

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**BIOFILTRAÇÃO E BIOPERCOLAÇÃO DE**  
**METANO PRESENTE EM GASES RESIDUAIS**  
**GERADOS EM PROCESSOS ANAERÓBIOS**

**Emanuel Manfred Freire Brandt**

**Belo Horizonte**

**2016**

**BIOFILTRAÇÃO E BIOPERCOLAÇÃO DE  
METANO PRESENTE EM GASES RESIDUAIS  
GERADOS EM PROCESSOS ANAERÓBIOS**

**Emanuel Manfred Freire Brandt**

**Emanuel Manfred Freire Brandt**

**BIOFILTRAÇÃO E BIOPERCOLAÇÃO DE METANO  
PRESENTE EM GASES RESIDUAIS GERADOS EM  
PROCESSOS ANAERÓBIOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: saneamento

Linha de pesquisa: Tratamento de águas residuárias

Orientador: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2016

B821b

Brandt, Emanuel Manfred Freire.

Biofiltração e biopercolação de metano presente em gases residuais gerados em processos anaeróbicos [manuscrito] / Emanuel Manfred Freire Brandt. – 2016.

xi, 196 f., enc.: il.

Orientador: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 179-196.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Saneamento - Teses. 3. Metano - Teses. 4. Escória - Teses. 5. Vermiculita - Teses. I. Chernicharo, Carlos Augusto de Lemos. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

*Á minha esposa Sue Ellen e aos meus pais.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, ao Prof. Carlos Chernicharo, que há mais de sete anos vem me proporcionando oportunidades de convívio, amizade, desenvolvimento profissional e acadêmico. Agradeço pela compreensão e incentivo nos momentos difíceis dessa trajetória.

À minha amada esposa Sue Ellen, colega de profissão e pós-graduação, eterna companheira; agradeço com imenso carinho por todo apoio.

Aos meus pais Wilfred e Rowena, minha madrasta Heloisa e minhas irmãs Marina e Aline, por me apoiarem em todos os sentidos e pela compreensão nos momentos de privação de convívio, necessários para dedicação ao trabalho.

Aos professores, técnicos, e demais colegas do DESA e do PPGSMARH. Em especial: Profa. Juliana Araújo, pelas enormes contribuições no trabalho; Prof. Cláudio Souza, pelo apoio incondicional ao grupo de pesquisa; Profa. Camila Amorim e Prof. Cesar Mota, pelo exemplo profissional e amizade; Cintia Leal, pelo apoio nas análises microbiológicas; Suzane Inácio, pelo eficiente e essencial trabalho administrativo; Alessandra Martins, Alyne Duarte, André Rosa, Aracele Santos, Bernardo Ornelas, Bruna Lopes, Déborah Melo, Carlos Díaz, Felipe Colturato, Érika Abreu, Grazi Garcia, Jackson Pereira, Juliana Bohrer, Katia Gutierrez, Laura Hamdan, Lívia Lobato, Lucas Vassalle, Paulo Almeida, Renata Franco, Roberto Glória, Thiago Bressani, pela atenção e amizade.

Um agradecimento especial aos alunos de iniciação científica, co-participantes deste trabalho e verdadeiros guerreiros: Felipe Duarte, João Paulo Vieira, Vinícius Melo, Maria Eugênia, Sarah Almeida, Mariana Colen e Maria Clara.

À Iara Melo e ao Júlio Esteve, pelo apoio na secretaria do PPGSMARH.

A todos colegas, amigos e familiares que igualmente acreditaram neste trabalho.

Ao suporte administrativo, técnico e financeiro das seguintes organizações: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); Fundação Nacional de Saúde (FUNASA); Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP); Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG); Pró-reitora de Pesquisa da Universidade Federal de Minas Gerais e (PRPq/UFMG); Fundação Christiano Ottoni (FCO).

Por fim, a Deus por mais uma oportunidade e experiência na vida.

## RESUMO

Este estudo investigou os processos de biofiltração e de biopercolação do metano ( $\text{CH}_4$ ) em mistura com ar em concentrações típicas das emissões fugitivas (gases residuais) geradas a partir da dessorção de gases dissolvidos nos efluentes de reatores anaeróbios utilizados no tratamento de esgoto sanitário (de 0,3 a 3,3 %<sub>v/v</sub>). Os biofiltros e biopercoladores foram operados em escala de bancada (volume útil = 7,9 L), sendo submetidos a diferentes cargas volumétricas (aprox. 3 a 152  $\text{gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ) e tempos de detenção em leito vazio (42,8 a 7,4 min). Avaliou-se o uso dos seguintes novos materiais para a composição dos leitos filtrantes dos biorreatores, misturados ou não a uma fração orgânica de substrato da compostagem de resíduos verdes: Biobob<sup>®</sup>, um material constituído de anéis de polietileno preenchidos com espumas de poliuretano; escória de alto-forno; e vermiculita expandida. Além disso, para superar as limitações relacionadas à solubilização do  $\text{CH}_4$  gasoso na fase aquosa do biofilme dos reatores, avaliou-se a estratégia de adição de vetores de transferência de massa à essa fase aquosa. Foram avaliadas as seguintes substâncias e frações volumétricas: surfactante Tween20 (0 a 0,5 %<sub>v/v</sub>); propilenoglicol (0 a 60 %<sub>v/v</sub>); óleo de silicone (0 a 50 %<sub>v/v</sub>); óleo de soja (0 a 50 %<sub>v/v</sub>). Realizou-se uma etapa de pré-seleção das substâncias a partir de ensaios de solubilidade do  $\text{CH}_4$  nas misturas e a partir de ensaios de atividade metanotrófica de culturas enriquecidas submetidas a concentrações variáveis dos vetores. Em seguida, os óleos de silicone e de soja (que apresentaram maior potencial para uso como vetores) foram testados nos biopercoladores operados em longo prazo. O biofiltro preenchido com substrato da compostagem de folhas e vermiculita expandida apresentou elevadas eficiências de conversão de  $\text{CH}_4$  (> 90%) quando empregados tempos de detenção em leito vazio maiores ou iguais a aprox. 30 min e concentrações de  $\text{CH}_4$  no gás residual afluyente menores ou iguais a aprox. 1,2 %<sub>v/v</sub>. Já para os demais materiais de enchimento testados (misturas de substrato da compostagem de folhas com escória de alto-forno ou com espumas), a operação de longo prazo dos biofiltros nas mesmas condições operacionais resultou em eficiências de conversão de  $\text{CH}_4$  muito menores, variando de 25 a 55%. A operação dos biopercoladores (preenchidos somente com espumas ou com vermiculita expandida, e adicionados de fase líquida contendo nutrientes) apresentou desempenho muito semelhante ao desempenho dos biofiltros, não se mostrando atraente por ser muito mais complexa e dispendiosa. Apesar dos resultados promissores obtidos nos ensaios de solubilidade e de atividade metanotrófica realizados para os óleos de silicone e de soja, em escala operacional o efeito benéfico do uso desses vetores não foi confirmado, sendo verificada a falha completa do biopercolador adicionado de óleo de soja (50 %<sub>v/v</sub>) e preenchido com vermiculita expandida, bem como baixo desempenho na conversão de  $\text{CH}_4$  (< 20%) do biopercolador adicionado de óleo de silicone (5 e 50 %<sub>v/v</sub>) e preenchido com espumas (submetidos a concentrações de  $\text{CH}_4$  afluyente variáveis de aprox. 0,3 a 3,3 %<sub>v/v</sub> e tempo de detenção em leito vazio equivalente a 29,5 min). No caso do biopercolador preenchido com vermiculita expandida e adicionado de óleo de silicone (5 %<sub>v/v</sub>), foram observadas maiores eficiências de remoção (38 a 64%), mais ainda inferiores às eficiências observadas para os sistemas mais simplificados (biofiltros e biopercoladores sem a adição de óleo de silicone).

## ABSTRACT

This study investigated the use of biofilters and biotrickling filters for methane ( $\text{CH}_4$ ) abatement in air mixtures representatives of fugitives emissions from the desorption of dissolved gases in effluents from anaerobic reactors treating domestic sewage (0.3 to 3.3 %<sub>v/v</sub>), also named waste gases. The biofilters and biotrickling filters were operated in bench scale (useful volume = 7.9 L), being subjected to different inlet loads (approx. 3 to 152  $\text{gCH}_4\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ) and empty bed residence times (42.8 to 7.4 min). The study considered the use of the following novel packing media for improving  $\text{CH}_4$  abatement, mixed or not with organic fraction of composted leaves: Biobob<sup>®</sup>, a sponge-based material consisting of polyethylene rings filled with polyurethane sponges; blast furnace slag; and expanded vermiculite. Additionally, to overcome limitations related to the solubilization of  $\text{CH}_4$  gas in the aqueous phase of the biofilm of the reactors, the strategy of adding mass transfer vectors in this aqueous phase was also evaluated. The following substances and volumetric fractions were tested: surfactant Tween 20 (0 to 0.5 %<sub>v/v</sub>); propylene glycol (0 to 60 %<sub>v/v</sub>); silicone oil (0 to 50 %<sub>v/v</sub>); soybean oil (0 to 50 %<sub>v/v</sub>). A pre-selection step based on tests of  $\text{CH}_4$  solubility in mixtures of the mass transfer vectors and on methanotrophic activity tests performed in enriched bacterial cultures submitted to varying concentrations of the vectors was carried out. Then, silicone and soybean oil (which showed the greatest potential for use as vectors) were tested in long-term operation of the biotrickling filters. The biofilter packed with composted leaves and expanded vermiculite showed high  $\text{CH}_4$  conversion efficiencies (> 90%) when operated at an empty bed residence time higher than or equal to approx. 30 min and when it was fed with a waste gas containing  $\text{CH}_4$  concentrations less than or equal to approx. 1.2 %<sub>v/v</sub>. For the other packing media tested (composted leaves with blast furnace slag or sponges), the long-term operation of the biofilters at the same operating conditions resulted in much lower  $\text{CH}_4$  conversion efficiencies, ranging from around 25 to 55%. The operation of the biotrickling filters (packed only with sponges or expanded vermiculite, and added by a liquid phase containing nutrients) showed very similar performance to the biofilters, proving to be a less attractive alternative, since its operation is much more complex and costly than the biofilters. Despite the promising results obtained in the solubility tests and in the methanotrophic activity tests performed for silicone oil and soybean oil, in operational scale the beneficial effect of using these vectors has not been confirmed. A complete failure of the biotrickling filter packed with expanded vermiculite and added by soybean oil (50 %<sub>v/v</sub>) was observed, as well as poor performance in  $\text{CH}_4$  conversion (< 20%) for the biotrickling filter packed with sponges and added by silicone oil (5 to 50 %<sub>v/v</sub>) (submitted to different  $\text{CH}_4$  inlet concentrations, approx. 0.3 to 3.3 %<sub>v/v</sub> and to an empty bed residence time of 29.5 min). In the case of the biotrickling filter filled with expanded vermiculite and added by silicone oil (5 %<sub>v/v</sub>), there was a greater removal efficiencies (38 to 64%), but still lower than the efficiency observed for more simplified systems (biofilters and biotrickling filters without the addition of silicone oil).

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XI
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA.....	1
1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	8
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>9</b>
2.1 ORIGEM DO METANO RESIDUAL EM PROCESSOS ANAERÓBIOS.....	9
2.2 GERENCIAMENTO DE GASES RESIDUAIS GERADOS EM REATORES ANAERÓBIOS.....	11
2.3 REATORES BIOLÓGICOS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE GASES RESIDUAIS.....	21
2.3.1 <i>Configurações típicas de reatores</i> .....	21
2.3.2 <i>Fundamentos da biofiltração e biopercolação de gases</i> .....	26
2.3.3 <i>Parâmetros de projeto e operação utilizados na biofiltração e biopercolação de gases</i> .....	32
2.3.4 <i>Fatores intervenientes na biofiltração e biopercolação de gases</i> .....	36
2.3.4.1 <i>Composição e vazão dos gases</i> .....	36
2.3.4.2 <i>Material de enchimento</i> .....	39
2.3.4.3 <i>Nutrientes e oxigênio</i> .....	41
2.3.4.4 <i>Umidade</i> .....	44
2.3.4.5 <i>Pressão</i> .....	46
2.3.4.6 <i>Temperatura</i> .....	49
2.3.4.7 <i>pH</i> .....	50
2.4 BIOFILTRAÇÃO E BIOPERCOLAÇÃO DO METANO.....	53
2.4.1 <i>Considerações iniciais</i> .....	53
2.4.2 <i>Transformações biológicas do metano</i> .....	55
2.4.3 <i>Inoculação ou incubação dos reatores</i> .....	58
2.4.4 <i>Experiências obtidas na operação dos reatores</i> .....	59
2.4.5 <i>Estratégias para a melhoria da transferência de massa do metano</i> .....	67
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS A RESPEITO DO ESTADO DA ARTE.....	70
<b>3 HIPÓTESES E OBJETIVOS.....</b>	<b>73</b>
3.1 HIPÓTESES.....	73
3.2 OBJETIVOS.....	74
3.2.1 <i>Objetivo geral</i> .....	74
3.2.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	74
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>75</b>
4.1 REAGENTES.....	75
4.2 RESUMO DAS ETAPAS DA PESQUISA.....	75
4.3 APARATO EXPERIMENTAL.....	76
4.4 MATERIAIS DE ENCHIMENTO UTILIZADOS NOS BIORREATORES.....	81
4.4.1 <i>Seleção e características dos materiais de enchimento</i> .....	81
4.4.2 <i>Testes de adsorção do metano nos materiais de enchimento</i> .....	85
4.5 ENRIQUECIMENTO DE BACTÉRIAS METANOTRÓFICAS E INOCULAÇÃO DOS BIORREATORES.....	87
4.6 ETAPAS DA PESQUISA E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS BIORREATORES.....	89
4.6.1 <i>Condições gerais</i> .....	89
4.6.2 <i>Operação dos biofiltros preenchidos com diferentes materiais de enchimento</i> .....	90
4.6.3 <i>Seleção dos vetores de transferência de massa</i> .....	92
4.6.4 <i>Aplicação dos vetores de transferência de massa nos biopercoladores preenchidos com misturas materiais orgânicos e não orgânicos</i> .....	98
4.6.5 <i>Operação dos biopercoladores preenchidos com diferentes materiais de enchimento</i> .....	101
4.6.6 <i>Aplicação dos vetores de transferência de massa nos biopercoladores preenchidos somente com materiais não orgânicos</i> .....	103

