema de coleta de H<sub>2</sub>S. Na figura 14 é apresentado o sistema de coleta de biogás sintético para análise de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Após a coleta, as amostras eram conservadas a baixa temperatura em uma caixa de isopor, para depois serem transportadas para o Laboratório de Cromatografia Gasosa.



Figura 14 – Sistema de coleta de amostras de biogás sintético para análises de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$

A quantificação das concentrações dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  nas amostras foram realizadas por cromatografia gasosa, injetando as amostras contidas nas seringas (cada seringa fornecia toda a amostra para a análise em triplicata) em um cromatógrafo gasoso GC - *Shimadzu* 14-A equipado com Detector de Ionização de Chama (FID) e detector de captura de elétrons (ECD). Para as análises foram empregadas as seguintes condições cromatográficas: FID a temperatura de 320 °C, coluna *Porapak-Q* operando a temperatura de 300°C, gás de arraste  $\text{N}_2$  e injeção automática de um volume de amostra de 1 mL. A curva padrão do cromatógrafo foi determinada utilizando-se duas soluções gasosas padrões contendo  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  fornecidos pela *White Martins*®.

### 3.8.3 Análise de pH e temperatura

O pH e a temperatura do sistema de biofiltração, tanto na fase de aclimação como de operação contínua, foram monitorados diariamente. O pH foi medido através do método potenciométrico com o uso de um peagômetro digital PH-710 da fabricante *Instrutherm*. Para as medições de pH, coletava-se uma amostra de 50 mL do meio nutricional que era mantido em recirculação no biofiltro e em seguida inseria-se o eletrodo do peagômetro na amostra para a leitura do resultado.

Também foi realizada a medição do pH do material suporte, a fim de se estabelecer um valor inicial de referência, seguindo-se a metodologia proposta por Barona *et al.* (2004). De acordo com esta metodologia, deve-se medir o pH do material suporte orgânico em uma proporção de massa de material / volume de água de 1:9. Logo, coletou-se uma amostra de 1 g de cavacos de madeira em um frasco e adicionou-se 9 mL de água deionizada ao mesmo, para então proceder para a medição do pH. Mediu-se o pH do material suporte antes e depois do processo de inoculação dos microrganismos.

A temperatura foi monitorada por meio de um termômetro digital inserido na lateral da coluna de biofiltração e fixada no centro do leito do biofiltro.

### 3.9 Determinação da porosidade do leito

Uma das principais características que os leitos utilizados em sistemas de biofiltração devem apresentar é um alto valor de porosidade. Logo, a porosidade do leito de cavacos de madeira fixado na coluna de biofiltração utilizada neste estudo foi calculada a partir de metodologia proposta por Pantoja (2008).

A metodologia consiste em utilizar os valores de massa seca e úmida de cavacos de madeira inseridos no biofiltro para determinar o volume de vazios do leito, utilizando-se a equação 3. Cabe ressaltar que a massa seca e úmida dos cavacos de madeira foram medidas com o uso de balança digital, sendo que a massa seca foi medida antes do processo de inoculação de microrganismos e a massa úmida após este processo.

$$\rho = \frac{(m_t - m_e)}{V_v} \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo que:

$\rho$  é a massa específica da água a 25°C (0,997 g.cm<sup>-3</sup>);

$m_t$  é a massa total do leito (suporte + água, g);

$m_e$  é a massa do suporte seco (g);

$V_v$  é o volume de água no leito, equivalente ao volume de vazios do leito (cm<sup>3</sup>).

Após o cálculo do volume de vazios, pode-se então calcular a porosidade do leito por meio da equação 4:

$$\alpha = \frac{V_v}{V_t} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

$\alpha$  é a porosidade do leito;

$V_t$  é o volume total do leito ( $\text{cm}^3$ ).

### **3.10 Cálculo dos parâmetros operacionais do processo**

Para o cálculo dos parâmetros operacionais do processo de biofiltração, utilizaram-se as equações indicadas por Metcalf e Eddy (2003), apresentadas previamente na tabela 4 da seção de revisão bibliográfica deste trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Porosidade do leito

A porosidade do material suporte usado no leito do biofiltro é um fator importante na remoção biológica de poluentes gasosos. O material suporte deve possuir um volume suficiente de espaços vazios para permitir a fixação microbiana e a adsorção dos poluentes. Além disso, uma alta porosidade de leito permite ao sistema de biofiltração tratar uma vazão maior de gás poluente.

Na tabela 11 são apresentados os resultados obtidos na determinação da porosidade do material suporte e do leito do biofiltro que foi utilizado para a remoção biológica do H<sub>2</sub>S.

Tabela 11 – Porosidade do material suporte (cavacos de madeira)

Parâmetros	Cavacos de madeira
Massa total de material suporte seco (g)	294,00
Massa total de material suporte úmido (g)	727,20
Massa específica da água a 25 °C (g.cm <sup>-3</sup> )	0,997
Densidade do material suporte (g.cm <sup>-3</sup> )*	0,432
Volume total do leito (cm <sup>3</sup> )	1583,46
Volume do leito seco (cm <sup>3</sup> )	680,56
Volume de vazios (cm <sup>3</sup> )	434,50
Porosidade	0,27

\* O valor de densidade dos cavacos de madeira foi de 0,432 g.cm<sup>-3</sup> (BELINI *et al.*, 2008).

Conforme se pode observar, a porosidade dos cavacos de madeira foi de 0,27, valor relativamente baixo, levando-se em consideração o fato de que autores como Deviny *et al.* (1999) e Fischer (2010) recomendarem uma porosidade dos materiais suporte na faixa de 0,4-0,8 para reduzir a perda de carga e manter o fluxo contínuo. Ma *et al.* (2006b) em seu



experimento com biofiltração, calculou a porosidade de cavacos de madeira, obtendo um valor de 0,55, muito diferente do encontrado neste trabalho. No entanto, os autores não informam qual o tipo de madeira e nem qual metodologia foi usada para as medições de porosidade, o que pode ter levado a esta diferença entre os valores. Chen *et al.* (2009) testaram 2 biofiltros na remoção de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>, um deles com leito de cavacos de madeira do tipo cedro (*softwood*) e o outro com cavacos de madeira do tipo folhosa (*hardwood*). Os autores encontraram um valor de porosidade de 0,67 para a madeira de cedro e 0,56 para a *hardwood*, mas utilizando metodologia diferente da empregada no presente trabalho.

O valor da porosidade dos cavacos de madeira também se apresentou inferior ao de outros tipos de materiais, como por exemplo, casca de amendoim (0,74), casca de arroz (0,84), fibra de coco (0,57), palha de milho (0,71) e bagaço de cana (0,76), obtidos por Ramírez-López *et al.* (2003). Outros materiais suportes apresentados na literatura com valores de porosidade similares aos encontrados neste estudo são: cascalho com 0,43 (FISCHER, 2010), esferas de cerâmica porosa com 0,38 (KIM e DESHUSSES, 2008) e esponja natural com 0,12 (ARAÚJO, 2013).

Acredita-se que os valores encontrados para porosidade foram baixos porque os cavacos de madeira de eucalipto são um material compacto, com número reduzido de espaços vazios, mas que fornece resistência mecânica e durabilidade ao leito do biofiltro.

#### **4.2 Período de aclimação dos microrganismos**

O período de aclimação dos microrganismos às condições do biofiltro teve duração de 18 dias, sendo que não se forneceu biogás sintético ao sistema neste período. Durante toda a etapa de aclimação monitorou-se o pH e a temperatura do biofiltro, considerados fatores críticos para o crescimento microbiano no material suporte. Os resultados obtidos encontram-se na figura 15.

Como pode ser observada na figura, a temperatura do sistema de biofiltração na fase de acimatação permaneceu dentro da faixa ótima indicada para o crescimento do microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans* (25 - 30 °C). Verificou-se que a temperatura no interior do biofiltro se comportou de forma similar a temperatura ambiente, uma vez que o experimento foi conduzido em local com temperatura ambiente controlada (aproximadamente 25 °C). Logo, constatou-se que foi possível manter a temperatura adequada no biofiltro

durante todo o período de aclimação apenas através do controle da temperatura ambiente, dispensando a instalação de qualquer tipo de controlador de temperatura no interior do leito filtrante.

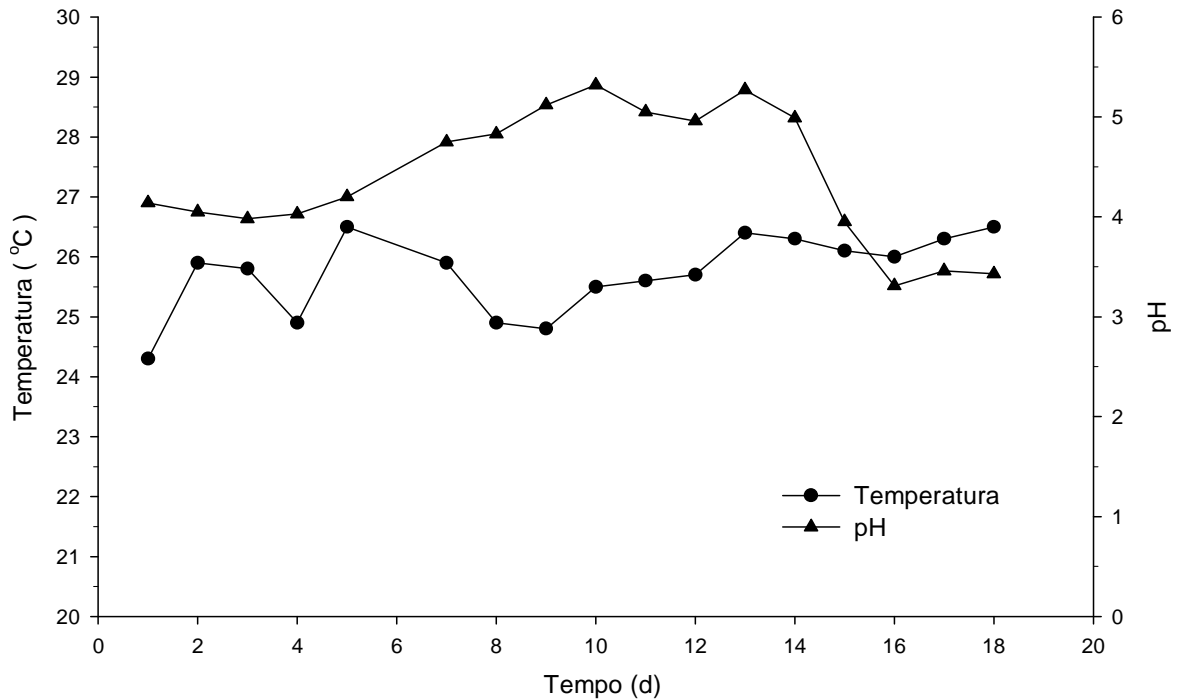


Figura 15 – Variação da temperatura e do pH ao longo do período de aclimação dos microrganismos no biofiltro

Observou-se que durante grande parte da fase de aclimação o pH permaneceu próximo a 5,0, valor que está fora da faixa ótima indicada para o microrganismo, que é de 2,0 a 3,0. Este fato pode estar relacionado diretamente à composição natural dos cavacos de madeira, que apresentaram um valor de pH de 4,82 antes de serem inoculados com microrganismos e de 4,14 após a inoculação. Além disso, possivelmente os cavacos de madeira liberaram algum composto que elevou inicialmente os valores de pH.

No entanto, após o 15º dia, o pH decaiu para valores próximos a 3,0 e se manteve nesta faixa, indicando que os microrganismos estavam adaptados às condições do material suporte e do biofiltro. O pH também pode ter sofrido esta queda devido a oxidação do tiosulfato de sódio (substrato dos microrganismos durante a fase de aclimação) que leva a formação de ácido sulfúrico, conforme foi relatado no experimento de Schreiber e Pavlostathis (1998). Assim, no 18º dia foi realizada a contagem da população de microrganismos a fim de confirmar o crescimento dos microrganismos no sistema. O resultado da contagem indicou a presença de  $1,6 \times 10^7$  UFC.mL<sup>-1</sup>, população considerada

suficiente para a remoção biológica do H<sub>2</sub>S e para iniciar a fase de operação contínua do sistema com a passagem de biogás sintético. Jiang *et al.* (2009a) iniciaram a operação de um biofiltro para remoção de H<sub>2</sub>S utilizando material suporte inoculado com  $1,9 \times 10^7$  UFC.mL<sup>-1</sup> de uma cultura mista de bactérias oxidantes de enxofre, enquanto Rattanapan *et al.* (2010) iniciaram com uma população de  $1,9 \times 10^{10}$  UFC.g<sup>-1</sup> de uma cultura pura de *Alcaligenes faecalis* T307.

No apêndice A são apresentados os dados de pH e temperatura da fase de aclimação de forma mais detalhada.

### 4.3 Remoção do H<sub>2</sub>S por biofiltração

#### 4.3.1 Eficiência do sistema na remoção do H<sub>2</sub>S

O sistema de biofiltração estudado para a remoção do H<sub>2</sub>S do biogás operou continuamente durante 37 dias, exposto a uma concentração afluenta de H<sub>2</sub>S constante de 10.000 ppmv (1%) e a uma vazão volumétrica constante de 0,0197 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, correspondentes a uma taxa de carregamento mássico volumétrico de 173,68 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>. O tempo de residência de leito vazio foi de 289 s e a velocidade superficial de 0,17 cm.s<sup>-1</sup>.

Na figura 16 estão representados os resultados das concentrações de H<sub>2</sub>S afluenta e efluente ao biofiltro, assim como os valores da eficiência do sistema na remoção do H<sub>2</sub>S ao longo do período de operação contínua.

Verificou-se que a eficiência máxima do sistema na remoção do H<sub>2</sub>S foi de 97% no 15º dia de operação, correspondendo a uma concentração de H<sub>2</sub>S efluente de 280 ppmv. O menor valor de eficiência foi de 49% no 7º dia de operação, no qual o gás deixou o reator com uma concentração de H<sub>2</sub>S de 5.080 ppmv. A eficiência média (referente a todo o período de operação) do sistema na remoção do H<sub>2</sub>S foi de  $75 \pm 13\%$ , equivalendo a uma concentração média de H<sub>2</sub>S na saída do reator de  $2.514 \pm 1.321$  ppmv.

