

REMOÇÃO DE H₂S DE AR POR *THIOBACILLUS DENITRIFICANS* UTILIZANDO BIOFILTRO PERCOLADOR

R. B. Solcia¹, M. R. Muñoz², D. Cantero², D. Bevilaqua¹, O. Garcia Jr¹

¹Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Rua Prof. Francisco Degni s/n, Araraquara, SP, 14800-810. e-mail: resolcia@iq.unesp.br

²Departamento de Engenharia Química e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Ciências, Universidade de Cádiz

Campus de Puerto Real, Cádiz, Espanha, CP 11510. e-mail: martin.ramirez@uca.es

RESUMO

O sulfeto de hidrogênio é um gás com odor desagradável e altamente tóxico. É emitido em diversas atividades industriais além de ser encontrado naturalmente no petróleo, no gás natural e em gases vulcânicos. Os processos químicos para remoção de H₂S possuem altos custos uma vez que requerem reagentes químicos e elevado consumo de energia. Por esta razão, a remoção de H₂S mediante tratamento biológico é uma alternativa para os processos convencionais. Neste sentido este trabalho estudou a eficiência de remoção de H₂S de ar por *Thiobacillus denitrificans* imobilizado sobre espuma de poro aberto de poliuretano em um biofiltro percolador. Durante o período de funcionamento do biofiltro foi realizada a imobilização do *Thiobacillus denitrificans* sobre o suporte, além do estudo do efeito inibitório da concentração de sulfato no meio de nutrientes em recirculação, o efeito do pH e da carga de alimentação de H₂S. Os resultados mostraram que a espuma de poro aberto de poliuretano é um bom suporte para a imobilização deste micro-organismo e que com o aumento do pH a porcentagem de remoção de H₂S aumentou, sendo que nas condições utilizadas, o intervalo de pH ótimo ficou entre 7,6 - 8,5. O efeito inibitório da concentração de sulfato foi observado a partir de 16,5 g.L⁻¹ e a carga de alimentação máxima de H₂S alcançada foi em torno de 23,0 g S⁰.m⁻³.h⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Biofiltro percolador, H₂S, *Thiobacillus denitrificans*.

1. INTRODUÇÃO

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

O H₂S está presente naturalmente no petróleo, no gás natural, em mananciais de enxofre, em gases vulcânicos e em pântanos, mas pode ser gerado e emitido em diversas atividades industriais como no refino do petróleo, na produção de papel e celulose, no processamento de alimentos, no processamento de gás natural e no tratamento de águas residuais. É importante destacar a geração de H₂S em estações de tratamento de águas residuais, uma vez que neste caso, o gás sulfídrico é considerado o maior contribuinte na geração de odores (Gabriel; Deshusses, 2003).

Normalmente, o controle de H₂S é realizado utilizando lavadores químicos que consistem em torres com recheios especiais, onde a corrente gasosa ascendente entra em contato com sais alcalinos ou com agentes oxidantes. No entanto, esse método possui algumas desvantagens consideráveis como o alto custo de operação, já que necessita de reagentes químicos e energia (Gabriel; Deshusses, 2003).

Neste contexto, o uso de micro-organismos capazes de oxidar H₂S e produzir enxofre elementar ou sulfato é considerado uma alternativa com potencial para o tratamento em larga escala desse gás (Janssen *et al.*, 2001). As tecnologias biológicas possuem várias vantagens, pois não necessitam de catalisadores ou agentes oxidantes, produzem pouca lama biológica e possui baixo consumo energético (Gómez; Cantero, 2007). Dentre as tecnologias biológicas está o biofiltro percolador que consiste de uma coluna recheada com um material sintético de elevada área superficial específica, sobre o qual se desenvolve um biofilme, através do qual se passa ar contaminado, em fluxo paralelo ou cruzado, com uma fase móvel líquida. Essa fase líquida consiste em uma solução de nutrientes inorgânicos essenciais para o crescimento e a manutenção dos micro-organismos no biofilme (Leson; Winer, 1991). Os contaminantes são absorvidos e se difundem através da fase líquida ficando à disposição do biofilme, que irá degradá-los.

Neste sentido, o presente trabalho foi proposto com a finalidade de estudar o uso de biofiltros percoladores, recheados com espuma de poro aberto de poliuretano, para a remoção de H₂S de ar, com vista na atual necessidade do estudo de novas tecnologias alternativas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Micro-organismos e meio de cultivo

Para a realização dos ensaios foi utilizada a linhagem bacteriana *Thiobacillus denitrificans* DSM12475, fornecida pela *German Collection of Microorganisms and Cell Culture* (DSMZ). Para o crescimento e a manutenção periódica da linhagem bacteriana foi utilizado o meio de cultivo recomendado pela DSMZ (Meio 113), que contém sais minerais e tiosulfato de sódio como fonte de energia. As soluções foram esterilizadas em autoclave (121 °C, 15 minutos) ou por filtração em membrana (filtro de 0,22µm de diâmetro).