4.7	PROCEDIMENTOS E ANÁLISES COMPLEMENTARES.....	103
4.7.1	<i>Ensaio de atividade metanotrófica das culturas enriquecidas e dos materiais de enchimento..</i>	103
4.7.2	<i>Avaliação das perdas de carga e permeabilidade dos leitos filtrantes .....</i>	106
4.7.3	<i>Procedimentos de coleta e análise de amostras .....</i>	106
4.7.4	<i>Caracterização da comunidade bacteriana.....</i>	108
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>111</b>
5.1	TESTES DE ADSORÇÃO DO METANO NOS MATERIAIS DE ENCHIMENTO.....	111
5.2	EFEITO DO USO DE DIFERENTES MATERIAIS DE ENCHIMENTO SOBRE O DESEMPENHO DOS BIOFILTROS NA REMOÇÃO DE METANO .....	113
5.2.1	<i>Enriquecimento de culturas para a inoculação dos biofiltros.....</i>	113
5.2.2	<i>Partida e operação dos biofiltros no estado estacionário.....</i>	116
5.2.3	<i>Desempenho dos biofiltros no estado estacionário.....</i>	120
5.2.4	<i>Perda de carga e compactação dos materiais de enchimento.....</i>	127
5.2.5	<i>Atividade metanotrófica da biomassa presente nos biofiltros .....</i>	128
5.2.6	<i>Diversidade bacteriana.....</i>	131
5.3	SELEÇÃO DOS VETORES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA .....	137
5.3.1	<i>Ensaio de solubilidade do metano nas substâncias candidatas a vetores de transferência de massa</i>	137
5.3.2	<i>Ensaio de atividade metanotrófica em misturas contendo vetores de transferência de massa ..</i>	147
5.4	APLICAÇÃO DOS VETORES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS BIOPERCOLADORES PREENCHIDOS COM MISTURAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS E NÃO-ORGÂNICOS .....	150
5.4.1	<i>Partida, operação e performance dos biopercoladores.....</i>	150
5.4.2	<i>Perda de carga e compactação dos materiais de enchimento.....</i>	154
5.4.3	<i>Atividade metanotrófica da biomassa presente nos biopercoladores .....</i>	155
5.4.4	<i>Diversidade bacteriana.....</i>	157
5.5	EFEITO DO USO DE DIFERENTES MATERIAIS DE ENCHIMENTO SOBRE O DESEMPENHO DOS BIOPERCOLADORES NA REMOÇÃO DO METANO .....	160
5.5.1	<i>Inóculo utilizado na partida dos biopercoladores.....</i>	160
5.5.2	<i>Partida e operação dos biopercoladores no estado estacionário.....</i>	162
5.5.3	<i>Desempenho dos biopercoladores no estado estacionário.....</i>	165
5.5.4	<i>Perda de carga e compactação dos materiais de enchimento.....</i>	168
5.6	APLICAÇÃO DOS VETORES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS BIOPERCOLADORES PREENCHIDOS SOMENTE COM MATERIAIS NÃO-ORGÂNICOS .....	170
5.6.1	<i>Partida, operação e performance dos biopercoladores.....</i>	170
5.6.2	<i>Perda de carga e compactação dos materiais de enchimento.....</i>	173
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>174</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>177</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>179</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Rotas tecnológicas para dessulfuração de correntes gasosas residuais .....	13
Figura 2.2 – Análise comparativa dos custos de implantação e operação de diferentes tecnologias utilizadas para o tratamento de gases residuais contendo compostos odorantes em países desenvolvidos e emergentes .....	16
Figura 2.3 – Influência do custos de energia, água, produtos químicos, materiais de enchimento e mão-de-obra sobre os custos operacionais globais de diferentes tecnologias utilizadas para o tratamento de gases residuais contendo compostos odorantes.....	17
Figura 2.4 – Configurações de reatores mais utilizadas para o tratamento biológico de correntes gasosas residuais .....	22
Figura 2.5 – Configuração inovadora de um reator utilizado para a biofiltração de correntes gasosas residuais - <i>Horizontal Flow Biofilm Reactor</i> - HFBR (reator de fluxo horizontal com biofilme) .....	26
Figura 2.6 – Esquema dos mecanismos de transporte de massa e das transformações biológicas que ocorrem ao longo do perfil do biofilme nos processos de biofiltração ou biopercolação de gases .....	29
Figura 2.7 – Esquema de uma curva típica de carga removida vs. carga de substrato afluyente .....	35
Figura 2.8 – Balanço de massa na fase gasosa em função da variação da velocidade superficial ( $u$ ) e da concentração de substrato/polvente ( $S$ ) a uma carga constante em dois cenários distintos (reações biológica de ordem zero e de primeira ordem) .....	37
Figura 2.9 – Balanço de massa na fase gasosa em função da variação da velocidade superficial ( $u$ ) a uma dada concentração de substrato/polvente constante ( $S_1$ ).....	38
Figura 2.10 – Rotas metabólicas das bactérias metanotróficas envolvidas na oxidação do $CH_4$ e na assimilação de carbono celular.....	56
Figura 4.1 – Resumo das principais atividades laboratoriais e etapas experimentais da pesquisa .....	75
Figura 4.2 – Fluxograma do aparato experimental e fotografias dos principais componentes .....	78
Figura 4.3 – Esquema das colunas de umidificação do gás residual sintético (a) e dos reatores biológicos utilizados na biofiltração ou biopercolação do gás residual sintético (b).....	80
Figura 4.4 – Fotografias dos materiais de enchimento utilizados nos reatores biológicos .....	83
Figura 4.5 – Fotografias do aparato utilizado nos testes de adsorção do metano nos materiais de enchimento.....	86
Figura 4.6 – Fotografias do procedimento de enriquecimento de bactérias metanotróficas para inoculação dos reatores.....	88
Figura 4.7 – Fluxograma do aparato experimental na primeira etapa da pesquisa .....	93
Figura 4.8 – Fluxograma do aparato experimental na segunda etapa da pesquisa.....	99
Figura 4.9 – Fluxograma do aparato experimental na terceira etapa da pesquisa.....	102
Figura 4.10 – Fluxograma do aparato experimental na quarta etapa da pesquisa.....	104
Figura 5.1 – Gráficos de adsorção do metano nos materiais de enchimento .....	113
Figura 5.2 – Curva de saturação de substrato obtida no ensaio de atividade metanotrófica da cultura enriquecida utilizada para a inoculação dos biofiltros .....	114
Figura 5.3 – Séries históricas das concentrações afluyente e efluyente e das eficiências de remoção de metano nos biofiltros	117

Figura 5.4 – Produção de CO <sub>2</sub> em função do CH <sub>4</sub> convertido (coeficiente de produção de CO <sub>2</sub> - YCO <sub>2</sub> ) e porcentagem de mineralização de CH <sub>4</sub> (base molar) para o período de partida e para o estado estacionário dos biofiltros .....	119
Figura 5.5 – Porcentagem de conversão de CH <sub>4</sub> em função da concentração afluyente de CH <sub>4</sub> e da carga volumétrica aplicada nos biofiltros preenchidos com diferentes materiais .....	120
Figura 5.6 – Gráfico de contorno das eficiências de remoção de metano nos biofiltros em função da concentração de metano afluyente e do tempo de detenção em leito vazio.....	124
Figura 5.7 – Perfis das concentrações de metano e dióxido de carbono na fase gasosa ao longo da profundidade dos leitos filtrantes dos biofiltros .....	125
Figura 5.8 – Perdas de carga nos diferentes leitos filtrante dos biofiltros após 283 dias operacionais em função da velocidade superficial do gás através dos leitos filtrantes.....	128
Figura 5.9 – Curvas de saturação de substrato obtida nos ensaios de atividade metanotrófica de amostras dos leitos filtrantes dos biofiltros após 283 dias operacionais .....	129
Figura 5.10 – Perfil do gel de DGGE contendo fragmentos de DNAr 16S amplificados com <i>primers</i> para Bacteria (1055F/1392R-GC) das amostras do inóculo e dos leitos filtrantes dos biofiltros após 283 dias operacionais .....	132
Figura 5.11 – Dendograma dos perfis das bandas do gel de DGGE com porcentagem de similaridade entre as amostras do inóculo e dos materiais de enchimento dos biofiltros após 283 dias operacionais.....	134
Figura 5.12 – Variação da solubilidade do CH <sub>4</sub> (representada pela constante de Henry – H) em função da variação dos teores de óleo de soja (5% a 20%), propilenoglicol (40% a 60%) e surfactante Tween 20 (0,1 a 0,5%) em mistura com água .....	143
Figura 5.13 – Variação da solubilidade do CH <sub>4</sub> (representada pela constante de Henry – H) em função da variação dos teores de óleo de silicone (5% a 20%), propilenoglicol (40% a 60%) e surfactante Tween 20 (0,1 a 0,5%) em mistura com água .	145
Figura 5.14 – Variação da solubilidade do CH <sub>4</sub> (representada pela constante de Henry – H) em função da variação dos teores de óleo de soja (0% a 50%), óleo de silicone (0% a 50%) e propilenoglicol (0% a 50%) em mistura com água .....	147
Figura 5.15 – Taxa máxima de consumo de metano de culturas de bactérias metanotróficas enriquecidas e submetidas a diferentes concentrações de óleo de soja.....	148
Figura 5.16 – Taxa máxima de consumo de metano de culturas de bactérias metanotróficas enriquecidas e submetidas a diferentes concentrações de óleo de silicone .....	148
Figura 5.17 – Série histórica das concentrações afluyente e efluyente e das eficiências de remoção de metano nos biopercoladores preenchidos com misturas de materiais orgânicos e não-orgânicos, e contendo vetores de transferência de massa na fase líquida .....	151
Figura 5.18 – Série histórica da produção de dióxido de carbono em função do metano convertido e eficiência de remoção do metano nos biopercoladores preenchidos com misturas de materiais orgânicos e não-orgânicos, e contendo vetores de transferência de massa na fase líquida .....	154
Figura 5.19 – Curvas de saturação de substrato obtida nos ensaios de atividade metanotrófica de amostras dos leitos filtrantes dos biopercoladores após 89 dias operacionais.....	156
Figura 5.20 – Perfil do gel de DGGE contendo fragmentos de DNAr 16S amplificados com <i>primers</i> para Bacteria. Comparação entre amostras da primeira etapa da pesquisa e amostras dos biopercoladores com composto (15%) e frações não-orgânicas (85%) após 89 dias .....	158

Figura 5.21 – Dendograma dos perfis das bandas do gel de DGGE com porcentagem de similaridade entre as amostras da primeira etapa da pesquisa e amostra dos biopercoladores preenchidos com composto (15%) e frações não orgânicas (85%) após 89 dias operacionais.....	160
Figura 5.22 – Curva de saturação de substrato obtida no ensaio de atividade metanotrófica do inóculo dos biopercoladores	161
Figura 5.23 – Série histórica das concentrações afluente e efluente e das eficiências de remoção de metano dos biopercoladores .....	163
Figura 5.24 – Produção de CO <sub>2</sub> em função do CH <sub>4</sub> convertido (coeficiente de produção de CO <sub>2</sub> - YCO <sub>2</sub> ) e porcentagem de mineralização de CH <sub>4</sub> (base molar) para o período de partida e para o estado estacionário dos biopercoladores.....	164
Figura 5.25 – Comparação da porcentagem de conversão de metano nos biofiltros e nos biopercoladores preenchidos com diferentes materiais em função das concentrações afluente de metano e das cargas volumétricas aplicadas .....	166
Figura 5.26 – Comparação da porcentagem de conversão de CH <sub>4</sub> nos biofiltros e nos biopercoladores com e sem adição de óleo de silicone (5,0 % <sub>v/v</sub> ) e preenchidos com diferentes materiais.....	172

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Concentrações típicas de metano dissolvido e presente no gás residual gerado em reatores UASB .....	10
Tabela 2.2 – Valores das constantes de Henry para o metano e o sulfeto de hidrogênio em água em função da temperatura ..	27
Tabela 2.3 – Critérios básicos utilizados na seleção de materiais de enchimento utilizados na biofiltração e biopercolação de gases.....	40
Tabela 2.4 – Concentrações de nutrientes recomendadas para adição à fase líquida de inóculos e reatores utilizados para a biopercolação de metano.....	43
Tabela 2.5 – Faixa de umidade ótima para alguns materiais de enchimento utilizados na biofiltração do metano .....	46
Tabela 2.6 – Valores típicos de perda de carga reportados na literatura para diferentes materiais de enchimento .....	48
Tabela 2.7 – Exemplo de reações de oxidação do sulfeto de hidrogênio e do enxofre promovidas por algumas bactérias quimiolitotróficas e condições de pH do meio.....	52
Tabela 2.8 – Comparação dos parâmetros operacionais e desempenhos de biofiltros e biopercoladores destinados a remoção de sulfeto de hidrogênio e metano em gases residuais.....	54
Tabela 2.9 – Parâmetros operacionais e desempenhos de biofiltros e biopercoladores em estudos sobre a remoção de metano em gases residuais .....	61
Tabela 4.1 – Principais características dos componentes do aparato experimental .....	79
Tabela 4.2 – Principais características dos materiais de enchimento utilizados nos reatores biológicos .....	85
Tabela 4.3 – Resumo dos parâmetros de controle empregados nos testes de adsorção do metano nos materiais de enchimento .....	87
Tabela 4.4 – Condições operacionais nominais definidas para a operação dos biorreatores .....	89
Tabela 4.5 – Condições operacionais e características dos reatores biológicos para cada etapa da pesquisa .....	91
Tabela 4.6 – Resumo do planejamento fatorial dos testes de solubilidade do CH <sub>4</sub> nas misturas candidatas a vetores de transferência de massa .....	94
Tabela 4.7 – Amostras e metodologias empregadas para a caracterização microbiana .....	108
Tabela 4.8 – Sequências dos <i>primers</i> utilizados na PCR-DGGE .....	109
Tabela 4.9 – Concentração dos reagentes utilizados na PCR-DGGE.....	109
Tabela 4.10 – Condições de amplificação para os <i>primers</i> utilizados na PCR-DGGE .....	109
Tabela 5.1 – Resultados obtidos nos ensaios exploratórios sobre a adsorção do metano nos materiais de enchimento (Q = 30 NL.h <sup>-1</sup> e P = 102,1 kPa ou aprox. 10.400 mm c.a.) .....	111
Tabela 5.2 – Comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos em ensaios de atividade metanotrófica realizados em estudos anteriores e obtidos na presente pesquisa para o inóculo dos biofiltros .....	116
Tabela 5.3 – Sumário dos resultados dos testes de solubilidade do CH <sub>4</sub> nas misturas de óleo (de silicone ou de soja), propilenoglicol e Tween 20 em água a 20 °C e 101,8 kPa ou aprox. 10.400 mm c.a. ....	138

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>BRS</b>	Bactérias redutoras de sulfato
<b>CAG</b>	Carvão ativado granular
<b>CR</b>	Carga removida
<b>DHS</b>	<i>Downflow Hanging Sponge</i>
<b>DPR</b>	Desvio padrão relativo
<b>EPS</b>	<i>Extracellular Polimeric Substances</i> ou substâncias poliméricas extracelulares
<b>ETE</b>	Estação de tratamento de esgoto
<b>FADH</b>	Enzima formaldeído desidrogenase
<b>FDH</b>	Enzima formiato desidrogenase
<b>GEE</b>	Gás de efeito estufa
<b>HFBR</b>	<i>Horizontal Flow Biofilm Reactor</i> ou reator de fluxo horizontal com biofilme
<b>IPCC</b>	<i>Intergovernment panel on climate change</i>
<b>MDH</b>	Enzima metanol desidrogenase
<b>OAM</b>	Oxidação anaeróbia de metano
<b>PBS</b>	Tampão fosfato salino
<b>pMMO</b>	Forma particulada da enzima metano monooxigenase
<b>sMMO</b>	Forma solúvel da enzima metano monooxigenase
<b>TAS</b>	Taxa de aplicação superficial
<b>TDLV</b>	Tempo de detenção em leito vazio ou ( <i>empty bed residence time - EBRT</i> )
<b>UASB</b>	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> ou reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização do tema

Segundo levantamento do Ministério das Cidades realizado em 2014, apenas 50% dos esgotos gerados nos municípios brasileiros são coletados (em áreas urbanas, o índice de coleta de esgotos é de 58%) e, do total coletado, aproximadamente 71% é tratado (BRASIL, 2016). Apesar de ainda distante da universalização dos serviços de esgoto no País, é evidente que o alcance dos atuais índices de tratamento foi lastreado, em grande parte, no uso da tecnologia anaeróbia, especialmente dos reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), os quais se mostraram adequados aos investimentos e aos aspectos considerados importantes na seleção de alternativas de tratamento de esgoto no País: simplicidade operacional, baixo consumo energético e baixa produção de lodo. De acordo com pesquisa realizada por Chernicharo *et al.* (submetido), em um universo de 1.667 estações de tratamento de esgoto (ETEs) distribuídas em nove estados brasileiros (regiões sul, sudeste e centro-oeste) e no Distrito Federal (atendendo uma população de cerca de 60,5 mi habitantes), os reatores UASB estão presente em aproximadamente 40% dos sistemas inventariados.