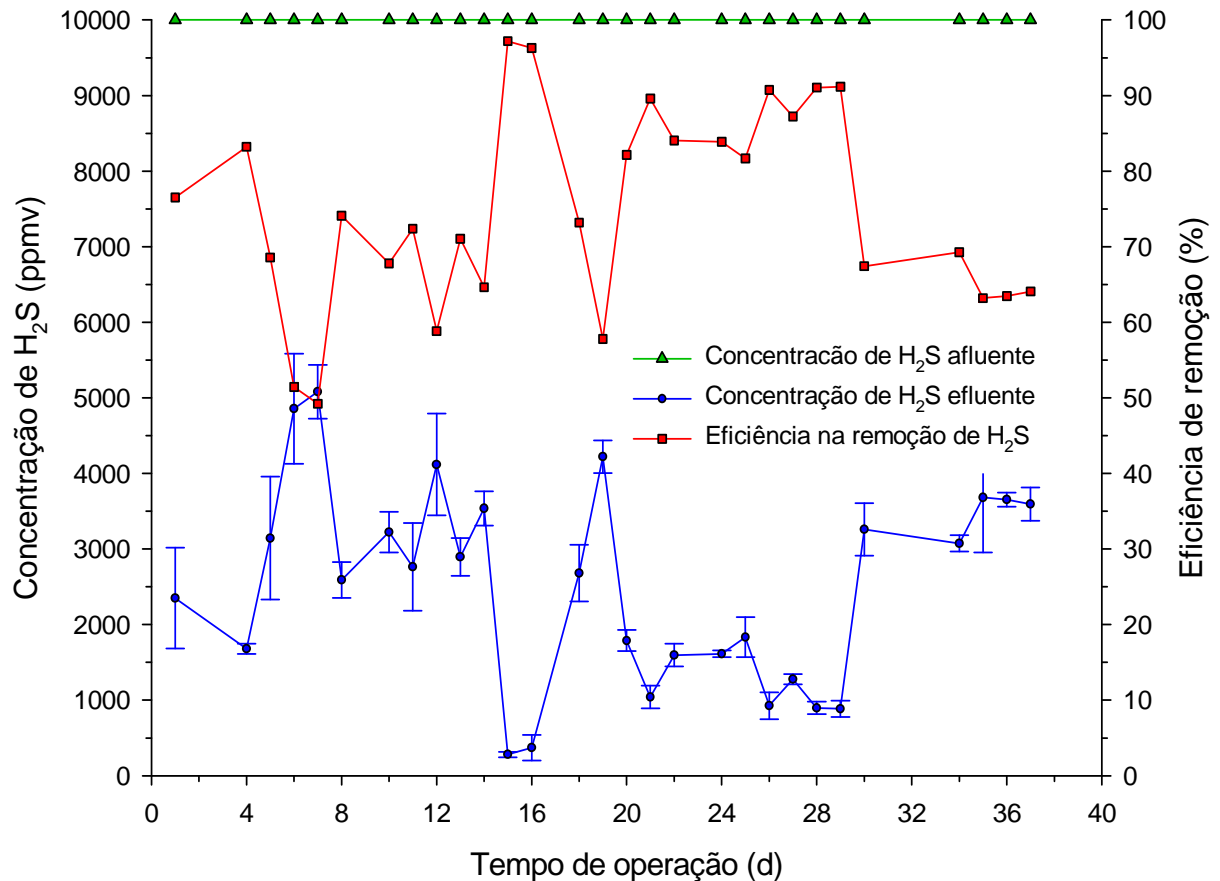


Figura 16 – Variação da concentração e da eficiência do sistema na remoção de H<sub>2</sub>S ao longo do período de operação do biofiltro

Como se pode observar na figura 16, as concentrações de H<sub>2</sub>S efluente, e consequentemente, a eficiência do sistema na remoção do H<sub>2</sub>S, sofreram oscilações durante grande parte do período experimental. Estas variações podem estar relacionadas a fatores como a instabilidade da bomba de fornecimento de ar, a atividade e aclimação insuficiente dos microrganismos, o sistema de coleta do sulfeto da fase gasosa e a metodologia de análise do H<sub>2</sub>S. Melse (2009) também relata a ocorrência de oscilações no desempenho do biofiltro usado em seu experimento de remoção de compostos odoríferos, atribuindo este fato as próprias características do processo de biofiltração. Fortuny *et al.* (2008) encontraram eficiências que oscilaram abruptamente entre 10 e 50% durante os primeiros 25 dias de operação de um biofiltro tratando concentrações de  $5.000 \pm 2.000$  ppmv de H<sub>2</sub>S. Os autores explicaram que possivelmente a cultura de microrganismos não estava adaptada suficientemente a altas concentrações de H<sub>2</sub>S e que um maior crescimento de biofilme seria requerido para suportar a alta carga de sulfeto, mantendo a operação estável.

Rocha (2007) realizou um experimento no qual foi utilizado um biofiltro com leito de espuma de poliuretano para remoção do H<sub>2</sub>S, também encontrando oscilações na eficiência do sistema. Segundo este autor, as oscilações estão ligadas principalmente a variações na pressão da corrente de ar do sistema de fornecimento de oxigênio (similar ao utilizado neste trabalho) que é utilizada para manter as condições aeróbicas do biofiltro. De acordo com Namgung *et al.* (2012), a instabilidade no desempenho dos biofiltros pode estar relacionada com a densidade celular e com a atividade dos microrganismos empregados na biofiltração.

Logo, considerando que apenas no 20º dia o biofiltro utilizado no presente estudo apresentou uma operação mais estável, julgou-se que possivelmente os microrganismos inoculados no leito do reator necessitaram de um longo período de adaptação as altas concentrações de H<sub>2</sub>S contido no biogás. Cabe ressaltar que tanto no presente estudo como no trabalho de Namgung *et al.* (2012) o microrganismo utilizado era o mesmo (*Acidithiobacillus thiooxidans*).

Apesar das oscilações, verificou-se que o processo de biofiltração estudado apresentou uma elevada eficiência já nos primeiros dias de operação, com valores de 77% no 1º dia e 83% no 4º dia. Isto foi inesperado, visto que desde o primeiro dia de operação o biofiltro foi alimentado com gás contendo uma concentração elevada de H<sub>2</sub>S (10.000 ppmv), indicando, assim, a alta capacidade dos microrganismos em remover o poluente. Uma possível explicação para a alta eficiência inicial do biofiltro é o fato dos microrganismos terem passado por um longo período de aclimação (18 dias), alimentados com concentrações elevadas de tiosulfato (próximas a concentração de H<sub>2</sub>S) e apresentando uma população bem desenvolvida. Outra proposição é dada por Fortuny *et al.* (2008), que explicam que em sistemas de biofiltração, antes mesmo do desenvolvimento de uma população bacteriana efetiva, o H<sub>2</sub>S pode ser removido pela absorção no meio líquido de recirculação e pela adsorção no material suporte. De modo similar, Kim *et al.* (2002) ao operarem um biofiltro com leito de cavacos de madeira inoculado com uma mistura de *Thiobacillus Thioparus* e lodo ativado, relataram uma eficiência de 100% logo após o início da operação de seu sistema. Duan *et al.* (2006) descreveram que as eficiências de seus sistemas de biofiltração cresceram após o primeiro dia de operação, atingindo um valor de 90% em um biofiltro com carvão biologicamente ativo e 70% em carvão virgem após apenas 6 dias. No entanto, estes autores trabalharam com um gás contendo inicialmente menos de 150 ppmv de H<sub>2</sub>S, valores muito inferiores aos do presente estudo.

Durante os primeiros 20 dias de operação, houve picos de baixa e alta eficiência, para os quais se atribuiu como causas a própria instabilidade do sistema e a metodologia de

análise, discutidos anteriormente. A partir do 5º dia, a eficiência começou a diminuir, atingindo no 6º dia 51% e no 7º dia 49%, sendo estes os menores valores de eficiência registrados no presente estudo. No 8º dia a eficiência subiu para 74%, atingindo o valor máximo de eficiência de 97% no 15º dia. Cabe ressaltar que no 13º dia foi realizada a contagem de microrganismos no sistema, obtendo-se um resultado de  $1,2 \times 10^{10}$  UFC.mL<sup>-1</sup>, indicando a existência de uma elevada população de bactérias oxidantes de enxofre.

No período entre os dias 20 a 29, o sistema de biofiltração apresentou uma fase de operação mais estável, com uma eficiência média de  $87 \pm 4\%$  e uma concentração média de H<sub>2</sub>S efluente de  $1.317 \pm 395$  ppmv. Estes valores foram considerados muito adequados, considerando que o sistema operou continuamente com uma alta concentração afluente de H<sub>2</sub>S de 10.000 ppmv, superior a empregada pela maioria dos autores em seus experimentos de biofiltração deste composto. Dentro deste contexto, Park *et al.* (2002), usando um biofiltro com esferas de alginato de cálcio inoculado com *Thiobacillus* sp. IW, conseguiram remover completamente 600 ppmv de H<sub>2</sub>S, mas ao elevar esta concentração para 1.000 ppmv, apenas 80% do H<sub>2</sub>S foi removido. Lee *et al.* (2006) relataram a remoção completa de concentrações de H<sub>2</sub>S de até 2.200 ppmv, utilizando biofiltro inoculado com o mesmo microrganismo do presente estudo. Ramírez-Sáenz *et al.* (2009) observaram uma eficiência média de 95% na remoção de 1.500 ppmv de H<sub>2</sub>S e de 50% quando esta concentração foi elevada para 3.000 ppmv. Araújo (2013) empregando um biofiltro com leito de esponja natural inoculado com *Thiobacillus Thioparus* obteve uma eficiência máxima de 67% na purificação de biogás contendo 10.000 ppmv de H<sub>2</sub>S (concentração igual à empregada no presente trabalho).

Um fator que pode ter contribuído para as elevadas eficiências encontradas é o Tempo de Residência de Leito Vazio (TRLV). Neste estudo foi utilizado um TRLV de 289 s (valor superior ao utilizado na maioria dos demais trabalhos sobre biofiltração) com o objetivo de fornecer ao biofiltro um intervalo de tempo suficiente para remover a alta carga poluente, pois primeiramente o gás necessita ser absorvido no biofilme para então o substrato (poluente) ser metabolizado pelo microrganismo. Chung *et al.* (1996) observaram uma queda de 18% na eficiência de seu sistema de biofiltração quando o TRLV foi reduzido de 140 para 14 s. Chaiprapat *et al.* (2011) verificaram um aumento na eficiência de 85,6% para 94,7% ao variar o TRLV de 40 para 160 s. Li *et al.* (2008) relataram uma queda de eficiência de aproximadamente 10% em seus 3 biofiltros quando o TRLV foi reduzido de 30 para 20 s.

No 30º dia, a eficiência do biofiltro sofreu uma queda para um valor de 67%, permanecendo nesta faixa até o término do experimento. A fim de investigar a situação, foi realizada a contagem de microrganismos no 30º dia, pela qual se verificou que o crescimento

microbiano foi nulo, ocasionando, portanto, a queda na eficiência. Além disso, destaca-se que o sistema ainda apresentou nos últimos 7 dias de operação uma eficiência média na remoção do  $H_2S$  de  $65\pm 3\%$ . Isto indicou que, apesar da inibição em seu crescimento, os microrganismos provavelmente continuaram presentes no leito, em fase estacionária. Ainda pode-se ressaltar que quando foi constatada a inibição no crescimento dos microrganismos, poderia ter sido feita a lavagem do material suporte e a reinoculação das bactérias *Acidithiobacillus thiooxidans* no mesmo, a fim de tentar restabelecer a operação eficiente do biofiltro. No entanto, isto não foi possível por causa de limitações técnicas, como o término do suprimento de biogás sintético.

Muitos autores relataram a ocorrência de uma queda na eficiência de seus sistemas de biofiltração ao longo do período de operação, citando assim uma série de suposições que podem explicar este comportamento. O acúmulo de biomassa e de produtos da biooxidação do sulfeto podem reduzir o desempenho dos biofiltros. Tanto o excesso de biomassa, quanto o  $S^0$  causam incrustações no leito, que podem bloquear os poros do material suporte e a passagem de gás, tornando o biofiltro menos eficiente (DUAN *et al.*, 2006). A fim de tentar evitar a formação das incrustações citadas pelo autor, o leito do biofiltro do presente trabalho foi irrigado constantemente pela recirculação de meio nutriente. Entretanto, este procedimento de irrigação pode não ter sido suficiente. Mohseni *et al.* (1998) relataram que o acúmulo de biomassa em seu biofiltro causou a colmatação do leito de cavacos de madeira, composto e carvão ativado.

O acúmulo dos subprodutos da reação de oxidação do  $H_2S$  no meio filtrante, como o enxofre elementar ( $S^0$ ) e o sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) também pode ter prejudicado o metabolismo dos microrganismos. Galera *et al.* (2008) descreveram uma queda na eficiência de seu biofiltro de 97% para valores próximos a 50%, na remoção de concentrações de apenas 220 ppmv de  $H_2S$ . Segundo os autores, isto ocorreu devido ao efeito tóxico causado pelo acúmulo de  $SO_4^{2-}$  proveniente da oxidação do  $H_2S$ . A inibição da atividade bacteriana de biofiltros pela presença de um excesso de sulfatos ainda é mencionada por Omri *et al.* (2011).

Os microrganismos do sistema também podem ter tido seu crescimento inibido pela presença de excesso de substrato ( $H_2S$ ). Fernández *et al.* (2013) relatam que ao empregar uma concentração de 14.600 ppmv de  $H_2S$  a eficiência de seu biopercolador entrou em declínio pela inibição causada pelo acúmulo de substrato. Em contrapartida, Fortuny *et al.* (2008) não observaram qualquer tipo de efeito tóxico causado pelo acúmulo de substrato ao utilizar um biopercolador para tratar concentrações de até 12.000 ppmv de  $H_2S$ .

Outro fator que ocasiona problemas no desempenho de biofiltros usados no tratamento do biogás é a limitação de  $O_2$ . O  $H_2S$  possui uma constante de Henry (H) de 483 atm, enquanto o  $O_2$  possui um valor de 41.100 atm (METCALF e EDDY, 2003), o que indica que o  $O_2$  pode se dissolver aproximadamente 85 vezes menos que o  $H_2S$ . Assim, nestas circunstâncias, pode ter ocorrido um fornecimento insuficiente de ar ao sistema de biofiltração, tornando o  $O_2$  um fator limitante no processo. Chaiprapat *et al.* (2011) e Jin *et al.* (2006) citam a ocorrência de problemas em seus sistemas de biofiltração pela deficiência de  $O_2$ .

A presença de altas concentrações de  $CH_4$  e  $CO_2$  no gás afluente ao biofiltro também pode estar relacionada com a inibição microbiana e com a redução da eficiência. No entanto, nenhum dos autores (FISCHER, 2010; CHARNNOK *et al.*, 2013; FERNÁNDEZ *et al.*, 2014) que realizaram experimentos de biofiltração nestas condições relatam qualquer influência do  $CH_4$  e do  $CO_2$  na remoção biológica do  $H_2S$  contido no biogás. Sendo assim, são necessários mais estudos e pesquisas que abordem a interação entre estes compostos em sistemas de biofiltração.

#### 4.3.2 Influência do pH e da temperatura no desempenho do sistema

A temperatura e o pH são parâmetros físico-químicos importantes no processo de biofiltração, pois além de interferirem nas reações bioquímicas de remoção de poluentes, estes parâmetros influenciam diretamente na atividade microbiana presente no biofiltro.

Nas figuras 17 e 18 são apresentadas, respectivamente, as variações na temperatura e no pH no decorrer do processo de operação contínua do biofiltro. Nas figuras também está apresentada a variação da eficiência do biofiltro, a fim de permitir analisar como os parâmetros físico-químicos influenciaram no processo.