2.2 Sistema experimental

O sistema experimental utilizado neste trabalho está representado na Figura 1. O biofiltro percolador foi composto por uma coluna de PVC transparente (105,6 mm de diâmetro interno e altura útil de 317 mm) recheada com cubos de 8 cm³ de espuma de poro aberto de poliuretano (600 m².m⁻³ de área superficial específica e densidade de 35 kg.m⁻³).

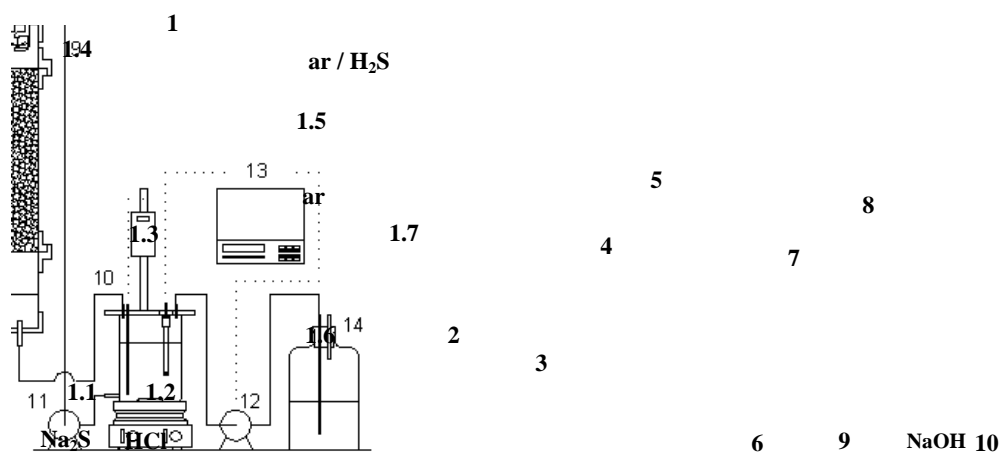


Figura 1. Sistema experimental de remoção de H₂S

1. Sistema de geração de H₂S; 1.1. Depósito de Na₂S; 1.2. Depósito de HCl; 1.3. Bombas peristálticas; 1.4. Painel de controle; 1.5. Coluna de PVC recheada com esferas de vidro;
- 1.6. Depósito de resíduos; 1.7. Rotâmetros de ar; 2. Umidificador; 3. Depósito de expansão;
4. Filtro; 5. Biofiltro percolador; 6. Bomba de recirculação de nutrientes; 7. Rotâmetro para a solução de nutrientes em recirculação; 8. Controlador de pH; 9. Bomba de adição de NaOH;
10. Depósito de NaOH

O meio de cultivo descrito anteriormente, sem a fonte de energia (tiosulfato), foi recirculado constantemente sobre o leito recheado, utilizando-se uma bomba magnética (Magnetic pump MP15R) e um rotâmetro de líquido (ABB D10A11). O pH foi controlado através da adição de NaOH, utilizando-se um controlador de pH (Crison Multimeter 44) conectado a um eletrodo (Crison 5303) e a uma bomba peristáltica (Cole Parmer 7542-30).

A geração de H_2S , para a alimentação do biofiltro, foi baseada na reação química entre HCl e Na_2S . As duas soluções foram gotejadas no topo de uma coluna de PVC (63 mm de diâmetro), recheada com esferas de vidro de 5 mm de diâmetro, até uma altura de 175 mm. Ar procedente de um compressor industrial foi passado em contracorrente para arrastar o gás sulfídrico formado. A variação da concentração de H_2S foi obtida pela variação da concentração de Na_2S e de HCl e/ou pela variação da velocidade de gotejamento das soluções no topo da coluna. O gás foi diluído com ar e homogeneizado em um depósito de expansão. Antes da diluição do gás, o ar passou por uma coluna de água destilada (63 mm de diâmetro e 450 mm de altura), para umidificar a corrente de entrada do biofiltro. A vazão de entrada do gás foi controlada utilizando-se um rotâmetro (Brooks instrument BV). A corrente de entrada foi filtrada (0,2 μ m de diâmetro) para manter o biofiltro asséptico.