Devido sobretudo às metas de ampliação dos serviços de saneamento básico lançadas pelo Plano Nacional de Saneamento Básico – PLANSAB (BRASIL, 2013), nos próximos anos é esperado um aumento dos investimentos na implantação e ampliação de ETEs no Brasil. Segundo informações do Ministério das Cidades, 35% dos novos projetos de ETEs brasileiras apresentados no âmbito do Programa de Aceleração do Crescimento (PAC) incluem os reatores UASB no fluxograma de tratamento (MOREIRA, 2016). Dessa forma, é razoável a afirmativa de que a tecnologia anaeróbia se encontra consolidada no País.

Considerando o atual estágio de maturidade do uso da tecnologia anaeróbia para tratamento de esgotos no País, manifestam-se outras vantagens sobre a escolha dos reatores UASB que até então não eram fatores determinantes na análise de alternativas tecnológicas de ETEs: a utilização de reatores UASB conjuntamente com outras tecnologias de tratamento permite o emprego de reatores mais compactos e menos dispendiosos para o pós-tratamento dos efluentes (CHERNICHARO, 2007); é possível simplificar o fluxograma de gerenciamento do lodo gerado no pós-tratamento pelo seu retorno ao reator UASB, onde sofrerá digestão e adensamento (PONTES, 2003; PONTES *et al.*, 2014); os subprodutos gerados em reatores

UASB – lodo, espuma e biogás – podem ser energeticamente aproveitados (LOBATO, 2011; LOBATO *et al.*, 2012; ROSA, 2013).

No entanto, em que pesem as suas vantagens e ampla utilização, os reatores UASB ainda apresentam algumas limitações que, caso não sejam adequadamente gerenciadas, poderão prejudicar a aplicação mais ampla da tecnologia no Brasil (CHERNICHARO e STUETZ, 2008; CHERNICHARO *et al.*, 2010a). A presença de gases dissolvidos nos efluentes tratados é uma das principais limitações do processo que tem guiado diversos estudos científicos na área. Nas superfícies dos decantadores dos reatores ou nos canais dos efluentes tratados, esses gases podem ser desorvidos da fase líquida para a atmosfera, gerando emissões fugitivas, chamadas de gases residuais.

Diferentes gases são biologicamente formados no tratamento anaeróbio, sendo o metano - CH<sub>4</sub> (resultante da atividade das arqueias metanogênicas envolvidas na degradação anaeróbia da matéria orgânica) e o sulfeto de hidrogênio - H<sub>2</sub>S (resultante da redução biológica do sulfato - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou tiosulfato - S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> pelas bactérias redutoras de sulfato - BRS) os de maior interesse na fração gasosa dissolvida nos efluentes dos reatores. O CH<sub>4</sub> é um gás de efeito estufa (GEE) que, em um horizonte de 100 anos, apresenta potencial aproximadamente 25 vezes maior do que o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) no que se refere à contribuição para o agravamento do efeito estufa (IPCC, 2007). Já o H<sub>2</sub>S é um gás tóxico, principal responsável pelo mau odor característico dos processos anaeróbios, bem como pela corrosão de componentes do sistema de tratamento, embora outros compostos de enxofre (Ex.: mercaptanas), ácidos orgânicos voláteis, aldeídos, álcoois, fenóis, amônia e aminas também possam contribuir para a percepção dos odores (BELLI FILHO *et al.*, 2001a; STUETZ e FRECHEN, 2001).

A despeito da baixa solubilidade do CH<sub>4</sub> em água (22 g·m<sup>-3</sup> a 25 °C e pressão parcial = 101 kPa) (RETTICH *et al.*, 1981), estudos realizados por Souza (2010); Souza *et al.* (2011); Nelting *et al.* (2015) mostraram a supersaturação do metano (CH<sub>4</sub>) dissolvido em efluentes de reatores UASB (de 6 a 25 gCH<sub>4</sub>·m<sup>-3</sup>) em relação à concentração de equilíbrio dada pela Lei de Henry (da ordem de até 1,6 vezes). Surpreendentemente, as perdas de CH<sub>4</sub> dissolvido nos efluentes dos reatores UASB podem representar de 30% a 40% de todo o CH<sub>4</sub> gerado na digestão anaeróbia (SOUZA, 2010; SOUZA *et al.*, 2011) e, potencialmente, todo o CH<sub>4</sub> dissolvido nos efluentes dos reatores pode se desprender da fase líquida para a atmosfera na forma de gás

residual. Corroborando com a afirmativa anterior os resultados apontados Souza *et al.* (2012), em que o CH<sub>4</sub> foi detectado em concentrações de até aproximadamente 1,2 %<sub>v/v</sub> em espaços confinados formados entre as superfícies dos decantadores e as coberturas dos reatores UASB utilizados para o tratamento de esgoto sanitário, bem como nos gases emitidos em unidades coletoras dos efluentes dos reatores.

Por razões óbvias, os projetos e a operação de reatores UASB devem priorizar os aspectos relacionados à captura do biogás e à minimização das emissões fugitivas de CH<sub>4</sub>. Contudo, do ponto de vista técnico sempre ocorrerão perdas de CH<sub>4</sub> dissolvido nos efluentes devido à solubilidade ou mesmo supersaturação do gás na fase líquida. Assim, qualquer ação que se desenvolva no sentido de gerenciamento do CH<sub>4</sub> dissolvido nos efluentes dos reatores UASB pode desempenhar importante papel no controle das mudanças climáticas, principalmente em países como o Brasil, onde essa tecnologia anaeróbia é amplamente disseminada para o tratamento de esgoto sanitário. Nesse viés, três principais rotas de gerenciamento do CH<sub>4</sub> residual foram propostas na literatura:

- (i) Utilização de unidade de pós-tratamento do efluente do reator UASB composta por filtro biológico percolador fechado submetido a fluxo forçado de ar e preenchido com material suporte baseado em cortinas de espumas de poliuretano (denominado *Downflow Hanging Sponge* - DHS) com o objetivo de oxidar biologicamente o CH<sub>4</sub> dissolvido na fase líquida (HATAMOTO *et al.*, 2010; HATAMOTO *et al.*, 2011). Embora a unidade apresente boa eficiência de oxidação biológica do CH<sub>4</sub> dissolvido, há desprendimento de parte do gás dissolvido na fase líquida para o fluxo de ar e, portanto, é gerado um gás residual com baixa concentração de CH<sub>4</sub> (< 1,0 %<sub>v/v</sub>), de difícil gerenciamento.
- (ii) Utilização de unidade de dessorção de gases dissolvidos baseada na queda hidráulica e no fluxo forçado de ar com o objetivo de promover turbulência no efluente do reator UASB e desprender o CH<sub>4</sub> para uma corrente gasosa (SOUZA, 2010; GLÓRIA *et al.*, 2014; GLÓRIA *et al.*, 2016). A unidade gera um gás residual com concentrações medianas de CH<sub>4</sub> variando de 1,3 %<sub>v/v</sub> a 3,2 %<sub>v/v</sub>, também passível de gerenciamento.

- (iii) Utilização de módulo de membranas de fibra oca operado a vácuo objetivando desgaseificar o efluente do reator UASB e recuperar o CH<sub>4</sub> para fins energéticos (BANDARA *et al.*, 2011; LUO *et al.*, 2014). Como as membranas não são seletivas à permeação do CH<sub>4</sub>, outros gases dissolvidos (Ex.: CO<sub>2</sub> e nitrogênio - N<sub>2</sub>) e vapor de água (H<sub>2</sub>O) podem se desprender do efluente do reator UASB e compor a corrente gasosa gerada no módulo de membranas. Os estudos desenvolvidos até o momento mostraram que os módulos de membranas podem gerar correntes gasosas contendo CH<sub>4</sub> em concentrações de até 40 %<sub>v/v</sub>, mas os valores típicos são da ordem de 20 %<sub>v/v</sub>.

Embora o CH<sub>4</sub> apresente alto poder calorífico, o seu aproveitamento energético só é economicamente viável quando em concentrações superiores a 30 %<sub>v/v</sub>, e a sua combustão direta (pela queima em *flares*) também não se mostra tecnicamente viável para concentrações inferiores a 20 %<sub>v/v</sub> (ROCHA-RIOS *et al.*, 2009).

Nesse contexto, analisando as baixas concentrações de CH<sub>4</sub> nas correntes gasosas geradas a partir da aplicação das técnicas de gerenciamento dos gases dissolvidos nos efluentes dos reatores UASB, deverão ser estudadas alternativas para o seu tratamento, evitando assim a emissão de GEE. Corroborando com a afirmativa anterior o fato de não existirem estudos que demonstraram a viabilidade técnica de aproveitamento energético dessas correntes gasosas residuais, ou mesmo da combustão direta em queimadores (*flares*). Além disso, segundo Valente (2015), no Brasil o aproveitamento energético do biogás gerado em reatores UASB só apresenta viabilidade econômica em ETEs atendendo equivalente populacional igual ou superior a 138.000 habitantes (considerando arranjos tecnológicos para autoconsumo energético, compensação de energia elétrica não consumida ou *Netmetering* e utilização de calor para secagem de lodo). Seria possível idealizar uma escala mínima de viabilidade econômica para aproveitamento energético do biogás em ETEs concebidas para um menor equivalente populacional, desde que houvesse redução de tributos, melhores condições para financiamento e comercialização de energia, e ainda a recuperação do CH<sub>4</sub> dissolvido nos efluentes dos reatores. Porém, não há estudo que demonstre os ganhos reais em escala de viabilidade econômica para o uso energético do biogás somado ao CH<sub>4</sub> dissolvido recuperado, até porque as técnicas destinadas à recuperação do CH<sub>4</sub> residual dissolvido nos efluentes dos reatores anaeróbios ainda estão em desenvolvimento.

Outra preocupação mais recente em relação ao aproveitamento energético dos gases gerados nos processos anaeróbios é a presença dos chamados siloxanos<sup>1</sup>. Os siloxanos são frequentemente adicionados a cosméticos, shampoos, desodorantes, detergentes, sabões etc. e podem se volatilizar durante a decomposição anaeróbia de esgotos contendo tais produtos, compondo os gases gerados nos processos. Durante a combustão de gases contendo siloxanos, há formação de sílica (SiO<sub>2</sub>) e silicatos (Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) que podem se depositar e danificar motores e turbinas comumente utilizados no aproveitamento energético do biogás (DEWIL *et al.*, 2006; AJHAR *et al.*, 2010).

Dessa forma, esses dados (ou ausência deles) reforçam a urgente necessidade de estudos que atentem para o adequado gerenciamento do CH<sub>4</sub> dissolvido nos efluentes dos reatores UASB, especialmente para o abatimento do CH<sub>4</sub> residual em ETEs brasileiras de pequeno e médio porte, onde a recuperação do CH<sub>4</sub> para posterior aproveitamento energético a princípio não se apresentaria como uma alternativa economicamente viável.

Diferentes tecnologias podem ser usadas para o tratamento dos gases residuais gerados em reatores anaeróbios utilizados para o tratamento de esgoto doméstico, sendo que até o momento os esforços convergiram principalmente para o controle de emissões de gases odorantes, como é o caso do H<sub>2</sub>S. Essas tecnologias são baseadas em processos físicos (absorção, adsorção, separação por membranas etc.), químicos (combustão direta, lavadores químicos, oxidação catalítica etc.) e biológicos (biofiltros, biopercoladores, biolavadores etc.) (ALLEN e YANG, 1992; YANG e ALLEN, 1994; KOHL e NIELSEN, 1997; KENNES e VEIGA, 2001; WEF, 2004; DA SILVA SZARBLEWSKI *et al.*, 2012). No Brasil, as pesquisas na área também se concentraram no abatimento dos compostos odorantes, principalmente utilizando processos biológicos como a biofiltração (BELLI FILHO *et al.*, 2000; BELLI FILHO *et al.*, 2001b; RODRIGUES, 2002; CABRAL, 2003; MAIA, 2003; ROCHA, 2007; PANTOJA FILHO, 2008; QUADROS *et al.*, 2009; PANTOJA FILHO *et al.*, 2010; BELLI FILHO *et al.*, 2016).