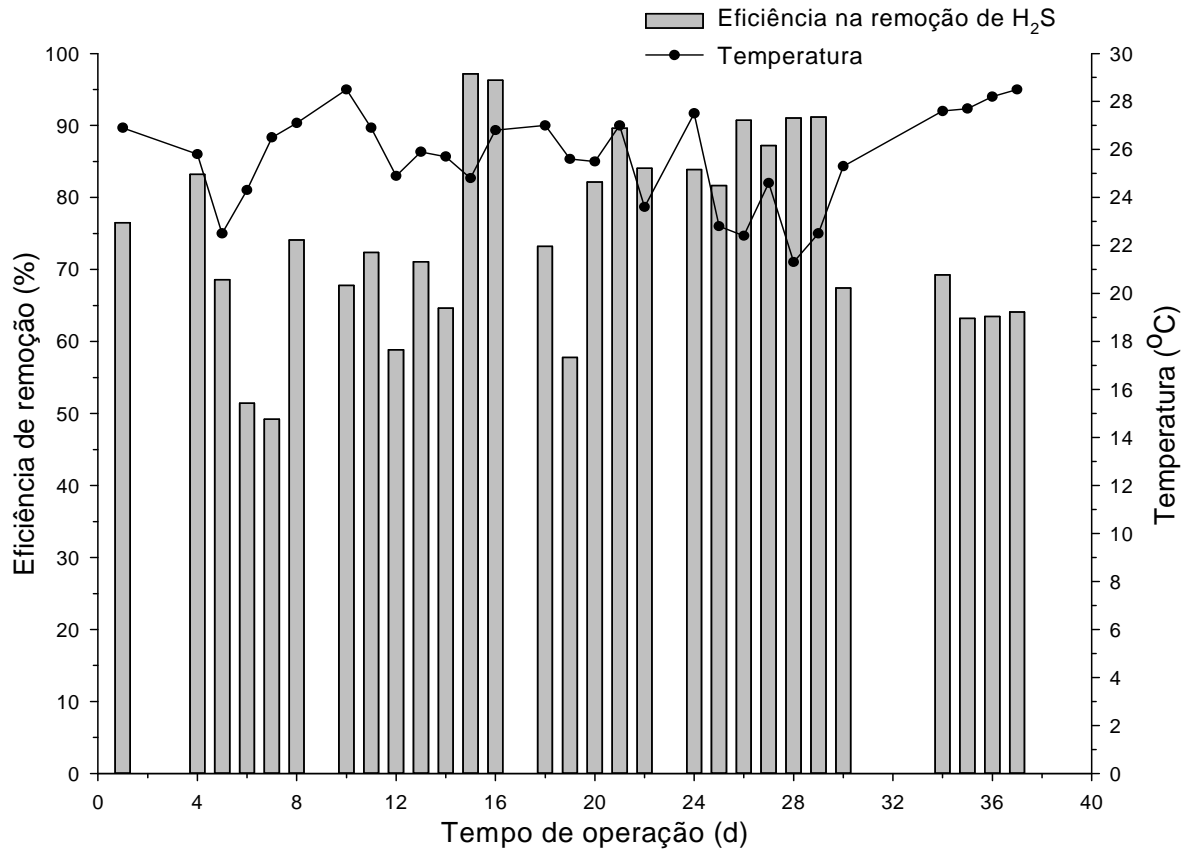


Figura 17 – Variação da temperatura e da eficiência na remoção de  $H_2S$  ao longo do período de operação do biofiltro

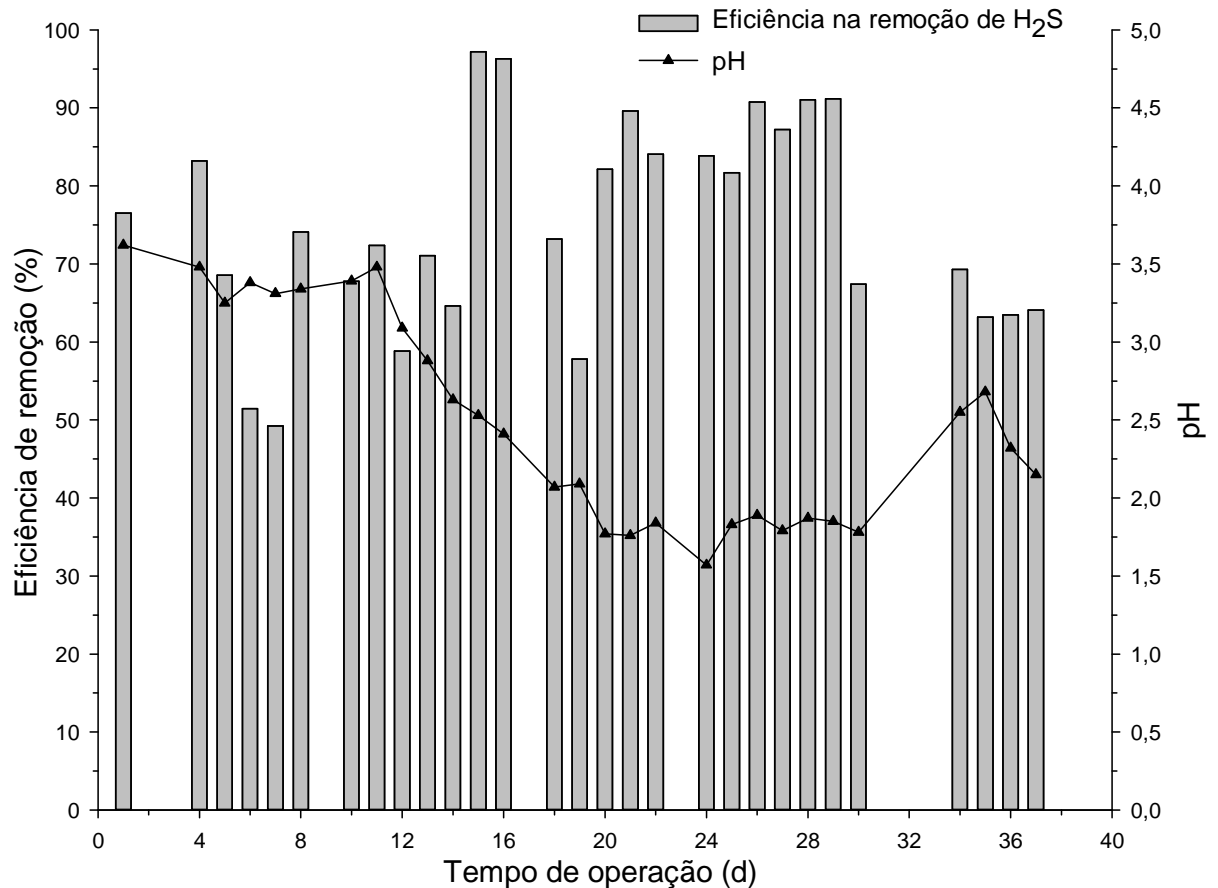


Figura 18 – Variação do pH e da eficiência na remoção de H<sub>2</sub>S ao longo do período de operação do biofiltro

Pelo comportamento da temperatura, apresentado na figura 17, não foi possível estabelecer nenhuma relação direta entre temperatura e eficiência do processo, pois, conforme mencionado anteriormente, ela foi controlada durante grande parte do experimento próxima a faixa ótima (28 a 30 °C) indicada para o microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans*. A temperatura média do processo foi de 26±2 °C, sendo que os valores máximos ocorreram nos dias 10 e 37 com 28,5°C, e os valores mínimos ocorreram nos dias 26 e 28, com 22,4 e 21,3°C, respectivamente. As variações de temperatura no interior do biofiltro foram atribuídas principalmente a alterações na temperatura ambiente, ocasionadas por problemas técnicos com o sistema de condicionamento de ar.

A acidificação é um problema frequentemente encontrado em processos de tratamento de gases contendo H<sub>2</sub>S. Por isso, nos biofiltros é importante realizar o monitoramento e controle do pH em níveis constantes. O pH do sistema de biofiltração apresentou um valor máximo de 3,62 (1º dia) e mínimo de 1,57 (24º dia), permanecendo durante a maior parte do

experimento na faixa de 1,5 – 2,5. Ressalta-se que no presente trabalho nenhum tipo de solução tamponante foi adicionada ao material suporte do biofiltro.

Ao contrário da temperatura, evidenciou-se que a variação do pH teve relação com a eficiência do processo, como pode ser observado na figura 18. No período inicial de operação, caracterizado pela instabilidade no desempenho do processo de biofiltração, o pH permaneceu próximo a 3,5, valor ligeiramente superior a faixa ótima de pH da bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans*, que é de 2,0 a 3,0. Isto indicou que, provavelmente, a bactéria ainda não havia conseguido se adaptar a carga de H<sub>2</sub>S que era alimentada ao reator.

Contudo, no 12º dia o pH começou a decair, até atingir valores próximos a 2,0 no 20º dia. Esta etapa em que o pH permaneceu em torno de 2,0, corresponde ao período de operação mais eficiente e estável do biofiltro, com uma eficiência na remoção de H<sub>2</sub>S de até 97%. A queda no valor do pH foi relacionada com a oxidação do H<sub>2</sub>S, tendo como produtos íons H<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que ao reagir com a água formam ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Logo, acredita-se que o pH começou a diminuir conforme o microrganismo foi se adequando e removendo a alta concentração de H<sub>2</sub>S. Comportamento semelhante é descrito por Namgung *et al.* (2012) que também empregaram o microrganismo *A. thiooxidans* na remoção do H<sub>2</sub>S do biogás. Segundo os autores, tanto a atividade microbiana, quanto o desempenho de seu biofiltro aumentaram com a redução do pH de 6,5 para 1,5.

É importante observar que estudos relacionados com a biofiltração do H<sub>2</sub>S relatam uma queda no desempenho de seus reatores com a acidificação, e assim empregam soluções tampão no material suporte e no meio de recirculação. Chaiprapat *et al.* (2011) relataram em seu estudo sobre biofiltração que quanto maior era a concentração de H<sub>2</sub>S, maior é a diminuição do pH. Omri *et al.* (2011) observaram em seu biofiltro com leito de turfa uma redução na eficiência de remoção do H<sub>2</sub>S de 99% para 90%, quando o pH do sistema diminuiu de 7,0 para 2,5.

O fato do biofiltro utilizado neste estudo ter apresentado um aumento na eficiência com a diminuição do pH justifica a escolha da bactéria acidofílica *Acidithiobacillus thiooxidans*, que foi capaz de oxidar altas concentrações de H<sub>2</sub>S de forma eficiente em uma faixa de pH extremamente baixa. Isto é interessante principalmente do ponto de vista econômico, pois o biofiltro utilizado dispensou a necessidade de gastos com soluções e materiais tamponantes de custo elevado.

O período final do experimento foi caracterizado pela queda na eficiência e inibição do microrganismo e isto pode ser refletido no pH, que no 34º dia elevou-se para valores próximos a 2,5, permanecendo nesta faixa até o fim. Isto pode ter indicado que à medida que

a atividade microbiana diminuía, uma menor quantidade de íons  $H^+$  e  $SO_4^{2-}$  eram gerados pela oxidação do  $H_2S$ , o que acabou por elevar o pH.

#### 4.3.3 Capacidade de Eliminação de $H_2S$

Enquanto a eficiência de remoção mede a fração de contaminante que é removida pelo biofiltro, a Capacidade de Eliminação (CE) corresponde à massa de contaminante que é degradada por unidade de volume do leito filtrante e por unidade de tempo, permitindo uma melhor comparação entre o desempenho de diferentes sistemas de biofiltração. Geralmente a CE é expressa conjuntamente com a Taxa de Carregamento Mássico Volumétrico (TCMV), que por sua vez permite avaliar a carga mássica de poluente que é alimentada ao reator por unidade de volume de leito filtrante e tempo.

Na figura 19 são expressos os resultados referentes à CE e TCMV obtidos durante o experimento de biofiltração do  $H_2S$ .

Como pode ser observado na figura 19, a CE apresentou um comportamento muito similar a eficiência de remoção do biofiltro (Figura 16). Isto ocorre, pois ambos os parâmetros representam o desempenho do sistema, variando igualmente com a concentração efluente de  $H_2S$ . Assim, as mesmas suposições discutidas sobre a eficiência do sistema no item 3.5.1 deste trabalho, podem ser aplicadas na explicação das variações da CE.

O biofiltro estudado apresentou uma CE média de  $130 \pm 23 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , um valor máximo de  $169 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  no 15º dia e um valor mínimo de  $85 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  no 7º dia de operação. Como a concentração afluyente de  $H_2S$  e a vazão de biogás sintético não foram alteradas durante o experimento, a TCMV permaneceu constante em  $174 \text{ g.m}^3.\text{h}^{-1}$  e por isso não foi possível verificar se a capacidade de eliminação do sistema atingiu seu limite ou valor crítico. Para determinar este valor crítico seria necessário submeter o sistema a diversas TCMV, verificando a sua influência sobre a CE.

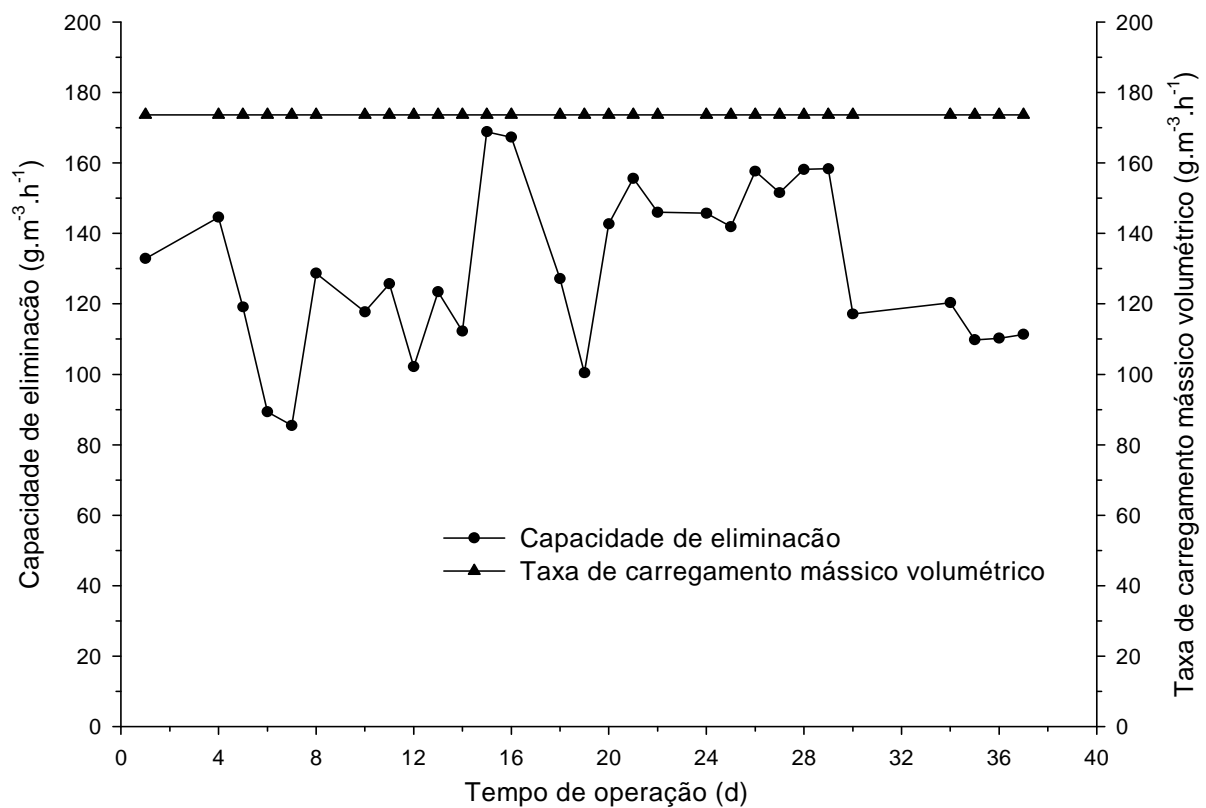


Figura 19 – Capacidade de eliminação de H<sub>2</sub>S e taxa de carregamento mássico volumétrico ao longo do período de operação do biofiltro

Os valores de Capacidade de Eliminação de H<sub>2</sub>S encontrados neste estudo foram superiores aos encontrados por Jiang *et al.* (2009b) que encontraram uma CE máxima de 36 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> com um filtro biopercolador horizontal com leito de carvão ativado, Ootani *et al.* (1991) que encontraram um valor máximo de 115 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> utilizando um biofiltro com leito de lodo ativado, Oyarzún *et al.* (2003) obtiveram uma CE máxima de 55 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> usando biofiltro com turfa inoculada com *Thiobacillus thioparus*, Nisola *et al.* (2010) que relatam uma CE crítica de 78 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> e uma CE máxima de 94 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> em um filtro biopercolador.