2.3 Experimentos de Biofiltração

A imobilização dos micro-organismos foi realizada mediante percolação do cultivo de *Thiobacillus denitrificans* sobre o suporte. O meio de cultivo foi recirculado continuamente até o esgotamento do substrato (tiosulfato). Neste momento, o meio de cultivo foi substituído por meio fresco, deixando nos dois primeiros ciclos 50% de inóculo e nos ciclos seguintes retirando-o totalmente. A vazão de recirculação de nutrientes utilizada foi de 80 L.h⁻¹ (velocidade superficial do líquido de 9,13 m.h⁻¹) e o pH do meio de recirculação foi mantido em 7,0. Foram realizadas medidas diárias de concentração de tiosulfato e concentração celular em suspensão. Após a imobilização da biomassa, o biofilme foi adaptado ao H_2S . Para isto, o meio de cultivo em recirculação foi substituído por um meio formulado de forma idêntica ao descrito acima, mas sem a fonte de substrato (tiosulfato), iniciando-se, ao mesmo tempo, a alimentação de ar/ H_2S .

Após a adaptação dos micro-organismos ao H_2S , os parâmetros estudados foram o efeito da concentração de sulfato no meio de cultivo em recirculação, o efeito do pH e da carga de alimentação de H_2S . As condições operacionais usadas em cada experimento estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais utilizadas nos experimentos.

Etapas	pH	EBRT (s)	Cin (ppmv)	Carga de entrada (g S ^o .m ⁻³ .h ⁻¹)	Velocidade superficial do meio líquido (m.h ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (g.L ⁻¹)
1. Adaptação	7,0 ± 0,1	37	44 ± 3	5,6 ± 0,4	9,13	<10
2. Estudo do pH	6,9 a 8,6	37	54 ± 1	6,8 ± 0,2	9,13	<10
3. Estudo do efeito inibitório da concentração de sulfato	7,9 ± 0,1	37	49 a 145	6,2 a 18	9,13	3 a 17
5. Estudo do efeito da concentração de H ₂ S na entrada	7,5 ± 0,1	34	73 ± 1 97 ± 1 132 ± 1 157 ± 1	10 ± 0,1 13 ± 0,1 19 ± 2 23	18,3	<10

2.4 Técnicas analíticas

A concentração de H₂S na fase gasosa (entrada e saída) foi medida usando um sensor específico (Industrial Scientific Corporation Gasbadge pro 15071, USA). A concentração de sulfato foi determinada pelo método padrão de turbidimetria (Clescerl *et al.*, 1989). A concentração de tiosulfato e de sulfetos dissolvidos no meio líquido em recirculação (H₂S/HS⁻/S²⁻) foram analisados por iodometria de acordo com Rodier (1998). A quantidade de biomassa imobilizada no suporte e a concentração celular em suspensão foram determinadas por contagem em câmara de Neubauer, em um microscópio *Olympus* BH-2.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da concentração de sulfato no meio de cultivo em recirculação

O efeito inibitório da concentração de sulfato foi estudado a fim de se determinar qual é a concentração que não deve ser ultrapassada no meio de nutrientes em recirculação para que o sistema não se desestabilize. Segundo Sublette (1998), para o *Thiobacillus denitrificans* o efeito inibitório da concentração de sulfato ocorre em concentrações que excedem 24 g.L⁻¹ e está relacionado ao aumento da força iônica do meio. Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, o *Thiobacillus denitrificans* foi inibido a partir de concentrações de 16,5 g.L⁻¹ de sulfato (dados não mostrados). O efeito do acúmulo de sulfato, produto da oxidação do H₂S, no meio líquido em recirculação foi visualizado através do acúmulo de sulfetos no meio líquido.

3.2 Efeito do pH

No processo de oxidação do H_2S , o pH do meio de recirculação de nutrientes tem grande influência porque afeta a concentração de H_2S neste meio e, além disso, ao se tratar de remoção biológica, cada micro-organismo tem um pH ótimo no qual se obtém a velocidade máxima de consumo de substrato. Para o *Thiobacillus denitrificans*, o pH ótimo está situado entre 6,8 e 7,4 (Kelly *et al.*, 2005), mas nos biofilmes deve se considerar que o micro-organismo pode estar exposto a um pH ligeiramente diferente ao medido no meio líquido.

Para estudar o efeito do pH no meio de nutrientes em recirculação, este foi aumentado até que fosse observado o acúmulo de sulfetos totais no meio, pois uma vez iniciado o acúmulo, isso significa que uma porcentagem da remoção de H_2S deve-se à absorção (química) e, portanto, a remoção não se deve, exclusivamente, a ação biológica. Observou-se que a porcentagem de remoção aumentou com o aumento do pH, até valores próximos a 7,6, mesmo em valores acima do ótimo de crescimento do micro-organismo. Este resultado é comparável com o obtido por Gong e Zhang (2006) os quais estudaram um reator aeróbio para oxidação de H_2S por *Thiobacillus denitrificans*, e constataram que em valores de pH entre 6 e 8, o acúmulo de sulfetos no meio líquido é muito pequeno e a taxa de oxidação química aumenta com o aumento do valor de pH. No presente ensaio, o acúmulo de sulfetos totais no meio líquido iniciou-se apenas em valores de pH em torno de 8,6 e o intervalo ótimo de pH, nas condições estudadas, foi entre 7,6 e 8,5.