Em uma análise comparativa realizada por Estrada *et al.* (2012), as técnicas biológicas de tratamento de gases residuais contendo H<sub>2</sub>S apresentaram custos de implantação e operação mais baixos (até 6 vezes) do que as técnicas que utilizam de processos físicos e químicos. Além disso, em termos de benefícios ambientais associados às tecnologias utilizadas para o

---

<sup>1</sup> O termo siloxanos se refere a um subgrupo de silicones que contêm ligações Si-O com grupos orgânicos metila, etila entre outros, ligados ao Si. O termo tem origem na composição: **sil**(icone)+**ox**(igênio)+(met)**ano**. A estrutura de um siloxano pode ser linear ou cíclica (DEWIL *et al.*, 2006).

abatimento de odores em ETEs, a aplicação do método de avaliação de ciclo de vida mostrou melhor desempenho ambiental para as alternativas biológicas de tratamento dos gases residuais contendo H<sub>2</sub>S (ALFONSÍN *et al.*, 2015).

Contudo, os estudos citados anteriormente foram realizados comparando processos de tratamento de gases contendo compostos odorantes como o H<sub>2</sub>S e não podem ser extrapolados para processos de abatimento do CH<sub>4</sub> residual, que em geral são operados sob condições completamente diferenciadas. Na realidade, apenas algumas tecnologias utilizadas para o controle de odores em ETEs poderiam ser aplicadas para o abatimento do CH<sub>4</sub> residual. Devido à baixa afinidade do CH<sub>4</sub> com os absorventes e adsorventes comumente usados em processos físicos e químicos de abatimento de odores (MELSE e VAN DER WERF, 2005), os processos biológicos surgem como uma alternativa promissora para o tratamento de gases residuais contendo baixas concentrações de CH<sub>4</sub>. Há, na indústria, outras práticas para a remoção do CH<sub>4</sub> presente em correntes gasosas, como é o caso da lavagem de gases com frações pesadas do petróleo que absorvem hidrocarbonetos leves como o CH<sub>4</sub> (processo utilizado em coquearias e na indústria carboquímica), bem como processos de adsorção em leito fixo de zeólitas ou de carvão ativado granular com alternância de temperatura ou pressão, destinados à remoção de CO<sub>2</sub>, monóxido de carbono (CO), umidade, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos na indústria de gases industriais, principalmente em unidades de purificação de hidrogênio (SHREVE e BRINK JR, 1977). Contudo, não há registros da utilização de tais processos no abatimento de CH<sub>4</sub> residual gerado em processos biológicos anaeróbios, possivelmente em função de sua complexidade e dos custos operacionais envolvidos.

Não obstante, a baixa solubilidade do CH<sub>4</sub> em água também limita a aplicação das técnicas de biofiltração e de biopercolação de gases residuais devido à dificuldade de transferência de massa do CH<sub>4</sub> da fase gasosa para o biofilme, onde bactérias oxidadoras de CH<sub>4</sub> fazem a conversão deste a CO<sub>2</sub> e biomassa. Para abatimento de odores, os biofiltros e os biopercoladores são operados com tempos de detenção em leito vazio (TDLV) de 5 a 110 segundos (KENNES e VEIGA, 2001; OYARZÚN *et al.*, 2003; WEF, 2004; LEE *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2006), enquanto que a biofiltração/biopercolação do CH<sub>4</sub> exige o emprego de TDLV muito maiores (de 2 a 80 minutos), não garantindo ainda elevada eficiência de remoção do CH<sub>4</sub> (MELSE e VAN DER WERF, 2005; NIKIEMA *et al.*, 2009a; NIKIEMA e HEITZ, 2009; GIRARD *et al.*, 2011; PAWŁOWSKA *et al.*, 2011; RAMIREZ *et al.*, 2012b; RAMIREZ *et al.*, 2012a; VEILLETTE *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2013; ESTRADA *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2014; GOMEZ-

CUERVO *et al.*, 2016). Mesmo assim, muitos autores propuseram o uso de técnicas biológicas para a oxidação do CH<sub>4</sub> contido em emissões fugitivas de suinocultura, mineração de carvão mineral, e aterros sanitários (SLY *et al.*, 1993; MELSE e VAN DER WERF, 2005; GEBERT e GRÖNGRÖFT, 2006; PARK *et al.*, 2009). Para superar as limitações relacionadas ao transporte do CH<sub>4</sub> gasoso para o biofilme, foram avaliadas estratégias como:

- (i) Adição de vetores de transferência de massa à fase líquida de biopercoladores (ROCHA-RIOS *et al.*, 2009; RAMIREZ *et al.*, 2012b; RAMIREZ *et al.*, 2012a; LEBRERO *et al.*, 2015);
- (ii) Desenvolvimento de novos materiais de enchimento para os biorreatores (NIKIEMA e HEITZ, 2009; GIRARD *et al.*, 2011);
- (iii) Desenvolvimento de novas configurações de reatores (KENNELLY *et al.*, 2012);
- (iv) Alterações de práticas operacionais, como recirculação dos gases efluentes dos reatores (ROCHA-RIOS *et al.*, 2011; ESTRADA *et al.*, 2014);
- (v) Investigação do potencial de alguns fungos no abatimento do CH<sub>4</sub> (LEBRERO *et al.*, 2016).

Apesar de constituírem estratégias promissoras, ainda são necessários esforços para tornar mais atrativa a relação custo-eficiência da biofiltração e da biopercolação do CH<sub>4</sub>, objetivando atingir melhores conversões de CH<sub>4</sub> em menores TDLV, bem como desenvolver reatores mais simples e materiais de enchimento menos dispendiosos. Na tentativa de superar os desafios de desenvolvimento da tecnologia, esta tese traz como proposta central a avaliação do uso de novos materiais de enchimento, de baixo custo, em biofiltros e biopercoladores utilizados no abatimento do CH<sub>4</sub>, objetivando uma aplicação mais ampla das tecnologias atualmente empregadas no tratamento de gases residuais gerados em processos anaeróbios. O escopo do trabalho também abrange a seleção e avaliação do efeito da aplicação de vetores de transferência de massa nos materiais de enchimento avaliados.

## **1.2 Organização da tese**

Este documento se estruturou em oito capítulos, sendo que, após esta introdução, no segundo capítulo foi desenvolvida uma revisão da literatura sobre o tema gerenciamento e tratamento de gases residuais gerados em processos anaeróbios. Foi dado especial enfoque ao estado da arte do tratamento biológico de correntes gasosas residuais contendo baixas concentrações de CH<sub>4</sub>, visando dar suporte às premissas que fundamentaram as hipóteses de trabalho, relacionadas no terceiro capítulo juntamente com os objetivos da pesquisa. Nos capítulos quatro, cinco e seis são apresentados, respectivamente, os materiais e métodos, os resultados e discussão, e as conclusões da pesquisa. No capítulo sete são apresentadas as recomendações e direcionamentos para pesquisas futuras no que se refere ao aprimoramento das técnicas de biofiltração e biopercolação do CH<sub>4</sub> residual gerado em processos anaeróbios. Por fim, o último capítulo mostra a relação das referências utilizadas na tese.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 *Origem do metano residual em processos anaeróbios*

Em ambientes anaeróbios, o  $\text{CH}_4$  é um importante intermediário nas reações que eventualmente conduzem à mineralização da matéria orgânica. É produzido pela atividade respiratória de arqueias metanogênicas em ambientes com reduzido potencial redox (SEGHEZZO, 2004). O  $\text{CH}_4$  gerado na digestão anaeróbia da matéria orgânica pode se dissolver no meio líquido que envolve as arqueias metanogênicas ou se desprender diretamente para a fase gasosa a partir das superfícies líquidas.

Em processos anaeróbios, quando o  $\text{CH}_4$  produzido pela conversão da matéria orgânica é coletado de forma concentrada e controlada a partir dos gases que se desprendem do meio líquido, a corrente gasosa é chamada de biogás. O biogás possui composição variável a depender do tipo de processo; da concentração inicial de matéria orgânica no processo; das condições físico-químicas ambientais como pH, alcalinidade e temperatura; e da presença de outros ânions como o  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  (NOYOLA *et al.*, 2006). Em reatores UASB utilizados para o tratamento de esgoto doméstico, a concentração de  $\text{CH}_4$  no biogás coletado nos separadores trifásicos usualmente varia de 70 a 80% (CHERNICHARO, 2007). No caso de aterros sanitários, a concentração de  $\text{CH}_4$  no biogás coletado nos sistemas de drenagem de gases é usualmente da ordem de 50%, enquanto os biodigestores de resíduos orgânicos podem produzir biogás com concentrações bem mais elevadas, da ordem de 60 a 80% (ROSA, 2013). Devido aos elevados percentuais de  $\text{CH}_4$ , o biogás possui potencial para ser aproveitado energeticamente como combustível em caldeiras e fornos, no acionamento direto de moto geradores, na cogeração de eletricidade e calor em motores e turbinas, como combustível veicular ou na injeção em rede de gás natural como biometano (BRASIL, 2015).

Por outro lado, quando o  $\text{CH}_4$  produzido nos processos anaeróbios se dissolve no meio líquido e se desprende para a atmosfera de forma diluída e dispersa, a corrente gasosa gerada é chamada de gás residual ou de emissões fugitivas. O gás residual pode ser emitido, por exemplo, a partir de efluentes de reatores anaeróbios utilizados para o tratamento de esgoto sanitário ou a partir de superfícies de espessadores e unidades de desaguamento de lodo de ETEs. Na Tabela 2.1 são mostradas as concentrações típicas de  $\text{CH}_4$  dissolvido na fração líquida e presente nos gases residuais de reatores UASB utilizados para o tratamento de esgoto sanitário.

**Tabela 2.1** – Concentrações típicas de metano dissolvido e presente no gás residual gerado em reatores UASB

Características do reator UASB	Matriz e local de medição do CH <sub>4</sub>	Concentração do CH <sub>4</sub>	Referência
Reatores UASB operados em escala piloto (340 L) e demonstração (14 m <sup>3</sup> )	CH <sub>4</sub> dissolvido em amostras líquidas coletadas nas superfícies livres dos decantadores imediatamente antes das calhas coletoras dos efluentes	15-25 mg·L <sup>-1</sup>	Souza (2010); Souza <i>et al.</i> (2011)
Reatores UASB operados em escala real (2.212 m <sup>3</sup> e 650 m <sup>3</sup> )		17-22 mg·L <sup>-1</sup>	
	CH <sub>4</sub> dissolvido em amostras líquidas coletadas nas superfícies livres dos decantadores	6-10 mg·L <sup>-1</sup>	
Reatores UASB operados em escala real	CH <sub>4</sub> dissolvido em amostras líquidas coletadas dentro dos decantadores a 0,5 m de profundidade	8-13 mg·L <sup>-1</sup>	
	CH <sub>4</sub> dissolvido em amostras líquidas coletadas dentro dos decantadores a 2,0 m de profundidade	9-19 mg·L <sup>-1</sup>	Nelting <i>et al.</i> (2015)
Reatores UASB operados em escala piloto (10L)	CH <sub>4</sub> dissolvido em amostras líquidas coletadas abaixo dos separadores trifásicos	3-17 mg·L <sup>-1</sup>	
	CH <sub>4</sub> dissolvido em amostras líquidas coletadas em unidades de recebimento dos efluentes dos reatores	~0-8 mg·L <sup>-1</sup>	
Reator UASB operado em escala piloto (340 L)	CH <sub>4</sub> dissolvido em amostras do efluente do reator coletadas após passagem por estrutura com queda hidráulica de 0,45 m	8-16 mg·L <sup>-1</sup>	Souza (2010); Souza e Chernicharo (2011)
Reator UASB operado em escala piloto (340 L) e com compartimento de decantação fechado	CH <sub>4</sub> gasoso em amostras coletadas no interior do decantador	0,05-0,60 % <sub>v/v</sub>	
	CH <sub>4</sub> gasoso em amostras coletadas no interior de unidade de recebimento do efluente do reator com queda hidráulica de 0,45 m	0,15-1,20 % <sub>v/v</sub>	Souza (2010); Souza <i>et al.</i> (2012)
Reator UASB operado em escala piloto (340L)	CH <sub>4</sub> gasoso em amostras coletadas no interior de unidade de dessorção de gases dissolvidos com queda hidráulica e fluxo forçado de ar	0,2-6,4 % <sub>v/v</sub>	Glória <i>et al.</i> (2014); Glória <i>et al.</i> (2016)

Outra possibilidade é a geração de correntes gasosas residuais a partir das superfícies de aterros sanitários ou a partir do envelhecimento de um aterro sanitário, quando a taxa de decomposição da matéria orgânica nas células de resíduos se reduz ao ponto de gerar um biogás com concentrações reduzidas de CH<sub>4</sub> (0,4 a 6 %<sub>v/v</sub>) que inviabilizam o seu aproveitamento energético ou tratamento térmico, tornando-se, portanto, um gás residual (NIKIEMA *et al.*, 2007; PAWŁOWSKA *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2013).

Apesar de inodoro, o CH<sub>4</sub> é um GEE proeminente que apresenta um potencial para agravamento do aquecimento global 25 vezes maior do que o CO<sub>2</sub>, considerando um horizonte de 100 anos (IPCC, 2007). 55% das emissões antrópicas de CH<sub>4</sub> estão abaixo do limite inferior de explosividade do gás, o que nesses casos dificulta o seu aproveitamento energético (KENNELLY, 2013). Nesse sentido, métodos alternativos de controle das emissões residuais de CH<sub>4</sub> desempenham papel importante no controle do aquecimento global.