Entretanto, alguns estudos reportam valores de CE de H<sub>2</sub>S superiores aos obtidos no presente trabalho. Araújo (2013) encontrou um valor máximo de CE de 177 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> em um biofiltro com leito de esponja natural, Fortuny *et al.* (2008) encontraram uma CE máxima de 280g.m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> em um filtro biopercolador recheado com espuma de poliuretano e Chaiprapat *et al.* (2011) operando um biofiltro recheado com fibra de coco relataram uma CE máxima de 256 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>.

Outros estudos que empregaram o mesmo material suporte ou o mesmo microrganismo desta pesquisa relatam valores de CE muito distintos aos que foram

encontrados, como por exemplo: Kim *et al.* (2002) com um biofiltro recheado com cavacos de madeira e inoculado com *Thiobacillus thioparus* verificaram uma CE de  $75 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , enquanto Lee *et al.* (2006) encontraram um valor de  $670 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  utilizando biofiltração com o microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans* fixado em cerâmica porosa. Contudo, as condições em que estes autores realizaram seus experimentos, como concentração afluente e vazão de gás, temperatura de operação, volume de leito, entre outros, eram diferentes das utilizadas neste estudo.

Levando em consideração os resultados encontrados na literatura e o fato de que muitas das emissões de gases industriais que contém  $\text{H}_2\text{S}$  possuem uma TCMV de  $45 \text{ g de H}_2\text{S. m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  (ELIAS *et al.* 2002), considerou-se que o biofiltro estudado foi adequado na remoção de altas cargas de  $\text{H}_2\text{S}$  (TCMV =  $174 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ). Acredita-se que as CE obtidas foram elevadas devido à grande área superficial do material suporte, às condições controladas de temperatura próximas ao valor ótimo e ao fornecimento constante de nutrientes (meio nutriente recirculado) e de carbono inorgânico ( $\text{CO}_2$  contido no biogás sintético) aos microrganismos. Além destes fatores, o sistema avaliado operou com altas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ , que geram um alto gradiente entre a fase gasosa e o biofilme, aumentando assim a taxa de transferência de massa. O sistema ainda operou com uma alta vazão volumétrica de gás ( $0,0197 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ), o que segundo Kim e Deshusses (2008), eleva a turbulência no interior do reator, tornando mais fácil a diluição e transferência do poluente para o biofilme, consequentemente elevando a CE do biofiltro.

Para uma melhor comparação entre os resultados encontrados neste estudo com aqueles encontrados na literatura referentes à sistemas de biofiltração de  $\text{H}_2\text{S}$ , apresenta-se a tabela 12. No apêndice B constam detalhadamente todos os resultados obtidos na biofiltração do  $\text{H}_2\text{S}$ .

Tabela 12 – Principais resultados da biofiltração do H<sub>2</sub>S encontrados neste estudo e na literatura

Inóculo	Material suporte	Tempo de operação (dias)	Temperatura (°C)	pH	TRLV (s)	Concentração de H <sub>2</sub> S afluente (ppmv)	TCMV (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Eficiência máxima de remoção de H <sub>2</sub> S (%)	CE máxima (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Referência
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Lava porosa	12	-	8,25 - 9,24	-	900	428	99	428	Cho <i>et al.</i> (2000)
<i>Arthrobacter oxydans</i> e <i>Pseudomonas putida</i>	Esferas de alginato de cálcio	21	-	5,8	45	120	-	92	-	Chung <i>et al.</i> (2001)
<i>Thiobacillus Thioparus</i>	Cavacos de madeira	250	25 - 28	6,5 - 7,5	20-60	30 - 450	75	100	75	Kim <i>et al.</i> (2002)
Cultura mista presente nos dejetos suínos	Serragem e dejetos suínos	104	20 - 22	8,4 - 6,8	27	-	45	> 90	-	Elias <i>et al.</i> (2002)
<i>Thiobacillus Thioparus</i>	Turfa	-	-	6	-	355	-	100	55	Oyarzún <i>et al.</i> (2003)
Cultura mista	Espuma de poliuretano	95	-	3,5 - 7,0	167	2500 - 12300	75 - 370	> 90	280	Fortuny <i>et al.</i> (2008)
<i>Pseudomonas sp.</i>	Lã de rocha e composto	50	26 - 28	6,5 - 8,5	25	220	-	68	38,5	Galera <i>et al.</i> (2008)
Cultura mista	Fibra de coco	80	-	4,0 - 1,0	40	2235 ± 92	139 ± 6	82 ± 4	114 ± 10	Chaiprapat <i>et al.</i> (2011)
Cultura mista	Fibra de coco e anéis plásticos	-	-	4,0 - 0,5	180	6395 ± 2309	153	97	150	Charnnok <i>et al.</i> (2013)
Cultura mista	Espuma de poliuretano	620	30	7,3 - 7,5	144	-	130	99	130	Fernández <i>et al.</i> (2014)
<i>Thiobacillus Thioparus</i> e cultura mista de lodo ativado	Esponja vegetal	31	20 - 35	2,5 - 6,3	190	10000	264	67	177	Araújo (2013)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Cavacos de madeira	37	23-28	1,6 - 3,6	289	10000	174	97	169	Este estudo

#### 4.4 Composição final do biogás

A qualidade do biogás é determinada pela sua pureza e concentração de  $\text{CH}_4$ , sendo que esta concentração influencia diretamente no poder calorífico do biogás. Quando o biogás é tratado por um processo de biofiltração aeróbica para remoção de impurezas como o  $\text{H}_2\text{S}$ , a sua concentração de  $\text{CH}_4$  pode ser alterada principalmente pela presença do  $\text{O}_2$  que é fornecido aos microrganismos. O  $\text{CO}_2$ , que muitas vezes está presente em altas concentrações no biogás, também pode sofrer interferências no processo de biofiltração, como a diluição pelo  $\text{O}_2$ , consumo como fonte de carbono inorgânico pelas bactérias autotróficas oxidantes de enxofre e absorção/adsorção no biofilme aderido no material suporte. Sendo assim, avaliou-se a concentração de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  no biogás sintético efluente ao biofiltro utilizado neste estudo, com o objetivo de se determinar se o processo estudado foi capaz de remover o  $\text{H}_2\text{S}$ , sem prejudicar o poder calorífico do biogás com a redução do conteúdo de  $\text{CH}_4$ .

Nas figuras 20 e 21, são apresentados os resultados das concentrações afluente e efluente de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  obtidos no decorrer do processo de biofiltração. As concentrações do biogás afluente ao biofiltro foram mantidas constantes em 600.000 ppmv de  $\text{CH}_4$  (60%) e 390.000 ppmv de  $\text{CO}_2$  (39%).

Pode-se observar nas figuras 20 e 21 que, assim como no caso do  $\text{H}_2\text{S}$ , as concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  efluente oscilaram muito durante alguns períodos do processo. Atribuiu-se isso a possíveis variações na bomba de fornecimento de ar e a erros associados ao procedimento de coleta de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . No momento da coleta do gás na saída do sistema com a seringa de polipropileno, pode ter ocorrido vazamento do gás ou ainda, a válvula utilizada na ponta da seringa pode ter permitido a passagem de ar para o interior da mesma, interferindo assim nos resultados.

Acredita-se que as oscilações na concentração de  $\text{CH}_4$  não estão relacionadas com a atividade microbiana ou com o material suporte utilizado no biofiltro, pois, conforme Maestre *et al.* (2010) e Fortuny *et al.* (2008), o  $\text{CH}_4$  possui uma baixa solubilidade na fase líquida dos biofilmes. Além disso, os autores apontam que o  $\text{CH}_4$  não é degradado em sistemas de biofiltração devido as condições restritas de pH e a presença dos poluentes a serem tratados. Chaiprapat *et al.* (2011) cita que nos biofiltros usados na remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás existe a possibilidade do  $\text{CH}_4$  ser consumido por bactérias metanogênicas, mas que estas bactérias dificilmente proliferam no leito do reator, devido ao pH ácido e aos subprodutos tóxicos



formados. Sendo assim, é improvável que o  $\text{CH}_4$  tenha se solubilizado e biodegradado no biofiltro utilizado neste trabalho.

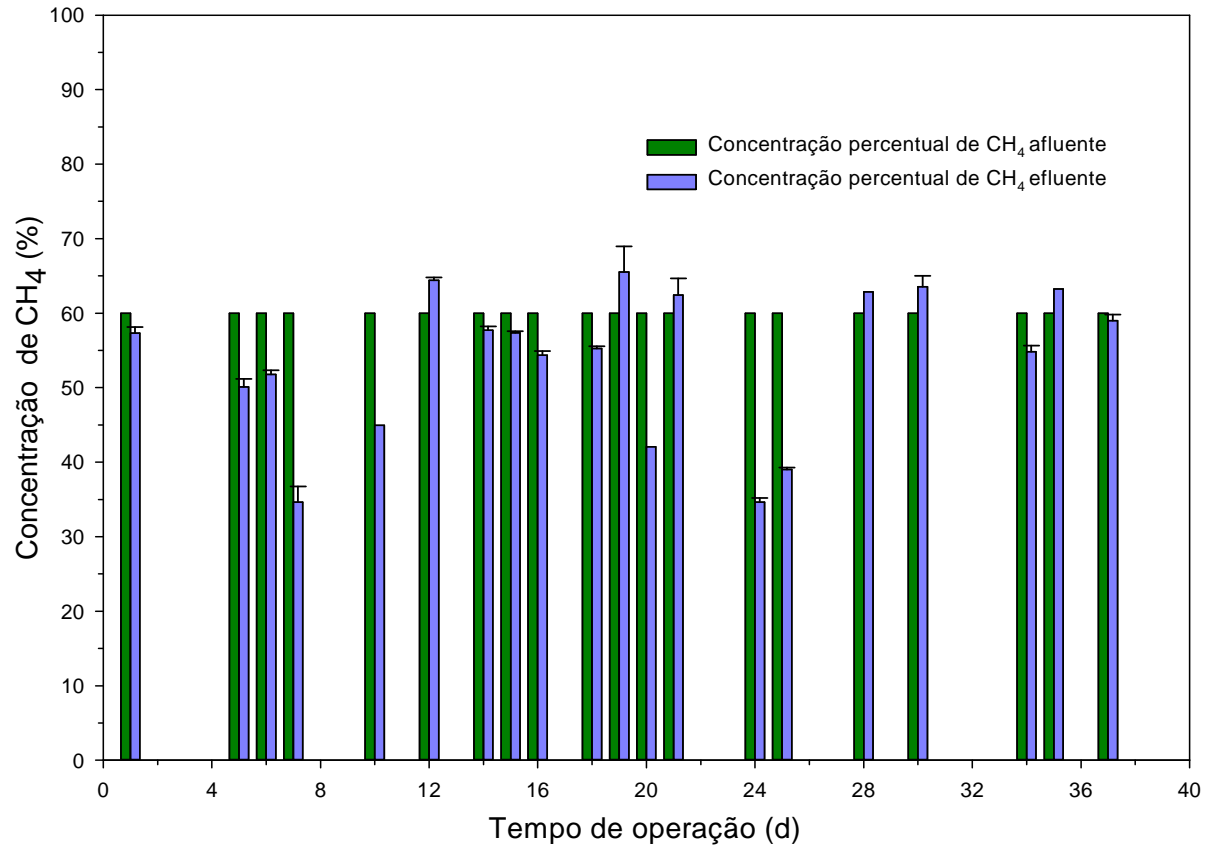


Figura 20 – Concentração percentual de  $\text{CH}_4$  afluente e efluente no biogás ao longo do período de operação do biofiltro

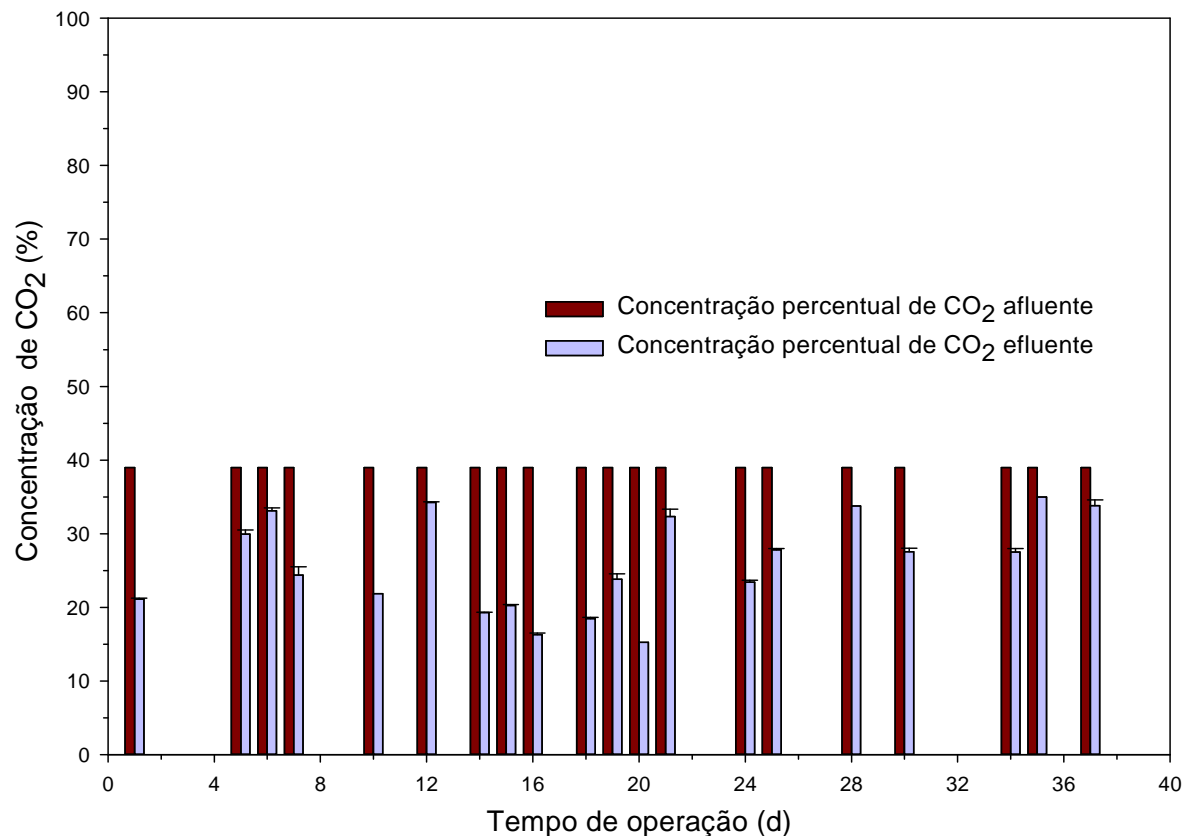


Figura 21 – Concentração percentual de CO<sub>2</sub> afluente e efluente no biogás ao longo do período de operação do biofiltro

A concentração percentual média de CH<sub>4</sub> no biogás efluente ao biofiltro foi de 54±9%, com um valor máximo de 65% no dia 19 e um mínimo de 34% no dia 24. A concentração média de CO<sub>2</sub> foi de 26±6%, com um máximo de 35% no dia 35 e mínimo de 15% no dia 20.