3.3 Efeito da carga de entrada de H_2S

Foram realizadas medidas de concentração de H_2S ao longo do biofiltro (Figura 2) em paralelo com o aumento da concentração de entrada de 73 ppmv ($10,0 \text{ g S}^0 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) a 157 ppmv ($23 \text{ g S}^0 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$). Foi observado que a maior porcentagem de remoção ocorreu na primeira posição do biofiltro e que ao aumentar a concentração de alimentação de H_2S , a tendência foi diminuir a porcentagem ao longo do biofiltro.

Também neste ensaio, a sensibilidade do *Thiobacillus denitrificans* a sulfetos, já descrita anteriormente (SUBLETTE *et al.*, 1998), foi confirmada já que acima de $23,0 \text{ g S}^0 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ houve o acúmulo de sulfetos no meio líquido.

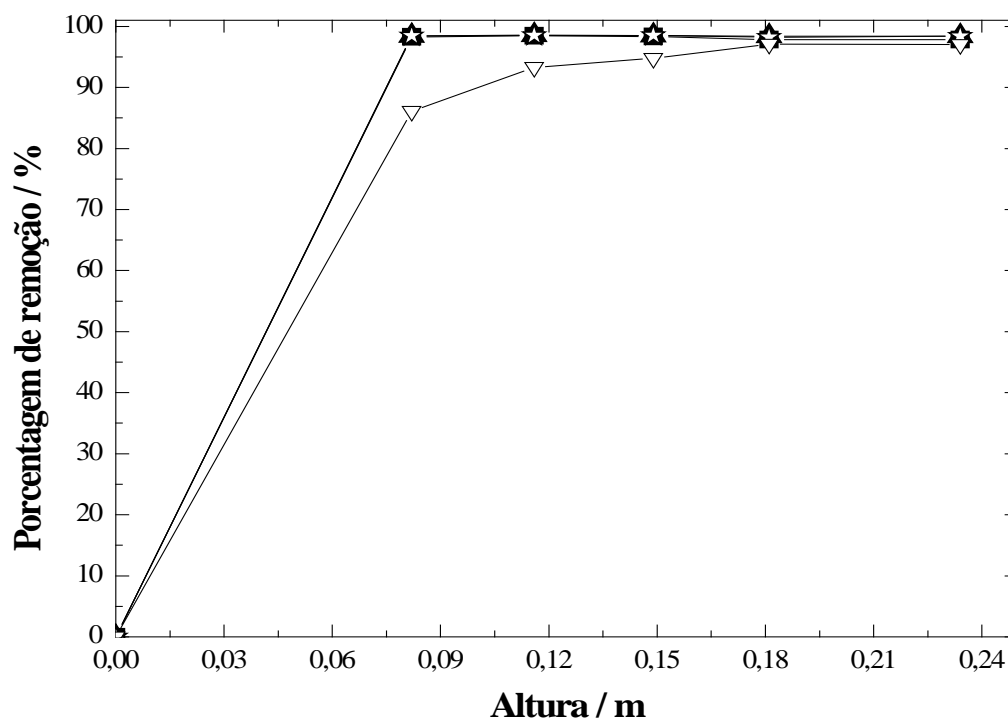


Figura 2. Porcentagem de remoção em função da altura do biofiltro, a distintas concentrações de H_2S : (■) 73 ppmv, (▲) 97 ppmv, (☆) 132 ppmv e (▽) 157 ppmv

4. CONCLUSÕES

A elevação do pH aumentou a porcentagem de remoção de H_2S , mesmo em valores acima do ótimo de crescimento do micro-organismo, sendo que nas condições utilizadas, o intervalo de pH ótimo para o *Thiobacillus denitrificans* foi entre 7,6 e 8,5. O efeito inibitório da concentração de sulfato foi observado a partir de $16,5 \text{ g.L}^{-1}$. A carga de alimentação máxima de H_2S alcançada foi em torno de $23,0 \text{ g S}^{\circ}.\text{m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, acima deste valor houve a inibição dos micro-organismos.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos são devidos a Universidade de Cádiz por toda a infra-estrutura concedida para a realização deste trabalho, ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelas bolsas concedidas ao OGJ e a RBS e a Rede Alfa BIOPROAM Tecnologias limpas para a sustentabilidade e proteção do meio ambiente pelo apoio financeiro a RBS.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

GABRIEL, D.; DESHUSSES, M. A. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. **Engineering**, v. 100, n. 11, p. 6308-6312, 2003.

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

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

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

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

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

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

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