## **2.2 Gerenciamento de gases residuais gerados em reatores anaeróbios**

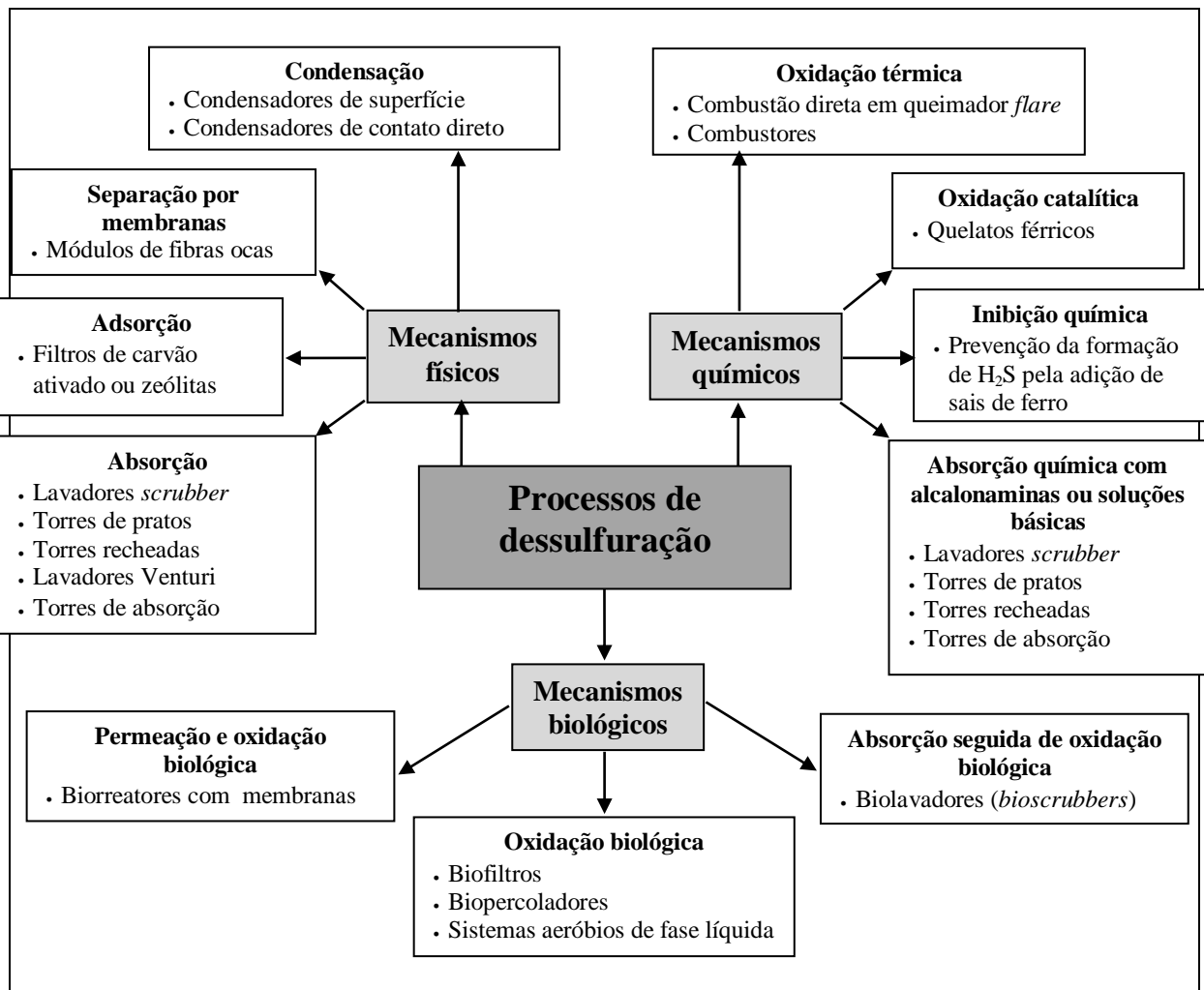
Dependendo das condições de formação dos gases residuais nos reatores anaeróbios, a contenção das fontes emissoras, insuflamento de ar atmosférico e exaustão dos gases pode ser indispensável, por diversos motivos, quais sejam: purgar os gases enclausurados relativamente concentrados em umidade, H<sub>2</sub>S e outros compostos sulfurosos que podem levar à corrosão das coberturas e das estruturas do local enclausurado; evitar que os gases confinados escapem para a atmosfera exterior gerando maus odores e emissões de GEE; diluir os gases para obter concentrações de H<sub>2</sub>S e outros compostos sulfurosos dentro de um limite de tolerância para o trabalho em área confinada; transportar os gases a um processo de tratamento adequado. A vazão de exaustão dos gases nas áreas confinadas é função de três fatores (WEF, 2004):

- (i) Taxa de renovação da atmosfera. A taxa mínima para impedir o acúmulo de umidade na área coberta é de 3 a 4 renovações·h<sup>-1</sup>, sendo adotado em ambientes não visitáveis valores de 4 a 6 renovações·h<sup>-1</sup> e em ambientes visitáveis 12 renovações·h<sup>-1</sup>.

- (ii) Pressão diferencial. Para que os gases confinados não escapem para a atmosfera exterior, deve-se manter uma pressão negativa no interior da cobertura ou uma pressão diferencial entre o volume confinado e a atmosfera exterior. A pressão diferencial será determinada pela velocidade nominal do gás nas aberturas da cobertura. Normalmente emprega-se uma velocidade de  $6,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  nas aberturas, que irá promover uma pressão diferencial de 2,5 mm c.a. entre o volume confinado e a atmosfera. A vazão de exaustão é estimada a partir do conhecimento das áreas dos dispositivos de insuflamento de ar, das frestas entre os módulos da cobertura, comportas e janelas.
- (iii) Concentração de poluente. Alguns tipos de sistemas de tratamento de gases residuais demandam faixas específicas para as concentrações do gás afluente, sendo que em alguns casos é necessária a diluição do gás confinado. Nesses casos, faz-se o cálculo da diluição da atmosfera interior com o ar, considerando uma determinada taxa de desprendimento dos gases poluentes na fonte de emissão. Esse fator na maior parte dos casos não é determinante para a vazão de exaustão, a exceção de volumes confinados muito pequenos.

Uma vez enclausurados e exauridos, os gases residuais devem ser submetidos a um adequado gerenciamento. O tratamento físico, químico e biológico dos gases residuais gerados em reatores anaeróbios utilizados para o tratamento de esgoto doméstico foi extensivamente estudado em países como Alemanha, França, Holanda e Estados Unidos (ALLEN e YANG, 1992; YANG e ALLEN, 1994; KOHL e NIELSEN, 1997; KENNES e VEIGA, 2001; WEF, 2004; DA SILVA SZARBLEWSKI *et al.*, 2012). Como a supersaturação do  $\text{CH}_4$  nos efluentes dos reatores anaeróbios ainda é uma questão emergente, os estudos supramencionados estiveram centrados no abatimento de compostos odorantes, a exemplo do  $\text{H}_2\text{S}$ , das mercaptanas, dos ácidos orgânicos voláteis, da amônia etc. A Figura 2.1 esquematiza as principais rotas de tratamento de gases residuais contendo compostos odorantes, notadamente  $\text{H}_2\text{S}$  e mercaptanas (processos de dessulfuração).

Devido à vasta experiência já adquirida em projetos e operação de sistemas em escala real, as técnicas mais utilizadas para o abatimento de odores em ETEs são a absorção química, a adsorção, a biofiltração, a biopercolação e a absorção seguida de oxidação biológica (*bioscrubbers*) (BELLI FILHO *et al.*, 2001a; NOYOLA *et al.*, 2006; LEBRERO *et al.*, 2011).



**Figura 2.1** – Rotas tecnológicas para dessulfuração de correntes gasosas residuais

A absorção química se baseia na transferência de massa do gás odorante para uma solução absorvente e oxidante que pode conter hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, hipoclorito de sódio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio etc. (GABRIEL e DESHUSSES, 2003). Podem ser utilizadas torres de absorção, onde os gases são dispersos na forma de pequenas bolhas em uma coluna repleta de absorvente; torres de pratos e recheadas com materiais randômicos, onde os gases entram em contato íntimo com o absorvente que percorre os pratos ou cheios em fluxo co-corrente ou contracorrente; lavadores Venturi e *scrubbers*, onde gotículas do absorvente entram em contato íntimo com a corrente de gás por meio da pulverização do absorvente em um sistema do tipo convergente-divergente ou em uma torre de lavagem. Esses sistemas geralmente são compactos, empregam baixos tempos de detenção dos gases (da ordem de 1 a 4 segundos) e são confiáveis frente às variações de carga afluente. Contudo, apresentam elevados custos operacionais devido ao uso constante de produtos

químicos e à elevada demanda energética (GABRIEL e DESHUSSES, 2003; CHERNICHARO *et al.*, 2010b; ESTRADA *et al.*, 2012).

Na adsorção, os compostos odorantes se concentram na superfície do sólido adsorvente como resultado de interações químicas, as quais variam em intensidade em função da natureza da superfície adsorvente, da pressão e da temperatura do gás, entre outros fatores. A adsorção em carvão ativado é bastante empregada para a remoção de compostos odorantes em gases residuais, sendo comum a impregnação do material com compostos alcalinos ou óxidos de ferro e zinco, que podem reagir com o H<sub>2</sub>S facilitando a retenção dos compostos odorantes no leito filtrante (KOHL e NIELSEN, 1997; TURK e BANDOSZ, 2001). Esses sistemas são muito compactos, empregam baixíssimos tempos de detenção dos gases (da ordem de 2,5 segundos), são de baixa complexidade operacional e também apresentam desempenho confiável. Apesar disso, apresentam elevado custo operacional, notadamente pela necessidade de regeneração ou substituição frequente do material adsorvente, em geral feita a cada seis meses (CHERNICHARO *et al.*, 2010b; ESTRADA *et al.*, 2012).

Os processos biológicos são baseados no uso de microrganismos capazes de oxidar biologicamente os compostos odorantes. Nos biofiltros e biopercoladores, os compostos odorantes são transferidos da fase gasosa para um biofilme aderido à superfície de um material de enchimento, onde os microrganismos assimilam o poluente como substrato. Já os biolavadores ou *bioscrubbers* são compostos por uma torre de absorção ou torre de lavagem onde ocorre a transferência de massa do gás odorante para uma solução aquosa, seguida de um biorreator onde os compostos absorvidos são oxidados biologicamente pela biomassa suspensa (BELLI FILHO *et al.*, 2001a; KENNES e VEIGA, 2001; NOYOLA *et al.*, 2006; KENNES *et al.*, 2009a). Os reatores biológicos apresentam como vantagens os baixos custos de implantação e operação e a simplicidade operacional. Por outro lado, em relação às outras técnicas, apresentam maiores requisitos de área, elevados tempos de detenção dos gases (em média, 60 e 15 segundos nos biofiltros e biopercoladores, respectivamente) e menor capacidade de suportar elevadas cargas de compostos odorantes (CHERNICHARO *et al.*, 2010b; ESTRADA *et al.*, 2012).

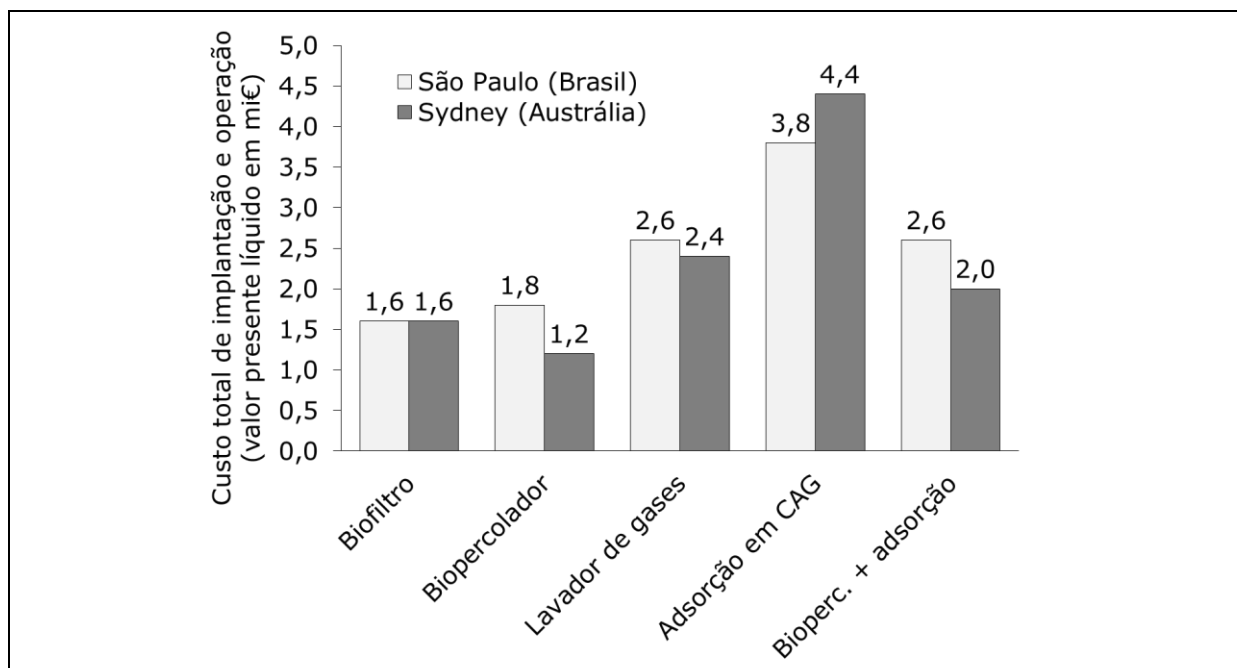
Alguns parâmetros de projeto e operação de biofiltros e biopercoladores destinados ao abatimento de odores em ETEs podem ser obtidos em Belli Filho *et al.* (2001a), Kennes e Veiga (2001), WEF (2004), Chernicharo *et al.* (2011), enquanto que maiores detalhes a

respeito dos processos de adsorção e dos lavadores químicos podem ser obtidos em Kohl e Nielsen (1997), Belli Filho *et al.* (2001a) e Stuetz e Frechen (2001).

Em uma análise comparativa dos custos (a valor presente) envolvidos na implantação e operação (20 anos) dos sistemas usualmente empregados no tratamento de gases odorantes em ETEs, os biofiltros e biopercoladores se destacam como mais atraentes em todo o mundo, enquanto que os filtros de carvão ativado granular (CAG) apresentam-se como a alternativa mais dispendiosa (ESTRADA *et al.*, 2012). Os biopercoladores se mostraram como a alternativa mais econômica em países desenvolvidos como a Austrália, enquanto que, em países em emergentes como o Brasil, os biofiltros se destacaram como a alternativa menos custosa, seguidos dos biopercoladores (Figura 2.2). Segundo a análise feita por Estrada *et al.* (2012), a diferença entre os custos das tecnologias biológicas nos países desenvolvidos e emergentes se justifica pelo baixo preço das *commodities* nos países em desenvolvimento, o que influencia fortemente os custos de instalação e substituição dos materiais de enchimento comumente utilizados em biofiltros, sendo esse o principal custo operacional dessa tecnologia, conforme mostram os dados apresentados na Figura 2.3 (custos operacionais dos sistemas com base no cenário econômico da Austrália).

O estudo demonstrou ainda que na adsorção em CAG, o custo e a vida útil do CAG também são os principais contribuintes para os custos operacionais globais (66%), enquanto o consumo de produtos químicos é fator-chave na determinação dos custos de operação dos lavadores químicos (69%) (Figura 2.3). É importante destacar que, na avaliação de Estrada *et al.* (2012), a utilização de biopercoladores como pré-tratamento de filtros de adsorção reduz significativamente os custos operacionais do tratamento, tornando-o comparável aos sistemas biológicos convencionais (figura 2.3). Essa observação se deve ao fato de que, com a utilização do pré-tratamento, a frequência de substituição do CAG reduz em cerca de 75% ou mais.

Adicionalmente, em termos econômicos as técnicas físicas e químicas foram fortemente impactadas pela concentração de H<sub>2</sub>S no gás residual, o que constitui em uma grande desvantagem, já que nas ETEs as concentrações dos compostos odorantes nos gases residuais são altamente variáveis (ESTRADA *et al.*, 2012).