Os resultados obtidos demonstraram que, de um modo geral, o sistema de biofiltração foi capaz de manter as propriedades energéticas do biogás. O biogás afluente possuía uma concentração de 60% de CH<sub>4</sub> e o efluente uma concentração média de 54%, resultando em uma perda de aproximadamente 6% na concentração de CH<sub>4</sub> (uma redução de 10% do valor total). Chaiprapat *et al.* (2011) relatam uma queda de aproximadamente 20% da concentração total de CH<sub>4</sub> após a passagem de biogás pelo seu sistema de biofiltração. Araújo (2013) em seu experimento de biofiltração relatou uma queda de 60% para 49% na concentração de CH<sub>4</sub> ao tratar biogás contendo concentrações afluentes idênticas as do presente estudo. Tanto Chaiprapat *et al.* (2011), quanto Araújo (2013) concluíram que a diminuição da concentração de CH<sub>4</sub> foi ocasionada pela diluição do biogás no ar que era alimentado ao biofiltro para manter condições aeróbicas. Cabe lembrar que, assim como no presente estudo, para manter as condições aeróbicas do processo estes autores utilizaram um sistema que bombeava ar para

dentro do biofiltro. O ar possui uma concentração de aproximadamente 78% de N<sub>2</sub> e 21% de O<sub>2</sub>, sendo que apenas o O<sub>2</sub> é necessário para a oxidação biológica do H<sub>2</sub>S em sistemas de biofiltração. Isto torna a adição de ar ambiente desaconselhável quando o objetivo for manter a concentração de CH<sub>4</sub> elevada no biogás. Mais pesquisas devem ser realizadas focando em um método de fornecer O<sub>2</sub> suficiente aos microrganismos oxidantes de enxofre evitando ao máximo a diluição do biogás.

Na figura 20 pode-se observar que em alguns dias (12<sup>o</sup>, 19<sup>o</sup>, 21<sup>o</sup>, 28<sup>o</sup>, 30<sup>o</sup>, 35<sup>o</sup>) a concentração de CH<sub>4</sub> no biogás efluente foi superior ao afluente, evidenciando que em determinados períodos o biofiltro foi capaz de elevar o potencial calorífico do biogás. Supõe-se que nestes dias a concentração de CH<sub>4</sub> no biogás aumentou devido, principalmente, a redução da concentração de CO<sub>2</sub>. Como pode ser visto na figura 21, a redução da concentração de CO<sub>2</sub> no biogás (de 39 para um valor médio de 26%) foi superior a redução na concentração de CH<sub>4</sub> (de 60 para um valor médio de 54%). Isto ocorreu provavelmente pelo fato do CO<sub>2</sub> ser mais solúvel no biofilme do que o CH<sub>4</sub>. Além disso, o CO<sub>2</sub> é consumido pelas bactérias oxidantes de enxofre como fonte de carbono inorgânico, enquanto o CH<sub>4</sub>, conforme foi mencionado anteriormente, não é biodegradado no processo.

Charnnok *et al.* (2013) também relataram um aumento na concentração de CH<sub>4</sub> no biogás ao utilizar um biofiltro com leito de fibra de coco inoculado com uma cultura mista de microrganismos adaptados para a remoção do H<sub>2</sub>S. O biofiltro tratava biogás proveniente de um biodigestor em escala real contendo uma concentração de  $6.395 \pm 2.309$  ppmv de H<sub>2</sub>S e  $80 \pm 2,5\%$  de CH<sub>4</sub>. O processo estudado pelos autores apresentou uma eficiência de  $97 \pm 4,2\%$  na remoção do H<sub>2</sub>S e a concentração de CH<sub>4</sub> no biogás aumentou de 80 para 83% durante todo seu experimento. Diferentemente dos demais processos de biofiltração, que utilizam a aeração direta no interior do reator, as condições aeróbicas no biofiltro proposto por Charnnok *et al.* (2013) eram mantidas através da aeração do meio de recirculação, evitando a diluição do biogás. Assim, acredita-se que se o biofiltro do presente trabalho utilizasse um sistema de fornecimento de ar dissolvido no meio de recirculação seriam obtidos melhores resultados em relação às perdas na concentração de CH<sub>4</sub>.

Na figura 22 constam a variação do pH e as concentrações efluente de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> no decorrer do experimento.

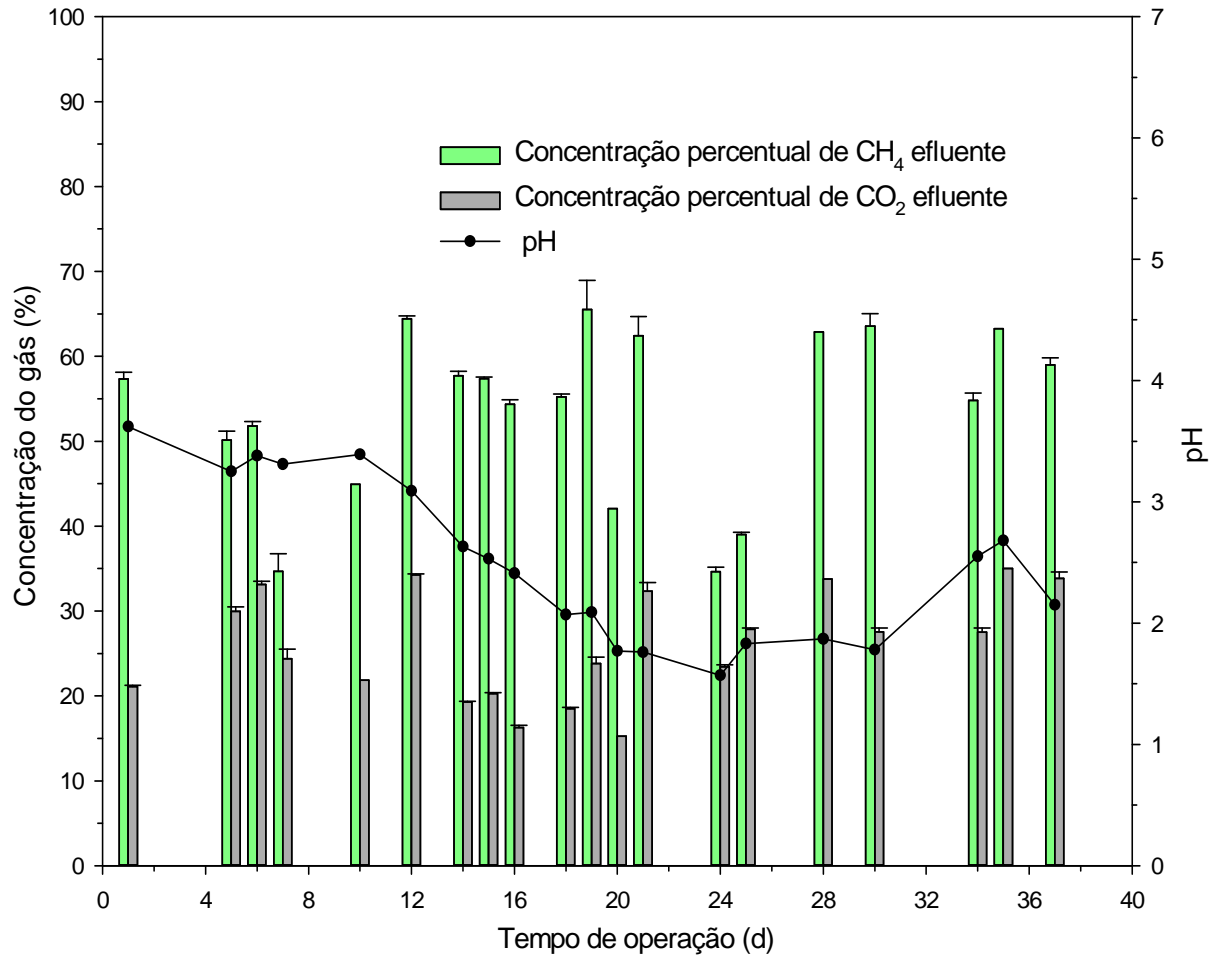


Figura 22 – Variação do pH e da concentração percentual de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> efluente no biogás ao longo do período de operação do biofiltro

Pelos resultados apresentados na figura 22 não foi constatada a influência do pH nas concentrações de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> no biogás efluente ao biofiltro. No entanto, Charnnok *et al.* (2013) relataram que as concentrações de CH<sub>4</sub> no biogás na saída do biofiltro aumentaram conforme o pH se elevava, uma vez que a solubilidade do CO<sub>2</sub> é mais alta em valores de pH mais elevados.

Na figura 23 e na tabela 11 são apresentadas as concentrações percentuais dos diferentes compostos presentes no biogás efluente ao sistema de biofiltração estudado.

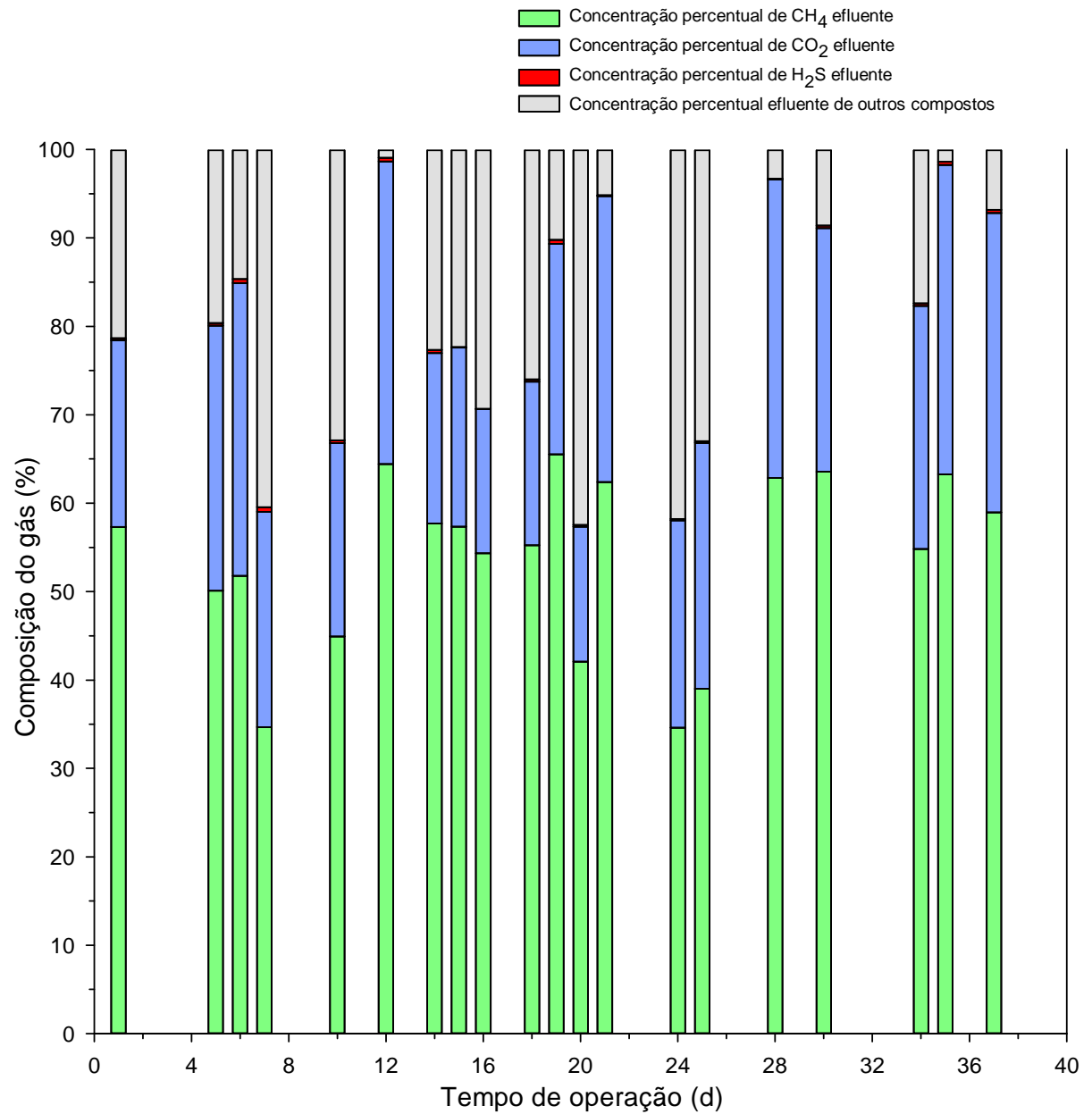


Figura 23 – Composição final do biogás ao longo do período de operação do biofiltro

Tabela 13 – Concentrações dos diferentes compostos presentes no biogás

Tempo de operação (d)	Concentração Percentual efluente de CH <sub>4</sub> (%)	Concentração Percentual efluente de CO <sub>2</sub> (%)	Concentração Percentual efluente de H <sub>2</sub> S (%)	Concentração Percentual efluente de outros compostos (%)
1	57,31	21,11	0,23	21,34
5	50,11	29,95	0,31	19,63
6	51,76	33,12	0,49	14,64
7	34,65	24,36	0,51	40,48
10	44,93	21,85	0,32	32,90
12	64,41	34,24	0,41	0,93
14	57,69	19,28	0,35	22,67
15	57,34	20,26	0,03	22,37
16	54,34	16,30	0,04	29,32
18	55,23	18,49	0,27	26,01
19	65,51	23,83	0,42	10,24
20	42,08	15,28	0,18	42,47
21	62,40	32,33	0,10	5,17
24	34,62	23,42	0,16	41,79
25	39,01	27,82	0,18	32,99
28	62,85	33,76	0,09	3,31
30	63,56	27,53	0,33	8,59
34	54,81	27,49	0,31	17,40
35	63,25	34,99	0,37	1,39
37	58,98	33,84	0,36	6,82
<b>Média</b>	53,74	25,96	0,27	20,02
<b>Concentração do biogás afluente</b>	60,00	39,00	1,00	0,00

Como se pode notar na figura 23 e na tabela 11, em muitos dias foi detectado a presença de outros compostos, classificados assim devido à indisponibilidade de métodos adequados para quantificá-los. Supõem-se que a maior parte destes compostos é constituída por O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> presentes no ar ambiente que era alimentado ao biofiltro paralelamente ao biogás. Nos dias em que a concentração de outros compostos se apresentou mais elevada que as concentrações de CH<sub>4</sub>, acredita-se que possa ter ocorrido algum problema com a bomba de fornecimento de ar ou erro associado com a metodologia de medição de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

O biogás deve possuir uma concentração de CH<sub>4</sub> acima de 50% e uma concentração de H<sub>2</sub>S inferior a 500 ppmv para ser utilizado como substituto ao gás liquefeito do petróleo (GLP) e ao gás natural (DÍAZ *et al.*, 2011; CHARNNOK *et al.*, 2013). Lin *et al.* (2013)

realizaram a purificação do biogás por biofiltração em escala real, proporcionando um biogás contendo 313 ppmv de H<sub>2</sub>S e 59% de CH<sub>4</sub>. Os autores então empregaram uma vazão de 300L.min<sup>-1</sup> do biogás purificado em um gerador de energia adaptado a biogás, produzindo 28,3 kW.h<sup>-1</sup>.

Levando em consideração os resultados apresentados na literatura e analisando as diferenças entre a composição média do biogás efluente e a concentração em que o biogás era alimentado ao biofiltro, julgou-se que o sistema de biofiltração proposto no presente estudo pode ser eficientemente utilizado para a eliminação do H<sub>2</sub>S, mantendo o valor energético do biogás.

No apêndice C são apresentados de forma detalhada os resultados das análises de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> realizadas durante o período experimental.

#### 4.5 Observações Gerais do Sistema

Durante a realização do experimento foram evidenciadas e registradas mudanças visuais no sistema de biofiltração. Como pode ser observado nas figuras 24 e 25, ocorreu um acúmulo de um material de cor branca no material suporte utilizado no leito do biofiltro. Este acúmulo aumentou ao longo do experimento atingindo maior intensidade no período final do experimento.

Acredita-se que esses depósitos de cor branca representam uma mistura entre os subprodutos gerados na oxidação do H<sub>2</sub>S, com a biomassa (tanto inerte, quanto ativa) que se desenvolveu em torno dos cavacos de madeira. Duan *et al.* (2006) afirmam que um problema geralmente encontrado em sistemas de biofiltração de H<sub>2</sub>S é o acúmulo de um excesso de biomassa e de sulfatos. O autor ainda cita que a taxa de deposição é diretamente proporcional a carga mássica de H<sub>2</sub>S.

Logo, a intensidade dos depósitos brancos foi aumentando rapidamente conforme o decorrer do experimento, provavelmente, por causa da alta concentração de H<sub>2</sub>S que era alimentada ao sistema. Outros autores (Montebello *et al.* 2012; Pantoja *et al.*,2010; Li *et al.* 2013) também relatam a ocorrência de um fenômeno similar em seus experimentos de biofiltração.

Mannucci *et al.* (2012) ao realizarem uma análise química no material depositado no leito de seu biofiltro, descobriram que a maior parte do material era composto por enxofre

elementar. De acordo com os autores e com a reação de oxidação do  $H_2S$ , a produção de enxofre elementar em biofiltros é atribuída a uma baixa concentração de  $O_2$  no processo. Fortuny *et al.* (2008) relatam que seu biofiltro ficou com o leito completamente colmatado pelo acúmulo de enxofre elementar após 3 meses de operação.

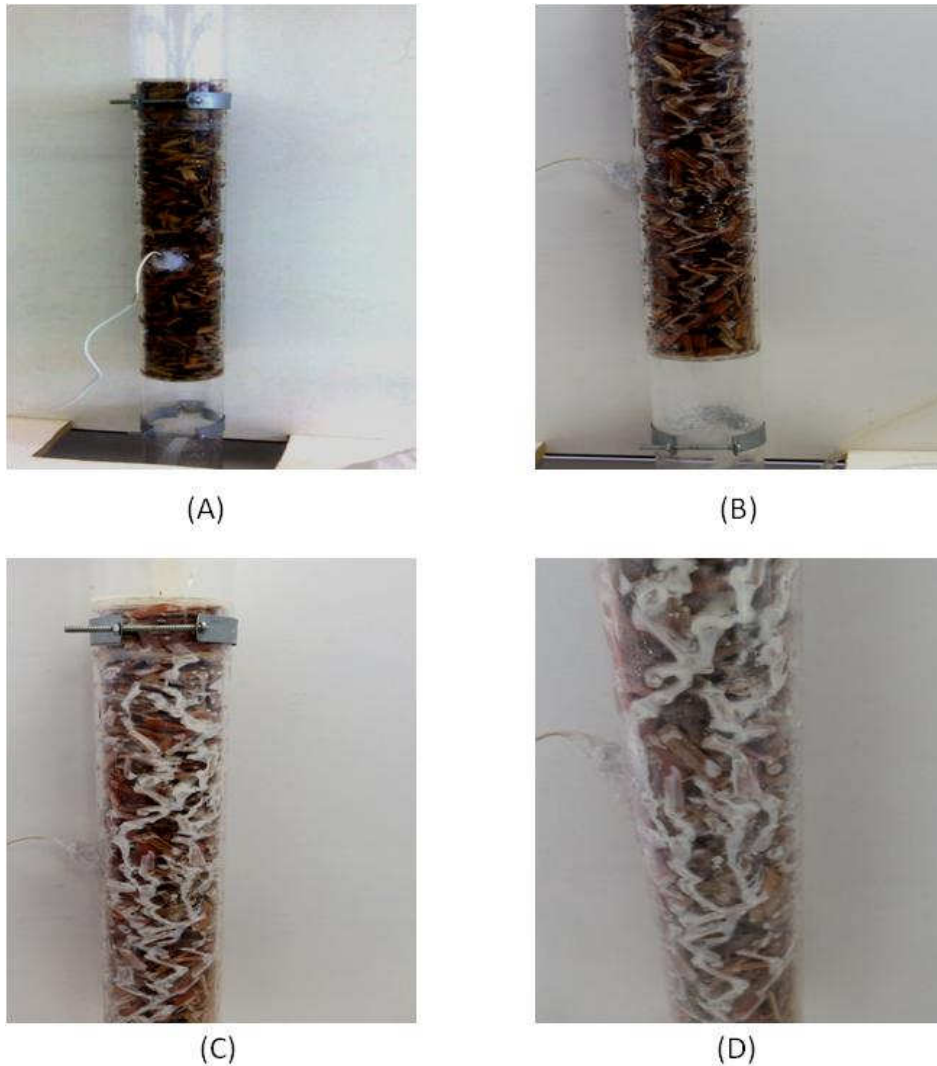


Figura 24 – Crescimento do biofilme no material suporte ao longo do período de operação

(A) 1 dia de operação; (B) 11 dias de operação; (C) 21 dias de operação; (D) 37 dias de operação



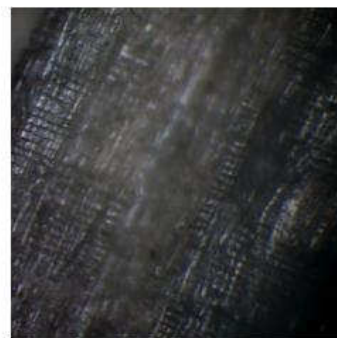


Figura 25 – Material suporte retirado do biofiltro após o término da operação

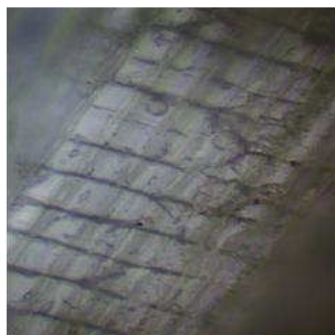
Ao término do experimento, foram retiradas amostras de cavacos de madeira para serem observadas em microscópio ótico e fotografadas com uma máquina fotográfica digital (Figura 27). Amostras de cavacos de madeira *in natura* também foram observadas e fotografadas no microscópio (Figura 26).



(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 26 – Fotografias microscópicas dos cavacos de madeira (material suporte) *in natura*

(A) magnificação de 100X; (B) magnificação de 200X; (C) magnificação de 400X; (D) magnificação de 800X

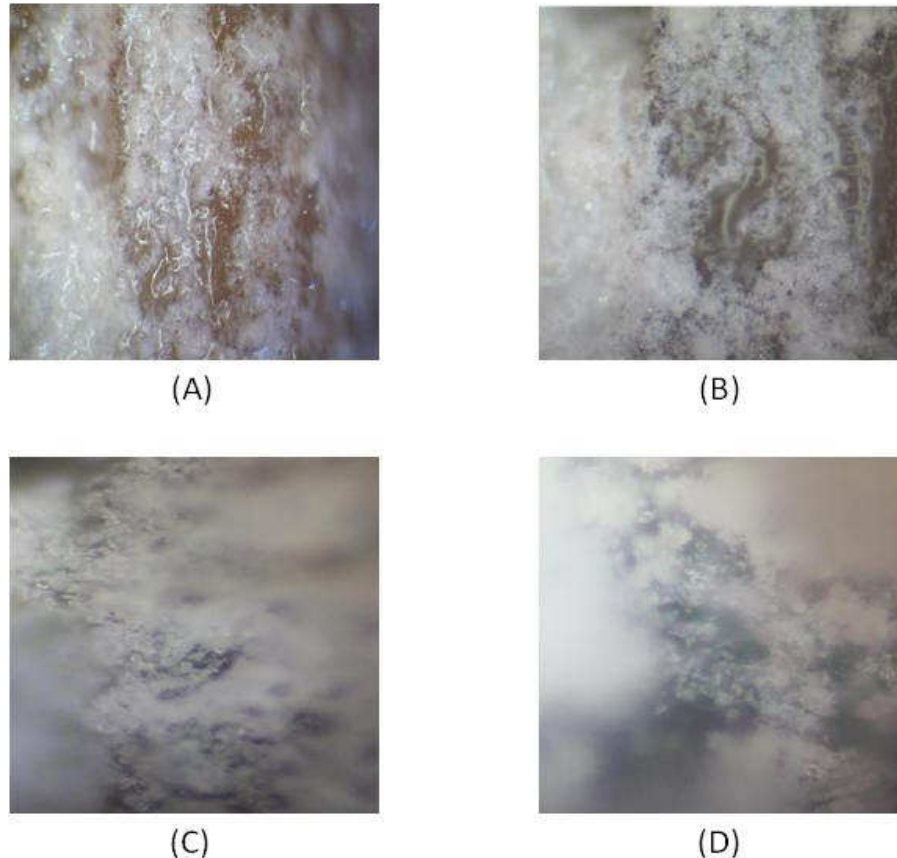


Figura 27 – Fotografias microscópicas do biofilme aderido nos cavacos de madeira ao final do período de operação do biofiltro

(A) magnificação de 100X; (B) magnificação de 200X; (C) magnificação de 400X; (D) magnificação de 800X.

A diferença entre as superfícies dos cavacos de madeira *in natura* e após o período de operação do biofiltro é evidente, podendo-se notar a aderência de um espesso biofilme branco na superfície do material. Porém, no presente trabalho não foi possível analisar a composição do material depositado nos materiais suporte. A análise seria de grande valor para se estabelecer quais componentes ficaram retidos no leito e se estes materiais influenciaram ou não no desempenho do processo.

Outro fato importante a ser mencionado é que o leito do biofiltro não apresentou colmatação e redução em sua altura ao longo do período experimental. Isto se deve principalmente ao fato dos cavacos de madeira apresentarem uma alta resistência mecânica, constituindo um leito com boa estabilidade mecânica.

Como o experimento teve uma duração de apenas 37 dias, não ficou evidente se a resistência do leito à colmatação seria mantida por um maior período de operação. Kim *et al.* (2008) operando um biofiltro com leito de alginato de sódio por 90 dias também não

encontrou qualquer efeito da colmatação em seu processo. No entanto, Ma *et al.* (2006b) operaram 4 biofiltros na remoção do H<sub>2</sub>S por 160 dias, com leitos de carvão ativado, cavacos de madeira, musgo de turfa e cerâmica. Os biofiltros com leito de turfa e de cerâmica apresentaram um elevado efeito de colmatação, enquanto os demais não apresentaram este problema.

## 5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível concluir que:

- O biofiltro construído em escala laboratorial mostrou-se adequado para a remoção de uma alta concentração de H<sub>2</sub>S presente no biogás, apresentando uma eficiência média de  $75 \pm 13\%$  e máxima de 97%;
- O biofiltro proporcionou uma elevada capacidade de eliminação de H<sub>2</sub>S, com um valor médio de  $130 \pm 23 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  e um valor máximo de  $169 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ;
- A queda no pH para valores próximos a 2,0, no período de maior eficiência do sistema, indicou a ocorrência de remoção biológica do H<sub>2</sub>S;
- O microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans*, inoculado no sistema de biofiltração, foi capaz de oxidar biologicamente o H<sub>2</sub>S;
- Os cavacos de madeira foram considerados um material suporte apropriado para a biofiltração do biogás, pois permitiram o desenvolvimento de um biofilme e resistiram a colmatção do leito;
- De um modo geral, o sistema de biofiltração manteve o valor energético do biogás, com uma concentração percentual média de CH<sub>4</sub> no biogás efluente ao biofiltro de  $54 \pm 9\%$ , resultando em uma redução de apenas 6% em seu teor de CH<sub>4</sub>.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O sistema de biofiltração elaborado no presente estudo foi eficiente na remoção de altas concentrações de  $H_2S$  no biogás, apresentando ainda uma baixa redução em sua concentração de  $CH_4$ . No entanto, devem ser investigadas mais detalhadamente as possíveis causas que levaram a inibição no crescimento dos microrganismos do biofiltro e que prejudicaram a eficiência do sistema em sua fase final. Além disso, o sistema de fornecimento de ar ao biofiltro contribuiu para as oscilações nos resultados das análises do biogás efluente, podendo ter ocasionado uma diluição excessiva do biogás em alguns dias. O uso de um sistema de fornecimento de ar mais robusto ou com outra configuração, provavelmente evitaria estes problemas.

Sendo assim, sugere-se que, em trabalhos futuros, sejam avaliados os seguintes aspectos:

- Verificar o comportamento do sistema de biofiltração quando submetido a diferentes cargas de  $H_2S$ ;
- Operar o biofiltro durante um maior período experimental;
- Verificar o efeito de uma paralisação no fornecimento de biogás ao sistema;
- Testar diferentes materiais suportes no leito do biofiltro;
- Avaliar e controlar a perda de carga no biofiltro;
- Estudar a cinética de crescimento da biomassa no leito filtrante;
- Realizar a análise química dos compostos formados durante a remoção biológica do  $H_2S$ , tanto no leito do sistema, quanto no meio de recirculação;
- Operar o biofiltro com diferentes tempos de retenção, avaliando qual o mais indicado;
- Avaliar a eficiência na remoção de  $H_2S$  em diferentes secções do biofiltro;
- Estudar a ampliação de escala do biofiltro e a possibilidade de sua aplicação em biodigestores em escala real;
- Avaliar a influência que o  $CH_4$  e o  $CO_2$  presentes no biogás exercem sobre a remoção biológica do  $H_2S$ ;
- Estudar outros métodos de fornecimento de  $O_2$  aos microrganismos oxidantes de enxofre, evitando ao máximo a diluição do biogás.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. **A review of biogas purification processes.** *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 3, 42–71, 2009.

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

ARAÚJO, G. M. **Remoção biológica de gás sulfídrico concentrado para tratamento do biogás.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2013.

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

BARONA, A.; ELÍAS, A.; ARIAS, R.; CANO, I.; GONZÁLEZ, R. **Biofilter response to gradual and sudden variations in operating conditions.** *Biochemical Engineering Journal* 22, 25–31, 2004.

BELINI, U. L.; TOMAZELLO, M.; CHAGAS, M. P.; DIAS, C. T. S. **Caracterização da estrutura anatômica, densidade básica e morfologia de cavacos da madeira de *eucalyptus grandis* para a produção de painéis MDF.** *R. Árvore*, 32 (4), 707-713, 2008.