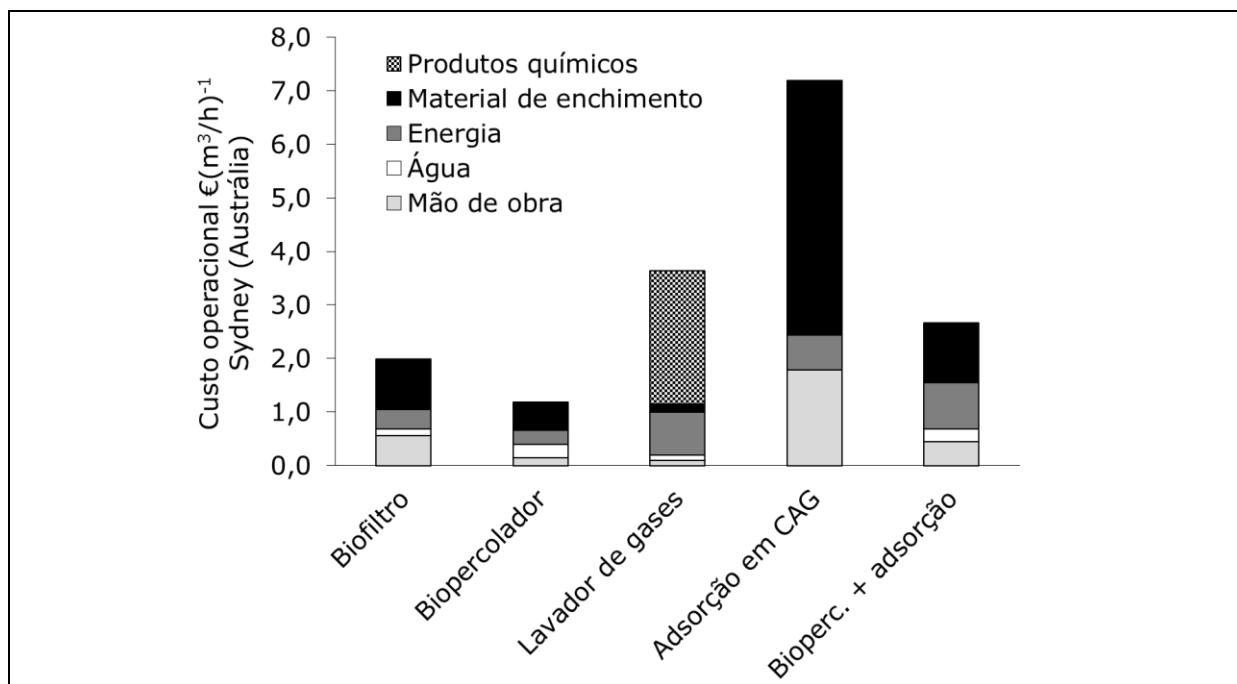
Fonte<sup>(1)</sup>: adaptado de Estrada *et al.* (2012)

**Figura 2.2** – Análise comparativa dos custos de implantação e operação de diferentes tecnologias utilizadas para o tratamento de gases residuais contendo compostos odorantes em países desenvolvidos e emergentes

(1) A adaptação consistiu na extração dos dados da fonte para a construção da figura.

(2) Os custos a valor presente líquido foram estimados considerando 20 anos de análise, custo de capital = 5%, capacidade de tratamento dos sistemas = 50.000 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>.

Os resultados na análise econômica apresentada por Estrada *et al.* (2012) vão ao encontro da análise qualitativa realizada por Chernicharo *et al.* (2010b), em que as tecnologias utilizadas na desodorização de sistemas de coleta e tratamento de esgoto doméstico foram comparadas e ranqueadas de acordo com as faixas usuais de concentração e vazão de gases odorantes comumente observadas em ETEs, bem como aspectos considerados importantes e críticos no Brasil. Os aspectos econômicos (custos de implantação, operação, manutenção; e requisitos de energia e de produtos químicos) são amplamente favoráveis aos métodos de combustão direta e aos biofiltros ou biopercoladores (CHERNICHARO *et al.*, 2010b). O único aspecto econômico desfavorável aos processos biológicos é o requisito de área, todavia, tal aspecto só é importante na seleção de alternativas quando houver enorme restrição de área numa ETE. Contrariamente, os aspectos econômicos relativos aos custos de operação e manutenção, notadamente aqueles relacionados ao consumo de produtos químicos, são substancialmente desfavoráveis aos métodos adsorção com carvão ativado e aos lavadores de gases.



Fonte<sup>(1)</sup>: adaptado de Estrada *et al.* (2012)

**Figura 2.3** – Influência do custos de energia, água, produtos químicos, materiais de enchimento e mão-de-obra sobre os custos operacionais globais de diferentes tecnologias utilizadas para o tratamento de gases residuais contendo compostos odorantes

- (1) A adaptação consistiu na extração dos dados da fonte para a construção da figura.
- (2) Os custos operacionais foram levantados para o cenário econômico de Sidney (Austrália).
- (3) Os custos de mão de obra incluem manuseio transporte e disposição dos materiais de enchimento.

Os aspectos econômicos relacionados à utilização da biofiltração para a remoção do H<sub>2</sub>S são tão favoráveis em relação ao uso de lavadores de gases que Gabriel e Deshusses (2003) reportaram uma experiência prática bastante interessante, na qual realizou-se a conversão de um lavador de gases em um biofiltro, simplesmente substituindo o material de enchimento utilizado no primeiro e a bomba de circulação de fase líquida (no caso, a bomba foi substituída por uma com menor potência). A demonstração de que o H<sub>2</sub>S pode ser biologicamente tratado com um tempo de detenção comparável ao de lavadores químicos tem implicações diretas nos custos das técnicas de biofiltração, já que no caso reportado por Gabriel e Deshusses (2003) não foi requisitada uma maior área para a implantação do biofiltro. Na análise econômica do processo de conversão dos reatores, em dois anos os custos envolvidos na adaptação foram recuperados pela economia da operação do sistema.

Embora os estudos citados anteriormente mostrem a importância da análise de alternativas tecnológicas para o tratamento de gases residuais contendo compostos odorantes, os seus resultados não podem ser extrapolados para processos destinados ao abatimento do CH<sub>4</sub> residual, que em geral são operados sob condições completamente diferenciadas. Na realidade, apenas algumas tecnologias utilizadas para o controle de odores em ETEs (Figura 2.1) poderiam ser aplicadas para o abatimento do CH<sub>4</sub> residual.

Para correntes gasosas residuais com maiores teores de CH<sub>4</sub>, o tratamento térmico ou o aproveitamento energético podem ser considerados, desde que as correntes residuais sejam ou concentradas, por exemplo, por meio de processos de separação por membranas e misturadas a correntes gasosas/combustíveis ricos em CH<sub>4</sub> (Ex.: biogás).

O processo de separação por membranas opera sob o princípio de que as diferentes moléculas de gás apresentam permeabilidade distinta através de uma membrana fina, permitindo assim a separação de componentes de uma corrente gasosa. A eficiência e seletividade da membrana na remoção de um determinado poluente dependem essencialmente do tipo de membrana, da área específica das membranas, da velocidade do fluxo de gás e do número de estágios ou módulos de separação (BARBOSA e STUETZ, 2005).

Em um estudo realizado por Bandara *et al.* (2011), avaliou-se o efeito do uso de um módulo de membranas de fibras ocas (volume útil = 1,1 L) na remoção do CH<sub>4</sub> dissolvido no efluente de um reator UASB operado em escala de bancada (volume útil = 1,3 L), tratando efluente sintético.

O objetivo do estudo foi promover a dessorção do CH<sub>4</sub> do meio líquido por meio de um sistema de vácuo conectado ao módulo das membranas desgaseificadoras e recuperar o CH<sub>4</sub> permeado no interior das fibras das membranas.

Embora as eficiências de remoção do CH<sub>4</sub> dissolvido no efluente tenham variado de aprox. 50% a 90%, as concentrações de CH<sub>4</sub> no gás coletado no sistema de vácuo variaram de aprox. 10 %<sub>v/v</sub> a 40 %<sub>v/v</sub> (conc. médias da ordem de 20 %<sub>v/v</sub>). Essas concentrações de CH<sub>4</sub> podem ser explicadas pelo fato das membranas não serem seletivas ao CH<sub>4</sub>, permitindo a permeação de outros gases dissolvidos no efluente do reator anaeróbio (Ex.: CO<sub>2</sub> e nitrogênio - N<sub>2</sub>) e vapor de água (H<sub>2</sub>O).

Devido aos baixos teores de  $\text{CH}_4$  no gás recuperado no sistema de vácuo, o aproveitamento energético imediato dessa corrente gasosa provavelmente não seria viável, mas a sua mistura com o biogás gerado no reator UASB possivelmente forneceria uma mistura rica em  $\text{CH}_4$ , embora os autores do estudo não tenham feito essa análise e também os dados fornecidos no estudo não sejam suficientes para uma estimativa preliminar.

Em outro estudo, Luo *et al.* (2014) utilizaram um sistema semelhante composto por um reator UASB (volume útil = 1,0 L; tratando efluente sintético) seguido de um módulo de membranas (volume útil = 0,4 L) operado à vácuo, porém nesse estudo parte do efluente líquido do módulo de membranas era retornado para o compartimento de digestão do reator UASB. Nesse estudo, as eficiências de remoção do  $\text{CH}_4$  dissolvido no efluente do reator UASB foram acima de 90%, mas os teores de  $\text{CH}_4$  na corrente gasosa recuperada no sistema de vácuo foram mais baixos que 6 %<sub>v/v</sub>. Curiosamente, os teores de  $\text{CH}_4$  no biogás coletado no reator UASB atingiram valores acima de 90 %<sub>v/v</sub> (no reator controle, sem membranas desgaseificadoras, o teor médio de  $\text{CH}_4$  do biogás foi de 60 %<sub>v/v</sub>). Considerando as vazões médias de biogás e gás residual recuperado no sistema de vácuo reportadas pelos autores (3.701 mL·d<sup>-1</sup> e 3.450 mL·d<sup>-1</sup> respectivamente), uma estimativa preliminar da mistura das duas frações geraria uma corrente gasosa rica em  $\text{CH}_4$ , com concentrações na ordem de 50 %<sub>v/v</sub>, tecnicamente passível de ser aproveitada energeticamente.

Na análise dos estudos de Bandara *et al.* (2011) e Luo *et al.* (2014), é possível concluir que a técnica de separação por membranas é uma alternativa promissora no que se refere ao gerenciamento do  $\text{CH}_4$  residual dissolvido nos efluentes dos reatores anaeróbios. Porém, ainda é necessário o aprofundamento científico no tema, notadamente no que se refere ao balanço de massa do  $\text{CH}_4$  e possíveis oportunidades de aproveitamento energético das frações gasosas geradas. Além disso, é de extrema importância a avaliação da ampliação de escala dos sistemas considerando a utilização de reatores UASB alimentados com efluentes reais e emprego de módulos de membranas proporcionalmente menores, factíveis de serem implantados em escala real.

Outros processos destinados à oxidação e/ou dessorção de gases podem ser utilizadas no gerenciamento do  $\text{CH}_4$  residual dissolvido nos efluentes dos reatores UASB (vide capítulo 1), por exemplo, as unidades de pós-tratamento do tipo DHS (HATAMOTO *et al.*, 2010; HATAMOTO *et al.*, 2011) e as unidades de dessorção por queda hidráulica e turbilhamento

com ar forçado (SOUZA, 2010; GLÓRIA *et al.*, 2014; GLÓRIA *et al.*, 2016). Entretanto, nesses casos são produzidas correntes gasosas residuais com menores teores de CH<sub>4</sub> (< 3,2 %<sub>v/v</sub>), para as quais o aproveitamento energético pode ser tecnicamente inviável.

Por exemplo, considerando a utilização de unidades para a dessorção do CH<sub>4</sub> dissolvido nos efluentes dos reatores UASB (por queda hidráulica e turbilhonamento com ar forçado), as dimensões e os parâmetros operacionais típicos utilizados no dimensionamento dessas unidades (taxa de aplicação superficial = 1,0 m<sup>3</sup>esgoto·m<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>; altura útil = 1 m; número de renovações da atmosfera = 12 renovações·h<sup>-1</sup>; concentração média de CH<sub>4</sub> no gás residual = 1,5 %<sub>v/v</sub>) (GLÓRIA *et al.*, 2014; GLÓRIA *et al.*, 2016); e considerando a produção volumétrica de biogás típica de reatores UASB utilizados no tratamento de esgoto sanitário (85,6 NL·m<sup>-3</sup>esgoto com 75 %<sub>v/v</sub> de CH<sub>4</sub>) (LOBATO, 2011); a mistura da corrente residual (pobre em CH<sub>4</sub>) com o biogás (rico em CH<sub>4</sub>) gerados no reatores UASB resultaria em uma corrente gasosa pobre em CH<sub>4</sub> (em média 23 %<sub>v/v</sub> de CH<sub>4</sub>) que por um lado inviabilizaria o uso energético do biogás e por outro lado tornaria a combustão direta da mistura formada pouco eficiente ou tecnicamente impossível (devido à variabilidade da produção de biogás ao longo da operação dos reatores UASB), correndo sérios riscos de formação de misturas explosivas (5 a 15 %<sub>v/v</sub> de CH<sub>4</sub>) em determinadas circunstâncias.

Como as técnicas destinadas ao aproveitamento energético no CH<sub>4</sub> residual dissolvido nos efluentes dos reatores UABS ainda estão em desenvolvimento e ainda considerando que existe uma escala mínima de viabilidade econômica para o uso energético do CH<sub>4</sub> em ETES (VALENTE, 2015), deverão ser estudadas alternativas para o tratamento de correntes residuais contendo baixas concentrações de CH<sub>4</sub>.

Os processos químicos e físicos de absorção e adsorção de gases (Figura 2.1) não poderiam ser aplicados ao tratamento de correntes gasosas residuais contendo baixas concentrações de CH<sub>4</sub>, devido a baixa afinidade do CH<sub>4</sub> a pressão atmosférica com os produtos químicos e materiais de enchimento adsorventes comumente utilizados nos lavadores de gases ou nos filtros de leito fixo (Ex.: carvão ativado) (MELSE e VAN DER WERF, 2005).

Nesse viés, os processos biológicos despontam como uma alternativa promissora, já que a tecnologia vem mostrando resultados em experiências práticas desenvolvidas na biofiltração e biopercolação do CH<sub>4</sub> residual gerado em aterros sanitários, na indústria da suinocultura e em minerações de carvão mineral (MELSE e VAN DER WERF, 2005; NIKIEMA *et al.*, 2007;

VEILLETTE *et al.*, 2012; LIMBRI *et al.*, 2013). Entretanto, conforme discutido no capítulo 1, ainda são necessários esforços no sentido de vencer os desafios impostos pela limitação da transferência de massa do CH<sub>4</sub> da fase gasosa para o biofilme nos biorreatores, objetivando a obtenção de adequadas eficiências de conversão do CH<sub>4</sub> e a operação de sistemas com menores TDLV.

Face aos aspectos favoráveis à utilização de processos biológicos para a remoção do CH<sub>4</sub> em gases residuais, e considerando as premissas que embasaram esta tese, no item 2.3 é apresentado o estado da arte aprofundado no que se refere ao uso de biofiltros e biopercoladores no tratamento de gases residuais de uma forma geral, enquanto que nos itens 2.4 e 2.5 são apresentados aos avanços científicos observados no uso de biofiltros e biopercoladores utilizados para o abatimento do CH<sub>4</sub>.

## **2.3 Reatores biológicos utilizados no tratamento de gases residuais**

### **2.3.1 Configurações típicas de reatores**

Por várias décadas a biofiltração vem sendo utilizada para o tratamento de correntes gasosas contendo baixos teores de compostos orgânicos voláteis, gases odorantes, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio etc. (ABELES *et al.*, 1971; INMAN *et al.*, 1971; BOHN, 1975) *apud* (ANDREWS e NOAH, 1995).

A biofiltração foi inicialmente utilizada na Europa e nos EUA para o controle de odores em correntes gasosas, sendo realizada em leitos filtrantes de solo concebidos a partir de dados empíricos (PRÜSS e BLUNK, 1941; POMEROY, 1957). Nas últimas décadas, o aprofundamento científico do processo de biofiltração levou ao desenvolvimento de novos conceitos e parâmetros de projeto, ampliando a aplicação da tecnologia com a remoção de outros compostos não odorantes. Os estudos que se desenvolveram nesse sentido visaram conceber biorreatores destinados à remoção de um ou vários componentes de correntes gasosas com características particulares, combinando condições adequadas para o metabolismo microbiano ao menor custo econômico possível. Três configurações de reatores são mais utilizadas para o tratamento biológico de correntes gasosas (EDWARDS e NIRMALAKHANDAN, 1996; BELLI FILHO *et al.*, 2001a; KENNES e VEIGA, 2001; NOYOLA *et al.*, 2006; SYED *et al.*, 2006; KENNES *et al.*, 2009b; KENNES *et al.*, 2009a): biofiltros, biopercoladores e biolavadores (Figura 2.4).

	<p><b>Principais características dos biofiltros:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Materiais de enchimento predominantemente orgânicos (solo, turfa, composto orgânico) com granulometria variável de 2 a 20mm, podendo ser misturados a outros materiais não-orgânicos ou de maiores dimensões (até 35mm) como cavaco de madeira, brita, argila expandida, silicatos, material cerâmico, material plástico, fibras etc.</li> <li>- Umidade do leito filtrante variável de 40 a 60%, mantida por meio da pré-umidificação da corrente gasosa afluente ou da adição de fase líquida diretamente ao leito filtrante em uma taxa muito baixa, geralmente menor que <math>0,004 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}</math>.</li> <li>- Nutrientes podem ou não ser adicionados à fase líquida, dependendo da proporção de fase orgânica fonte de nutrientes no leito filtrante.</li> <li>- O leito filtrante proporciona elevadas perdas de carga (até 1.200 mm c.a.).</li> <li>- Ocupam elevadas áreas em função do volume do leito filtrante ser dimensionado considerando alturas de no máximo 1m.</li> </ul>
	<p><b>Principais características dos biopercoladores:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Materiais de enchimento predominantemente não-orgânicos (brita, argila expandida, silicatos, material cerâmico, material plástico, espojas etc) de tamanhos variáveis (geralmente até 35mm).</li> <li>- Fase líquida aplicada diretamente ao leito filtrante em elevadas taxas (<math>0,05</math> a <math>20 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}</math>), necessitando para isso de circulação contínua garantida por tanque e bomba externos.</li> <li>- Geralmente são adicionados nutrientes à fase líquida.</li> <li>- O leito filtrante proporciona baixas perdas de carga (até 30 mm c.a.).</li> <li>- Ocupam menores áreas em função do volume do leito filtrante ser dimensionado considerando alturas iguais ou maiores que 1m.</li> <li>- Podem ser dimensionados com reduzidos tempos de detenção em leito vazio quando o poluente apresenta elevada solubilidade na fase líquida.</li> </ul>
	<p><b>Principais características dos biolavadores:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- O fluxo gasoso passa através de torre de absorção de pratos ou recheada com anéis <i>Rasching</i>, anéis <i>Pall</i>, selas <i>Intalox</i> (constituídos de materias plásticos, cerâmicos ou metálicos).</li> <li>- Fase líquida aplicada na torre de absorção em contracorrente em elevadas taxas (acima de <math>10 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}</math>), necessitando para isso de circulação contínua garantida por tanque e bomba externos. A taxa de aplicação da fase líquida é determinada em função da capacidade de absorção do poluente pela fase líquida.</li> <li>- A fase líquida absorvente é “regenerada” a partir da oxidação biológica do poluente em biorreator.</li> <li>- Geralmente são adicionados nutrientes à fase líquida.</li> <li>- O reator proporciona baixas perdas de carga (até 30 mm c.a.).</li> <li>- São indicados para o abatimento de gases com elevada solubilidade na fase líquida (absorvente).</li> </ul>

**Figura 2.4** – Configurações de reatores mais utilizadas para o tratamento biológico de correntes gasosas residuais

O biofiltro é a configuração mais simples utilizada para o tratamento biológico de gases residuais. O processo consiste em um leito fixo de material suporte através do qual o gás é insuflado (em sentido ascendente ou descendente). A biomassa cresce aderida a esse meio, formando um biofilme, onde é realizada a oxidação biológica dos poluentes (ANDREWS e NOAH, 1995). Para a formação e o crescimento do biofilme, o material suporte deve ser umidificado, sendo esse procedimento feito de duas formas (KENNES *et al.*, 2009a): **(i)** pré-umidificação da corrente gasosa que adentra o reator (saturação da corrente gasosa com água); **(ii)** aspersão de água na extremidade superior ou ao longo do perfil do material suporte (adição de fase líquida ao reator).

Os biofiltros são compostos por todas ou algumas das seguintes partes (WEF, 2004): **(i)** sistema de admissão de gases; **(ii)** fundo falso; **(iii)** sistema de drenagem de fundo; **(iv)** estrutura de sustentação do meio suporte; **(v)** meio suporte; **(vi)** sistema de umidificação do meio suporte; **(vii)** cobertura para coleta dos gases tratados. Considerando as diferentes combinações das partes supramencionadas, os biofiltros podem ser classificados em três tipos principais (CHERNICHARO *et al.*, 2011):

*Biofiltro não estruturado e com enchimento de fundo:* consiste basicamente em uma área de solo escavado, que possui no fundo uma rede de tubulações perfuradas circundadas com brita ou outro material mais grosseiro, utilizada para a distribuição da corrente gasosa. Além de distribuir os gases uniformemente dentro do reator, o material de fundo tem a função de sustentar e promover a drenagem da umidade excedente do meio suporte. Normalmente essa categoria de biofiltro não possui cobertura e a umidificação do meio suporte é feita naturalmente pela precipitação pluviométrica.

*Biofiltro estruturado e sem enchimento de fundo:* essa configuração é bastante parecida com a primeira, mas nesse caso a distribuição dos gases é feita através de um fundo falso sem enchimento. Para a sustentação do fundo falso, normalmente as paredes e fundo do biofiltro são construídos em concreto (protegido contra corrosão, quando o objetivo é a biofiltração de gases odorantes). Devido à impermeabilização do fundo, é necessária a instalação de um dreno de fundo para a remoção da umidade excedente do material suporte.

*Biofiltro pré-fabricado:* essa configuração é mais compacta e apresenta todas as partes mencionadas anteriormente. Por possuir cobertura e sistema de aspersão de água, geralmente essa configuração permite um maior controle de temperatura e umidade do meio suporte.

Os materiais suportes originalmente usados em biofiltros eram constituídos tão-somente por camadas de solo e materiais oriundos da compostagem de resíduos. Esses materiais podem fornecer tanto os microrganismos necessários ao processo, quanto os nutrientes necessários ao desenvolvimento dos microrganismos. A grande limitação do uso desses materiais é a degradação e a compactação gradual, o que resulta na redução da porosidade do leito filtrante e no aumento das perdas de carga do fluxo de gás. Materiais inorgânicos e/ou sintéticos (Ex.: britas; perlitas; materiais plásticos) têm sido aplicados juntamente com os materiais naturais e/ou orgânicos (IRANPOUR *et al.*, 2005), objetivando o reforço e a estruturação do leito filtrante e, conseqüentemente, o aumento da sua permeabilidade.

Em diversos estudos e aplicações práticas, os materiais naturais/orgânicos foram completamente substituídos por materiais inorgânicos/sintéticos (COX e DESHUSSES, 2001; PHILIP e DESHUSSES, 2003; JIN *et al.*, 2005; LUVSANJAMBA *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2013; ESTRADA *et al.*, 2014), porém, por não possuírem em sua constituição os nutrientes necessários ao desenvolvimento dos microrganismos, a fase líquida utilizada para a umidificação dos leitos filtrantes foi adicionada de nutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, ferro etc.

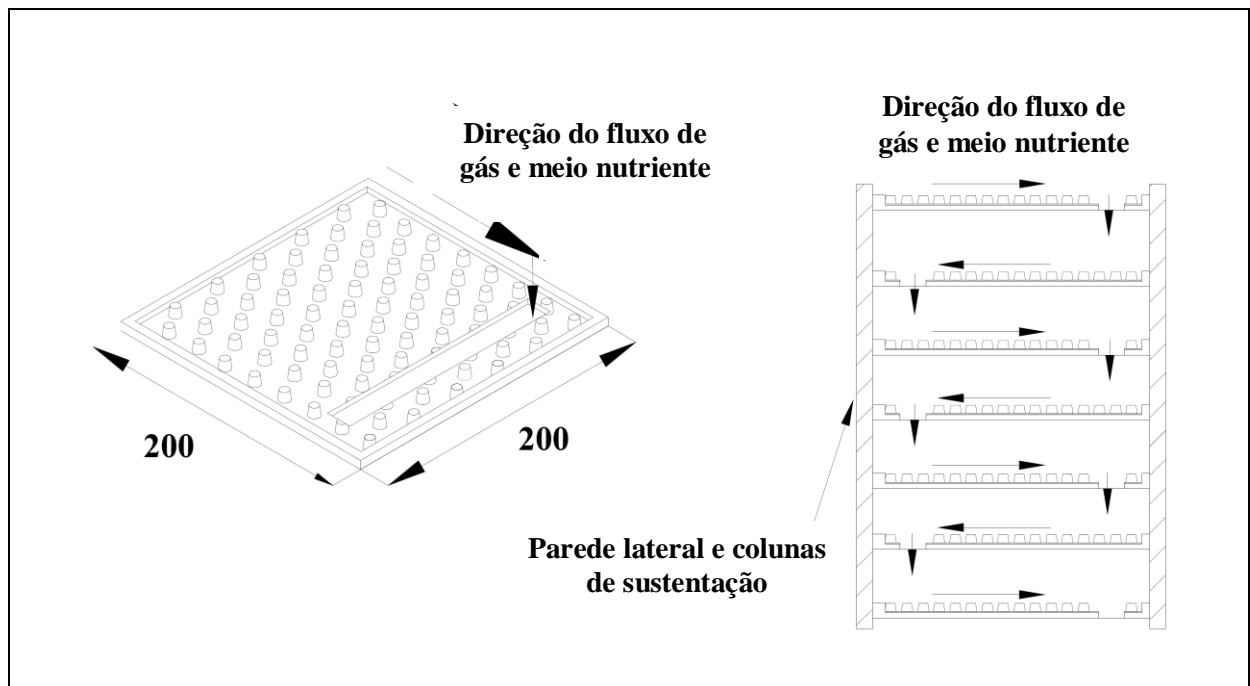
Com a adição de nutrientes e aumento da velocidade superficial de aplicação da fase líquida aos reatores biológicos utilizados para o tratamento de correntes gasosas, modificou-se o conceito original dos biofiltros, introduzindo uma nova configuração de reator chamada de biopercolador.

A principal diferença entre um biofiltro e um biopercolador, portanto, é a funcionalidade e forma de aplicação da fase líquida. Em um biofiltro, a fase líquida geralmente é água e tem a função primordial de umidificação do meio suporte, podendo em alguns casos ter a função adicional de fornecimento de nutrientes. O excesso de umidade é recolhido pelo dreno na parte inferior do biofiltro (WEF, 2004). Já no caso do biopercolador, além de promover a umidificação do meio suporte, a fase líquida tem a função de fornecer os nutrientes necessários ao desenvolvimento da biomassa, sendo aplicada em velocidades superficiais muito superiores às dos biofiltros, em alguns casos inclusive é retornada constantemente no reator (KENNES *et al.*, 2009a). Para manter a fase líquida em recirculação, é empregado um reservatório característico onde é possível se fazer a adição de água e nutrientes ou a purga de fase líquida saturada com subprodutos da atividade da biomassa, a exemplo das substâncias

poliméricas extracelulares - EPS (do inglês '*Extracellular Polimeric Substances*'). Ademais, a fase aquosa em recirculação permite uma melhor absorção de poluentes devido à contínua transferência de massa entre as fases gasosa e líquida (KENNES e VEIGA, 2001). Devido ao emprego de materiais de enchimento que proporcionam menores perdas de carga, os biopercoladores podem apresentar leitos filtrantes com maiores alturas se comparados aos biofiltros.

Além da concepção original do biofiltro e das modificações da fase líquida que levaram ao conceito do biopercolador, existe ainda outra configuração menos utilizada para a biofiltração de gases, chamada de biolavador. Um biolavador contém duas unidades de tratamento, sendo uma destinada à absorção dos gases e outra destinada à degradação biológica dos compostos. A primeira unidade geralmente é constituída por uma coluna de pratos por onde os gases são borbulhados ou por uma coluna recheada por onde os gases são introduzidos em contra corrente com uma corrente de água que percola através do recheio (SYED *et al.*, 2006). A segunda unidade comumente é composta por um tanque aerado onde o líquido contendo os gases dissolvidos entra em contato com a biomassa suspensa ou aderida a meios suportes submersos na fase líquida (EDWARDS e NIRMALAKHANDAN, 1996; KENNES e VEIGA, 2001). Essa configuração possui certa limitação quando utilizada para a remoção de compostos pouco solúveis em água. Além disso, o biopercolador possui uma maior complexidade operacional e induz à geração constante de lodo (EDWARDS e NIRMALAKHANDAN, 1996).