BOVING, T.B.; NEARY, K. **Attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban stormwater runoff by wood filters.** *Journal of Contaminant Hydrology* 91, 43–57, 2007.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2013 – Ano base 2012: Relatório Síntese.** Rio de Janeiro: EPE, 2013.

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

CHAIPRAPAT, S.; MARDTHING, R.; KANTACHOTE, D.; WONG, S.K. **Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration.** *Process Biochemistry* 46, 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*, 131, 492–499, 2013.

CHEN, L.; HOFF, S.; CAI, L.; KOZIEL, J.; ZELLE, B. **Evaluation of Wood Chip-Based Biofilters to Reduce Odor, Hydrogen Sulfide, and Ammonia from Swine Barn Ventilation Air.** *J. Air & Waste Manage.* 59, 520–530, 2009.

CHEN, L.; HOFF, S.J.; KOZIEL, J.A.; CAI, L.; ZELLE, B.; SUN, G. **Performance evaluation of a wood-chip based biofilter using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectroscopy–olfactometry.** *Bioresource Technology* 99, 7767–7780, 2008.

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*, 90 (1), 25-31, 2000.

CHUNG, Y.C.; HUANG, C.; TSENG, C.P. **Biological elimination of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> from wastegases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria.** *Chemosphere* 43, 1043-1050, 2001.

CHUNG, Y.C.; HUANG, C.; TSENG, C.P. **Operation optimization of *Thiobacillus thioparus* CH11 biofilter for hydrogen sulfide removal.** *Journal of Biotechnology*, 52, 31-38, 1996.

CHUNG, Y.C.; LIN, Y.Y.; TSENG, C.P. **Removal of high concentration of NH<sub>3</sub> and coexistent H<sub>2</sub>S by biological activated carbon (BAC) biotrickling filter.** *Bioresource Technology* 96, 1812–1820, 2005.

CONVERTI, A.; ZILLI, M.; SENE, L.; SATO, S. **Biofiltração: uma tecnologia já afirmada no tratamento de emissões gasosas.** *Farmácia & Química São Paulo*, 34(2), 26- 36, 2001.

COSTA, D.F. **Geração de energia elétrica a partir do biogás do tratamento de esgoto.** Dissertação (Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia)- Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2006.

COX, H.H.J.; DESHUSSES, A.M. **Co-treatment of H<sub>2</sub>S and toluene in a biotrickling filter.** *Chemical Engineering Journal* 3901: 1-10, 2001.

DEVINNY, J. S.; DESHUSSES, M. A.; WEBSTER, T. S. **Biofiltration for air pollution control.** 1st Ed. Florida: Lewis Publishers, 1999. 299 p.

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* 22 (10), 1066 – 1071, 2010.

DÍAZ, I.; LOPES, A.C.; PÉREZ, S.I.; FDZ-POLANCO, M. **Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion.** *Bioresource Technology* 101, 7724–7730, 2010.

DÍAZ, I.; PÉREZ, S.I.; FERRERO, E.M.; FDZ-POLANCO, M. **Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters.** *Bioresource Technology* 102, 3768–3775, 2011.

DORADO, A.D.; LAFUENTE, J.; GABRIEL, D.; GAMISANS, X. **The role of water in the performance of biofilters: Parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials.** *Journal of Hazardous Materials* 180, 693–702, 2010.

DUAN, H.; KOE, L.C.C.; YAN, R.; CHEN, X. **Biological treatment of H<sub>2</sub>S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter.** *Water Research* 40, 2629 – 2636, 2006.

DUAN, H.; YAN, R.; KOE, L.C.C.; WANG, X. **Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H<sub>2</sub>S biotrickling filtration.** *Chemosphere* 66, 1684–1691, 2007.

DUMONT, E.; ANDRÈS, Y.; CLOIREC, P. L.; GAUDIN, F. **Evaluation of a new packing material for H<sub>2</sub>S removed by biofiltration.** *Biochemical Engineering Journal* 42, 120–127, 2008.

ELIAS, A.; BARONA, A.; ARREGUY, A.; RIOS, J.; ARANGUIZ, I.; PEÑAS, J. **Evaluation of a packing material for the biodegradation of H<sub>2</sub>S and product analysis.** *Process Biochemistry* 37, 813–820, 2002.

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

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

FISCHER, M. E. **Biogas Purification: H<sub>2</sub>S Removal using Biofiltration.** *Dissertação (Master of Applied Science in Chemical Engineering) University of Waterloo. Ontario, Canada, 2010.*

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

GALERA, M. M.; CHO, E.; TUUGUU, E.; PARK, S. J.; LEE, C.; CHUNG, W. J. **Effects of pollutant concentration ratio on the simultaneous removal of NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S and toluene gases using rock wool-compost biofilter.** *Journal of Hazardous Materials* 152, 624–631, 2008.

GAUDIN, F.; ANDRES, Y.; CLOIREC, P.L. **Packing material formulation for odorous emission biofiltration.** *Chemosphere* 70, 958–966, 2008.



- HIRAI, M.; KAMAMOTO, M.; YANI, M.; SHODA, M. **Comparison of the biological H<sub>2</sub>S removal characteristics among four inorganic packing materials.** J. Biosci. Bioeng. 91, 396–402, 2001.
- HO, K.L.; CHUNG, Y.C.; LIN, Y.H.; TSENG, C.P. **Microbial populations analysis and field application of biofilter for the removal of volatile-sulfur compounds from swine wastewater treatment system.** Journal of Hazardous Materials 152, 580–588, 2008.
- HOLM-NIELSEN, J.B.; AL SEADI, T.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. **The future of anaerobic digestion and biogas utilization.** Bioresource Technology 100, 5478–5484, 2009.
- JIANG, X.; SOMMER, S.; CHRISTENSEN, K. **A review of the biogas industry in China.** Energy Policy 39, 6073–6081, 2011.
- JIANG, X.; TAY, J.H. **Removal mechanisms of H<sub>2</sub>S using exhausted carbon in biofiltration.** Journal of Hazardous Materials 185, 1543–1549, 2011.
- JIANG, X.; YAN, R.; TAY, J. H. **Transient-state biodegradation behavior of a horizontal biotrickling filter in co-treating gaseous H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub>.** Appl Microbiol Biotechnol, 81(5), 969-75, 2009b.
- JIANG, X; YAN, R.; TAY, J.H. **Developing sulfide-oxidizing biofilm on H<sub>2</sub>S-exhausted carbon for sustainable bio-regeneration and biofiltration.** Journal of Hazardous Materials 164, 726–732, 2009a.
- JIN, Y, VEIGA, M. C, KENNES, C. **Performance optimization of the fungal biodegradation of [alpha]-pinene in gas-phase biofilter.** Process Biochemistry, 41, 1722–1728, 2006.
- JIN, Y.; VEIGA, M.C.; KENNES, C. **Co-treatment of hydrogen sulfide and methanol in a single-stage biotrickling filter under acidic conditions.** Chemosphere 68, 1186–1193, 2007.
- KENNES, C., THALASSO, F. **Waste gas biotreatment technology.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology 72, 303–319. 1998.
- KIM, H.; KIM, Y.J.; CHUNG, J.S.; XIE, Q. **Long-Term Operation of a Biofilter for Simultaneous Removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub>.** J. Air & Waste Manage. Assoc. 52, 1389–1398, 2002.
- KIM, J. H.; RENE, E. R.; PARK, H. S. **Biological oxidation of hydrogen sulfide under steady and transient state conditions in an immobilized cell biofilter.** Bioresource Technology, 99, 583–588, 2008.
- KIM, S.; DESHUSSES, M.A. **Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 1. Experimental results.** Chemical Engineering Science 63, 841 – 855, 2008.

- LASTELLA, G.; TESTA, C.; CORNACCHIA, G.; NOTORNICOLA, M.; VOLTASIO, F.; SHARMA, V.K. **Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: Biogas production and its purification.** *Energy Conversion and Management* 43, 63-75, 2002.
- LEE, E.Y.; LEE, N.Y.; CHO, K.; RYU, H.W. **Removal of Hydrogen Sulfide by Sulfate-Resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11.** *Journal of Bioscience and Bioengineering* 101 (4), 309–314, 2006.
- LI, Z.; SUN, T.; ZHU, N.; CAO, X.; JIA, J. **Comparative study of using different materials as bacterial carriers to treat hydrogen sulfide.** *Appl Microbiol Biotechnol*, 81, 579–588, 2008.
- LIN, W.C.; CHEN, Y.P.; TSENG, C.P. **Pilot-scale chemical–biological system for efficient H<sub>2</sub>S removal from biogas.** *Bioresource Technology* 135, 283–291, 2013.
- LIU, C.; LIU, J.; LI, J.; HE, H.; PENG, S.; LI, C.; CHEN, Y. **Removal of H<sub>2</sub>S by co-immobilized bacteria and fungi biocatalysts in a bio-trickling filter.** *Process Safety and Environmental Protection* 9, 145–152, 2013.
- MA, Y.; ZHAO, J.; YANG, B. **Removal of H<sub>2</sub>S in waste gases by an activated carbon bioreactor.** *International Biodeterioration & Biodegradation* 57, 93–98, 2006a.
- MA, Y.L.; YANG, B.L.; ZHAO, J.L. **Removal of H<sub>2</sub>S by *Thiobacillus denitrificans* immobilized on different matrices.** *Bioresource Technology* 97, 2041–2046, 2006b.
- MAESTRE, J. P., ROVIRA, R.; ÁLVAREZ-HORNOS, F.J.; FORTUNY, M.; LAFUENTE, J.; GAMISANS, X.; GABRIEL, D. **Bacterial community analysis of a gas-phase biotrickling filter for biogas mimics desulfurization through the rRNA approach.** *Chemosphere* 80, 872–880, 2010.
- MAKER, T.M. **Wood-Chip. Heating Systems. A Guide For Institutional and Commercial Biomass Installations.** Biomass Energy Resource Center. Montpelier, Vermont, 2004.
- MANNUCCI, A.; MUNZ, G.; MORI, G.; LUBELLO, C. **Biomass accumulation modelling in a highly loaded biotrickling filter for hydrogen sulphide removal.** *Chemosphere* 88, 712–717, 2012.
- MELSE, R. W. **Air treatment techniques for abatement of emissions from intensive livestock production.** Thesis Wageningen University, Wageningen, NL, 2009.
- MELSE, R.W.; WERF, A.W. **Biofiltration for Mitigation of Methane Emission from Animal Husbandry.** *Environ. Sci. Technol.*, 39 (14), 5460–5468, 2005.
- METCALF & EDDY. INC. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4th Ed. New York: Mc-Graw Hill, Inc., 2003.
- MOHSENI, M., ALLEN, D. G., NICHOLE, K. M. **Biofiltration of alpha-pinene and its application to the treatment of pulp and paper air emission.** *TPPI J.* 81 (8), 205–211, 1998.

MONTEBELLO, A. M.; FERNÁNDEZ, M.; ALMENGLO, F.; RAMÍREZ, M.; CANTERO, D.; BAEZA, M.; GABRIEL, D. **Simultaneous methylmercaptan and hydrogen sulfide removal in the desulfurization of biogas in aerobic and anoxic biotrickling filters.** Chemical Engineering Journal, 200(202), 237–246, 2012.

MONTEBELLO, A.M.; BAEZA, M.; LAFUENTE, J.; GABRIEL, D. **Monitoring and performance of a desulphurizing biotrickling filter with an integrated continuous gas/liquid flow analyser.** Chemical Engineering Journal 165, 500–507, 2010.

MORGAN-SAGASTUME, J.M.; NOYOLA, A. **Hydrogen sulfide removal by compost biofiltration: Effect of mixing the filter media on operational factors.** Bioresource Technology 97, 1546–1553, 2006.

MORGENROTH, E.; SCHROEDER, E.D.; CHANG, D.P.Y.; SCOW, K.M. **Nutrient Limitation in a Compost Biofilter Degrading Hexane.** J. Air & Waste Manage. Assoc. 46: 300-308, 1996.

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

NAMGUNG, H.K.; AHN, H.; SONG, J. **Development of a two-phase bioreactor for the biological removal of hydrogen sulfide from biogas.** Energy Procedia 14, 1143 – 1148, 2012.

NEMATI, M.; HARRISON, S.T.L.; HANSFORD, G.S.; WEBB, C. **Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects.** Biochemical Engineering Journal I, 171-190, 1998.

NICOLAI, R.E.; JANNI, K.A. **Biofilter Media Mixture Ratio of Wood Chips and Compost Treating Swine Odors.** In: Proceedings of 1st IWA International Conference on Odour and VOC's: Measurement, Regulation and Control Techniques. Março 25-28, Sydney, Australia, 2001.

NISOLA, G. M.; TUUGUU, E.; FARNAZO, D. M.; HAN, M.; KIM, Y.; CHO, E.; CHUNG, W. J. **Hydrogen sulfide degradation characteristics of *Bordetella* sp. Sulf-8 in a biotrickling filter.** Bioprocess Biosyst Eng., 33(9), 1131-8, 2010.

OMRI, I.; BOUALLAGUI, H.; AOUIDI, F.; GODON, J. J.; HAMDI, M. **H<sub>2</sub>S gas biological removal efficiency and bacterial community diversity in biofilter treating wastewater odor.** Bioresource Technology, 102, 10202–10209, 2011.

OOTANI, Y.; YOKOMIZO, Y.; SUZUKI, F. **Carrier packed biological deodorization system.** J. Odor Res. Eng., 22, 136–137, 1991.

OPRIME, M.E.A.G.; GARCIA, O.; CARDOSO, A.A. **Oxidation of H<sub>2</sub>S in acid solution by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*.** Process Biochemistry 37, 111–114, 2001.

OYARZÚN, P.; ARANCIBIA, F.; CANALES, C.; AROCA, G.E. **Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus***. *Process Biochemistry* 39 165 – 170, 2003.

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

PANTOJA, J.L.R.; SADER, L.T.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; FORESTI, E.; SILVA, E.L. **Performance evaluation of packing materials in the removal of hydrogen sulphide in gas-phase biofilters: Polyurethane foam, sugarcane bagasse, and coconut fibre**. *Chemical Engineering Journal* 158, 441–450, 2010.

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

PERSSON, M.; JÖNSSON O.; WELLINGER, A. **Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection**, IEA Bioenergy Task 37 –Energy from Biogas and Landfill Gas, 2006.

POESCHL, M.; WARD, S.; OWENDE, P. **Prospects for expanded utilization of biogas in Germany**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 1782–1797, 2010.

POTIVICHAYANON, S.; POKETHITIYOOK, P.; KRUATRACHUE, M. **Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system**. *Process Biochemistry* 41, 708–715, 2006.

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

RAMÍREZ-LÓPEZ, E.; CORONA-HERNÁNDEZ, J.; DENDOOVEN, L.; RANGEL, P.; THALASSO, F. **Characterization of five agricultural by-products as potential biofilter carriers**. *Bioresource Technology* 88, 259–263, 2003.

RAMÍREZ-SÁENZ, D.; ZARATE-SEGURA, P. B.; GUERRERO-BARAJAS, C.; GARCÍA-PEÑA, E. I. **H<sub>2</sub>S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: Clean-up process for biogas potential use**. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1272–1281, 2009.

RAO, A.G.; RAVICHANDRA, P.; JETTY, A. **Operation of Biofilter with Mixed Agricultural Residue as Filter Material: Effects of Humidification and Inlet Hydrogen Sulfide Volume fraction on the Performance**. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 20 (2), 189–196, 2006.

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. **Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review**. *Energy Conversion and Management* 52, 3369–3375, 2011.

RATTANAPAN, C.; KANTACHOTE, D.; YAN, R.; BOONSAWANG, P. **Hydrogen sulfide removal using granular activated carbon biofiltration inoculated with *Alcaligenes faecalis* T307 isolated from concentrated latex wastewater.** International Biodeterioration & Biodegradation 64, 383 – 387, 2010.

RATTANAPAN, C.; OUNSAHEHA, W. **Removal of Hydrogen Sulfide Gas using Biofiltration - a Review.** Walailak J Sci & Tech, 9(1), 9-18, 2012.

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

RODRIGUEZ, G.; DORADO, A.D.; BONSFILLS, A.; SANAHUJA, R.; GABRIEL, D.; GAMISANS, X. **Optimization of oxygen transfer through venturi-based systems applied to the biological sweetening of biogas.** Chem Technol Biotechnol 87, 854–860, 2012.

ROOSTA, A.; JAHANMIRI, A.; MOWLAB, D.; NIAZIC, A. **Mathematical modeling of biological sulfide removal in a fed batch bioreactor.** Biochemical Engineering Journal 58– 59, 50– 56, 2011.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. **Techniques for transformation of biogas to biomethane.** Biomass and Bioenergy 35, 1633-1645, 2011.

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

SCHOLZ, M.; MELIN, T.; WESSLING, M. **Transforming biogas into biomethane using membrane technology.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 17, 2013.

SCHOMAKER, A. H. H. M.; BOERBOOM, A. A. M.; VISSER, A.; PFEIFER, A. E. **Anaerobic Digestion of Agro-Industrial Wastes: Information Networks. Technical Summary of Gas Treatment,** DG12-SSMI Ed., AD-NETT report, Netherlands, 2000.

SCHREIBER, D. C.; PAVLOSTATHIS, S. G. **Biological oxidation of thiosulfate in mixed heterotrophic/autotrophic cultures.** Wat. Res, 32 (5), 1363-1372, 1998.

SERCU, B. **Odour removal in relation with the activity and composition of the microbial communities in biofilters and biotrickling filters.** Tese de PhD (Applied Biological Sciences), Ghent University, Bélgica, 2006.

SHAREEFDEEN, Z.; SHAIKH, A.A.; AHMED, A. **Steady-state biofilter performance under non-isothermal conditions.** Chemical Engineering and Processing 48, 1040–1046, 2009.

SHINABE, K.; OKETANI, S.; OCHI, T.; MATSUMURA, M. **Characteristics of Hydrogen Sulfide Removal by *thiobacillus thiooxidans* KS1 Isolated from a Carrier-Packed**

**Biological Deodorization System.** JOURNAL OF FERMENTATION AND BIOENGINEERING. 80 (6), 592-598, 1995.

SINGH, S. P.; PRERNA, P. **Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 1569–1575, 2009.

SOREANU, G.; AL-JAMAL, M.; BELAND, M. **Biogas treatment using an anaerobic biosystem.** Proc. Proceedings of the 3rd Canadian Organic Residuals Recycling Conference, Calgary, AB, 2005.

SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M. **Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes- A review.** Canadian biosystems engineering, 48, 1-14, 2006.

TACLA, R. **Aproveitamento de Resíduos Industriais para a Biofiltração do Sulfeto De Hidrogênio.** 2004. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

TRUONG, L. V. A.; ABATZOGLOU, N. **A H<sub>2</sub>S Reactive Adsorption Process for the Purification of Biogas Prior to its use as a Bioenergy Vector.** Biomass Bioenerg., 29(2), 142-151, 2005.

VAN DER BERG, L.; KENNEDY, K.J. **Comparison of advanced anaerobic reactors.** In: Proceedings of III International Conference on Anaerobic digestion, Boston, NRCC n°. 22613, 1983.

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

VERGARA-FERNÁNDEZ, A.; MOLINA, L.L.; PULIDO, N.A.; AROCA, G. **Effects of gas flow rate, inlet concentration and temperature on the biofiltration of toluene vapors.** Journal of Environmental Management 84, 115–122, 2007.

WANDER, P. R. **Utilização de resíduos de madeira e lenha como alternativas de energias renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do estado do Rio Grande do Sul.** Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2001.

YADVIKA, SANTOSH, SREEKRISHNAN, T.R.; KOHLI, S.; RANA, V. **Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review.** Bioresource Technology 95, 1–10, 2004.

YANG, C.; CHEN, H.; ZENG, G.; YU, G.; LUO, S. **Biomass accumulation and control strategies in gas biofiltration.** Biotechnology Advances 28, 531–540, 2010.

ZAROOK, S. M.; SHAIKH, A. A.; ANSAR, Z. **Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model.** Chemical Engineering Science 52 (5), 759-773, 1997.

## APÊNDICES

**Apêndice A - Variação da temperatura e do pH ao longo do período de aclimação dos microrganismos no biofiltro.**

<b>Data</b>	<b>Tempo (dias)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>pH</b>
16/09/2013	1	24,3	4,14
17/09/2013	2	25,9	4,05
18/09/2013	3	25,8	3,98
19/09/2013	4	24,9	4,03
20/09/2013	5	26,5	4,2
22/09/2013	7	25,9	4,75
23/09/2013	8	24,9	4,83
24/09/2013	9	24,8	5,12
25/09/2013	10	25,5	5,32
26/09/2013	11	25,6	5,05
27/09/2013	12	25,7	4,96
28/09/2013	13	26,4	5,27
29/09/2013	14	26,3	4,99
30/09/2013	15	26,1	3,95
01/10/2013	16	26	3,31
02/10/2013	17	26,3	3,46
03/10/2013	18	26,5	3,43

**Apêndice B - Resultados da remoção biológica do H<sub>2</sub>S pelo sistema de biofiltração.**

Data	Tempo de operação (dias)	Replicata	Conc. de H <sub>2</sub> S efluente Replicatas (ppmv)	Conc. de H <sub>2</sub> S efluente (ppmv)	Desvio Padrão (ppmv)	Conc. de H <sub>2</sub> S afluente (ppmv)	Taxa de carregamento mássico volumétrico (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Eficiência na remoção de H <sub>2</sub> S (%)	Capacidade de eliminação (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	pH
04/10/2013	1	1	-	2350	665	10000	174	77	133	26,9	3,62
		2	1880								
		3	2820								
07/10/2013	4	1	1630	1679	69	10000	174	83	145	25,8	3,48
		2	-								
		3	1728								
08/10/2013	5	1	2567	3143	814	10000	174	69	119	22,5	3,25
		2	3719								
		3	-								
09/10/2013	6	1	4026	4856	728	10000	174	51	89	24,3	3,38
		2	5156								
		3	5387								
10/10/2013	7	1	5191	5080	357	10000	174	49	85	26,5	3,31
		2	4680								
		3	5368								
11/10/2013	8	1	2692	2591	237	10000	174	74	129	27,1	3,34
		2	2320								
		3	2760								
13/10/2013	10	1	3230	3223	269	10000	174	68	118	28,5	3,39
		2	2950								
		3	3488								
14/10/2013	11	1	2659	2764	581	10000	174	72	126	26,9	3,48
		2	3390								
		3	2242								



**Apêndice B** - Resultados da remoção biológica do H<sub>2</sub>S pelo sistema de biofiltração (Continuação).

Data	Tempo de operação (dias)	Replicata	Conc. de H <sub>2</sub> S efluente Replicatas (ppmv)	Conc. de H <sub>2</sub> S efluente (ppmv)	Desvio Padrão (ppmv)	Conc. de H <sub>2</sub> S afluente (ppmv)	Taxa de carregamento mássico volumétrico (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Eficiência na remoção de H <sub>2</sub> S (%)	Capacidade de eliminação (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	pH
15/10/2013	12	1	4554	4117	673	10000	174	59	102	24,9	3,09
		2	4455								
		3	3341								
16/10/2013	13	1	2716	2894	252	10000	174	71	123	25,9	2,88
		2	3072								
		3	-								
17/10/2013	14	1	3789	3537	226	10000	174	65	112	25,7	2,63
		2	3472								
		3	3350								
18/10/2013	15	1	306	280	36	10000	174	97	169	24,8	2,53
		2	-								
		3	254								
19/10/2013	16	1	491	370	171	10000	174	96	167	26,8	2,41
		2	-								
		3	249								
21/10/2013	18	1	2258	2681	374	10000	174	73	127	27	2,07
		2	2814								
		3	2970								
22/10/2013	19	1	3975	4221	215	10000	174	58	100	25,6	2,09
		2	4310								
		3	4377								
23/10/2013	20	1	-	1786	140	10000	174	82	143	25,5	1,77
		2	1687								
		3	1885								

**Apêndice B** - Resultados da remoção biológica do H<sub>2</sub>S pelo sistema de biofiltração (Continuação).

Data	Tempo de operação (dias)	Replicata	Conc. de H <sub>2</sub> S efluente Replicatas (ppmv)	Conc. de H <sub>2</sub> S efluente (ppmv)	Desvio Padrão (ppmv)	Conc. de H <sub>2</sub> S afluente (ppmv)	Taxa de carregamento mássico volumétrico (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Eficiência na remoção de H <sub>2</sub> S (%)	Capacidade de eliminação (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	pH
24/10/2013	21	1	1146	1041	149	10000	174	90	156	27	1,76
		2	-								
		3	935								
25/10/2013	22	1	1644	1595	151	10000	174	84	146	23,6	1,84
		2	1716								
		3	1426								
27/10/2013	24	1	1563	1613	47	10000	174	84	146	27,5	1,57
		2	1655								
		3	1620								
28/10/2013	25	1	1823	1833	265	10000	174	82	142	22,8	1,83
		2	1573								
		3	2103								
29/10/2013	26	1	736	927	177	10000	174	91	158	22,4	1,89
		2	957								
		3	1087								
30/10/2013	27	1	1316	1276	68	10000	174	87	152	24,6	1,79
		2	1316								
		3	1198								
31/10/2013	28	1	990	896	83	10000	174	91	158	21,3	1,87
		2	831								
		3	867								
01/11/2013	29	1	760	885	108	10000	174	91	158	22,5	1,85
		2	954								
		3	939								

**Apêndice B** - Resultados da remoção biológica do H<sub>2</sub>S pelo sistema de biofiltração (Continuação).

Data	Tempo de operação (dias)	Replicata	Conc. de H <sub>2</sub> S efluente Replicatas (ppmv)	Conc. de H <sub>2</sub> S efluente (ppmv)	Desvio Padrão (ppmv)	Conc. de H <sub>2</sub> S afluente (ppmv)	Taxa de carregamento mássico volumétrico (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Eficiência na remoção de H <sub>2</sub> S (%)	Capacidade de eliminação (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	pH
02/11/2013	30	1	3270	3260	347	10000	174	67	117	25,3	1,78
		2	2907								
		3	3602								
06/11/2013	34	1	2997	3073	108	10000	174	69	120	27,6	2,55
		2	-								
		3	3149								
07/11/2013	35	1	-	3681	729	10000	174	63	110	27,7	2,68
		2	3166								
		3	4196								
08/11/2013	36	1	3718	3653	92	10000	174	63	110	28,2	2,32
		2	-								
		3	3587								
09/11/2013	37	1	3436	3592	220	10000	174	64	111	28,5	2,15
		2	-								
		3	3748								

**Apêndice C - Resultados da concentração de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> efluente no biogás.**

<b>Data</b>	<b>Tempo de operação (d)</b>	<b>Replicata</b>	<b>Conc. CH<sub>4</sub> efluente Replicatas (ppmv)</b>	<b>Concentração CH<sub>4</sub> efluente (ppmv)</b>	<b>Desvio padrão CH<sub>4</sub> (ppmv)</b>	<b>Conc. CO<sub>2</sub> efluente Replicatas (ppmv)</b>	<b>Concentração CO<sub>2</sub> efluente (ppmv)</b>	<b>Desvio padrão CO<sub>2</sub> (ppmv)</b>
04/10/2013	1	1	563602	573109	8285	209689	211147	1299
		2	576942			212179		
		3	578784			211574		
08/10/2013	5	1	-	501115	10678	-	299467	5494
		2	508665			303352		
		3	493564			295582		
09/10/2013	6	1	521462	517634	5413	333837	331159	3788
		2	-			-		
		3	513807			328480		
10/10/2013	7	1	-	346522	20844	-	243630	11229
		2	331783			235690		
		3	361261			251570		
13/10/2013	10	1	449282	449282	-	218511	218511	-
		2	-			-		
		3	-			-		
15/10/2013	12	1	646862	644137	3602	343069	342408	1177
		2	640054			341049		
		3	645496			343105		
17/10/2013	14	1	571305	576948	5378	192295	192804	715
		2	577524			192497		
		3	582014			193622		
18/10/2013	15	1	575661	573435	2112	203835	202632	1054
		2	571461			202188		
		3	573184			201872		

**Apêndice C - Resultados da concentração de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> efluente no biogás (Continuação).**

Data	Tempo de operação (d)	Replicata	Conc. CH <sub>4</sub> efluente Replicatas (ppmv)	Concentração CH <sub>4</sub> efluente (ppmv)	Desvio padrão CH <sub>4</sub> (ppmv)	Conc. CO <sub>2</sub> efluente Replicatas (ppmv)	Concentração CO <sub>2</sub> efluente (ppmv)	Desvio padrão CO <sub>2</sub> (ppmv)
19/10/2013	16	1	545183	543415	5453	165133	162967	2266
		2	547765			163154		
		3	537298			160613		
21/10/2013	18	1	553950	552277	3220	185911	184934	1388
		2	554316			185547		
		3	548565			183345		
22/10/2013	19	1	620631	655144	34391	231092	238272	7167
		2	655390			238295		
		3	689411			245427		
23/10/2013	20	1	-	420770	-	-	152768	-
		2	420770			152768		
		3	-			-		
24/10/2013	21	1	597812	624001	22693	311450	323283	10305
		2	636331			328110		
		3	637860			330288		
27/10/2013	24	1	341534	346239	5402	232298	234232	2550
		2	345045			233276		
		3	352138			237122		
28/10/2013	25	1	387374	390058	2462	276456	278212	1745
		2	392213			279945		
		3	390587			278233		
31/10/2013	28	1	628475	628475	-	337561	337561	-
		2	-			-		
		3	-			-		

**Apêndice C** - Resultados da concentração de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> efluente no biogás (Continuação).

Data	Tempo de operação (d)	Replicata	Conc. CH <sub>4</sub> efluente Replicatas (ppmv)	Concentração CH <sub>4</sub> efluente (ppmv)	Desvio padrão CH <sub>4</sub> (ppmv)	Conc. CO <sub>2</sub> efluente Replicatas (ppmv)	Concentração CO <sub>2</sub> efluente (ppmv)	Desvio padrão CO <sub>2</sub> (ppmv)
02/11/2013	30	1	626487	635550	14634	274778	275256	4942
		2	627730			270570		
		3	652433			280419		
06/11/2013	34	1	554052	548103	8413	278472	274863	5105
		2	-			-		
		3	542154			271253		
07/11/2013	35	1	-	632546	-	-	349905	-
		2	-			-		
		3	632546			349905		
09/11/2013	37	1	583940	589769	8244	333013	338393	7608
		2	595598			343772		
		3	-			-		