Em uma abordagem inovadora, Rodgers *et al.* (2004) patentearam uma nova configuração de reator utilizado para a biofiltração de gases, chamada de *Horizontal Flow Biofilm Reactor - HFBR* (reator de fluxo horizontal com biofilme). O HFBR é uma unidade compacta e fechada, composta por placas horizontais de material plástico posicionadas verticalmente, uma por cima da outra, interligadas e sustentadas por colunas laterais (Figura 2.5). Os gases são introduzidos na parte superior do reator (acima da última placa posicionada ao longo da altura) e fluem horizontalmente até uma abertura que permite a sua passagem para a placa inferior. Da mesma forma, o meio líquido nutriente é introduzido na parte superior do reator e flui horizontalmente através do biofilme formado aderido à placa até a abertura por onde passa à placa inferior. Em um estudo realizado por Kennelly (2013), foram investigadas as melhores condições operacionais para o uso do HFBR na biofiltração do H<sub>2</sub>S, do CH<sub>4</sub> e da amônia (NH<sub>3</sub>), sendo reportados desempenhos bastante promissores. No item 2.4 são apresentados maiores detalhes a respeito dos resultados dessa pesquisa.



Fonte: traduzido de Rodgers *et al.* (2004) e Kennelly (2013)

**Figura 2.5** – Configuração inovadora de um reator utilizado para a biofiltração de correntes gasosas residuais - *Horizontal Flow Biofilm Reactor* - HFBR (reator de fluxo horizontal com biofilme)

### 2.3.2 Fundamentos da biofiltração e biopercolação de gases

Neste item são apresentados alguns fundamentos da biofiltração e biopercolação de gases que envolvem temas como taxa de crescimento da biomassa, cinética de degradação biológica e transferência de massa. O objetivo do item é elucidar os mecanismos envolvidos na biofiltração e biopercolação de gases que embasaram a hipótese sobre os efeitos da aplicação de vetores de transferência de massa à fase líquida de biopercoladores utilizados para o tratamento de correntes gasosas residuais.

A remoção de poluentes pelos processos de biofiltração ou biopercolação envolve uma série de mecanismos de transporte de massa e de transformações biológicas, segundo as seguintes etapas: **(i)** dissolução do constituinte gasoso em um seio líquido; **(ii)** transporte de massa através do seio líquido; **(iii)** utilização do substrato pelo biofilme aderido a um meio suporte (ANDREWS e NOAH, 1995).

A concentração do poluente na interface gasosa/líquida em equilíbrio segue a Lei de Henry, que estabelece que a fração molar de um determinado constituinte em um líquido, a uma dada

temperatura, é diretamente proporcional à pressão parcial do constituinte na fase gasosa que o envolve (Equação 2.1).

$$X_i = \frac{P_i}{H_i} \quad (2.1)$$

Em que:

$X_i$  = fração molar do gás/vapor i na fase líquida [ $M_s.L^{-3}$ ]

$p_i$  = pressão parcial do gás/vapor i na fase gasosa [P]

$H_i$  = constante de proporcionalidade, ou constante da lei de Henry [ $P.L^3.M_s^{-1}$ ]

A Tabela 2.2 mostra os valores da constante da Lei de Henry para os gases  $CH_4$  e  $H_2S$  em várias temperaturas, considerando a água pura como solvente. Pela tabela, percebe-se que os valores da constante são muito menores para o  $H_2S$ , o que significa uma maior solubilidade do gás em água quando comparada à solubilidade do  $CH_4$  nesse mesmo solvente.

**Tabela 2.2** – Valores das constantes de Henry para o metano e o sulfeto de hidrogênio em água em função da temperatura

Temperatura (°C)	Constante de Henry (atm.L.mol <sup>-1</sup> )	
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S
0	22.400	268
5	25.900	315
10	29.700	367
15	33.700	423
20	37.600	483
25	41.300	545
30	44.900	609
35	48.600	676
40	52.000	745
45	55.100	814
50	57.700	884

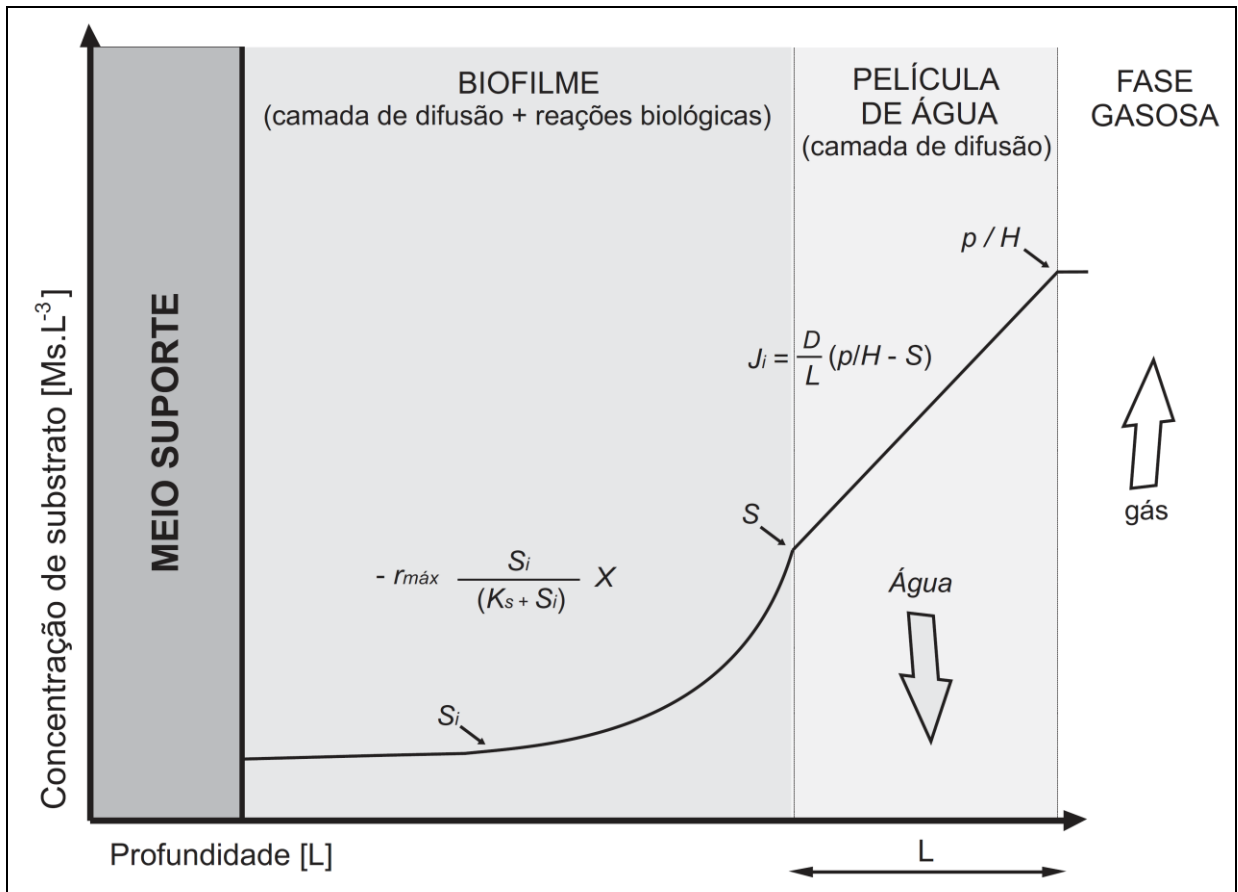
**Fonte:** Perry e Green (2007)

Quando um gás se difunde a partir de uma fase gasosa para uma fase aquosa, como há mudanças nas concentrações do soluto nas duas fases, o fluxo de soluto deve depender dos coeficientes de transferência de massa nas duas fases. Os gradientes de concentração em ambas fases existem e a resistência total para a transferência de massa é a soma da resistência

em cada fase, o que é chamado de “teoria dos dois filmes”. Assim, espera-se que a resistência ao transporte de massa resida principalmente nas finas camadas de água e gás da interface, isto é, nos dois filmes onde os gradientes são formados. A força motriz (*driving force*) para a transferência de massa por unidade de área superficial é determinada pela diferença entre a fração molar atual inicial e o correspondente valor de equilíbrio na interface (CUSSLER, 2009; SOUZA, 2010).

A importância da constante de Henry na teoria dos dois filmes é traduzida na forma de que, para gases com baixa solubilidade em água (como é o caso do CH<sub>4</sub>), a resistência ao transporte de massa entre a interface gás-líquido existe principalmente no “filme de água” e a turbulência no líquido dificulta o processo de transferência do composto da fase gasosa para a fase líquida.

Já na fase líquida, considerando o esquema apresentado na Figura 2.6, em que um agregado de microrganismos, partículas e EPS ligados a uma superfície suporte estão embebidos em uma película de água que se move para baixo lentamente em um fluxo laminar, idealmente o transporte dos contaminantes através dessa película de água e do biofilme ocorrerá apenas por difusão molecular, não havendo processos advectivos em poros e canais. O processo de difusão molecular é representado pela Segunda Lei de Fick, conforme mostra a Equação 2.2 (KENNES e VEIGA, 2001). Os coeficientes de difusão molecular ou as difusividades dos contaminantes na película líquida e no biofilme dependem da viscosidade e da temperatura dessas matrizes. Quanto menor a viscosidade e maior a temperatura, maior é a difusão do contaminante ao longo do perfil.



Fonte<sup>(1)</sup>: adaptado de Andrews e Noah (1995)

**Figura 2.6** – Esquema dos mecanismos de transporte de massa e das transformações biológicas que ocorrem ao longo do perfil do biofilme nos processos de biofiltração ou biopercolação de gases

(1) A figura foi construída com base nos fundamentos, equações e figuras dos modelos apresentados na fonte.

$$j_i = D \frac{\partial^2 S_i}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

Em que:

$j_i$  = fluxo do substrato/poluinte  $i$  na película de água ou no biofilme [ $M_s \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ]

$D$  = coeficiente de difusão molecular no líquido [ $L^2 \cdot T^{-1}$ ]

$S_i$  = concentração do composto  $i$  na película de água ou no biofilme [ $M_s \cdot L^{-3}$ ]

$x$  = profundidade no perfil [L]

Já as reações biológicas de consumo de substrato ( $S_i$ ) pela biomassa ativa ( $X$ ) que ocorrem no biofilme (Figura 2.6) podem ser descritas segundo a expressão de Michaelis-Menten a seguir (Equação 2.3), que descreve a taxa de transformação de substratos em reações enzimáticas (KENNES e VEIGA, 2001):

$$r = -r_{m\acute{a}x} \frac{S_i}{K_s + S_i} \cdot X \quad (2.3)$$

Em que:

$r$  = taxa de consumo do substrato/composto  $i$  pelas reações biológicas [ $M_s \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ]

$r_{m\acute{a}x}$  = taxa máxima de reação [ $M_s \cdot M_x \cdot T^{-1}$ ]

$S_i$  = concentração do substrato  $i$  no biofilme [ $M_s \cdot L^{-3}$ ]

$K_s$  = constante de saturação [ $M_s \cdot L^{-3}$ ]

$X$  = concentração de biomassa ativa no biofilme [ $M_x \cdot L^{-3}$ ]

$K_s$  é a concentração de substrato que induz à metade da taxa máxima de reação ( $1/2 r_{m\acute{a}x}$ ), sendo um parâmetro que define a afinidade dos microrganismos pelo substrato. Quanto menor o valor de  $K_s$ , maior é a afinidade dos microrganismos pelo substrato. Os parâmetros  $K_s$  e  $r_{m\acute{a}x}$  podem ser razoavelmente estimados pelo ajuste matemático de Lineweaver-Burk, que lineariza a curva “ $r$  vs.  $S_i$ ” obtida experimentalmente. A linearização pode ser feita plotando-se  $1/r$  em função de  $1/S_i$ , sendo o parâmetro  $K_s$  o intercepto da reta com o eixo das abscissas no ponto  $-1/K_s$ , e o parâmetro  $r_{m\acute{a}x}$  o intercepto da reta com o eixo das ordenadas no ponto  $1/r_{m\acute{a}x}$ .

Quando a concentração de substrato no biofilme é muito superior ao valor de  $K_s$  ( $S_i \gg K_s$ ), a expressão de Michaelis-Menten conduz a uma cinética de ordem zero, em que a taxa de reação é constante e independe da concentração de substrato (Equação 2.4).

$$r = r_{m\acute{a}x} = k_0 \quad (2.4)$$

Em que:

$r$  = taxa de reação biológica [ $M_s \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ]

$r_{m\acute{a}x}$  = taxa máxima de reação [ $M_s \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ]

$k_0$  = constante da cinética de ordem zero [ $M_s \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ]

Por outro lado, quando a concentração de substrato no biofilme é muito inferior ao valor  $K_s$  ( $S_i \ll K_s$ ), a expressão de Michaelis-Menten conduz a uma cinética de primeira ordem, em que a taxa de reação é proporcional à concentração de substrato (Equação 2.5).

$$r = r_{m\acute{a}x} \left( \frac{S_i}{K_s} \right) = k_1 \cdot S_i \quad (2.5)$$

Em que:

$r$  = taxa de reação biológica [ $M_s \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ]

$r_{m\acute{a}x}$  = taxa máxima de reação [ $M_s \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ]

$K_s$  = constante de saturação [ $M_s \cdot L^{-3}$ ]

$S_i$  = concentração do substrato  $i$  no biofilme [ $M_s \cdot L^{-3}$ ]

$K_I$  = constante da cinética de primeira ordem [ $T^{-1}$ ]

Considerando um processo em estado estacionário, em que não há acúmulo de substrato nos compartimentos (matrizes) apresentados na Figura 2.6, a taxa de reação biológica será igual ao fluxo de substrato/poluinte na película de água e no biofilme (KENNES e VEIGA, 2001). A concentração inicial de substrato/poluinte na película de água será dada pela Lei de Henry (ANDREWS e NOAH, 1995).

Portanto, a capacidade de biodegradação do substrato nos processos de biofiltração ou biopercolação poderá ser limitada tanto pela difusão de substrato quanto pela taxa de reação biológica, a depender da concentração do poluinte na fase gasosa (que definirá todo o perfil de concentrações ao longo da película de água e do biofilme), das características do poluinte e da fase líquida/biofilme (constante da Lei de Henry e difusividade), bem como da concentração e das características da comunidade microbiana envolvida no consumo do substrato (que determinará os coeficientes cinéticos  $r_{m\acute{a}x}$  e  $K_s$ ). Dependendo de um ou mais fatores limitantes anteriores, as concentrações de substrato no biofilme poderão ser suficientemente baixas para que as reações biológicas se processem segundo a cinética de primeira ordem ou suficientemente altas para que as reações biológicas se processem segundo a cinética de ordem zero. Geralmente, poluintes que se apresentam em baixas concentrações na correte gasosas e/ou que possuam baixa solubilidade/difusividade em água conduzem a limitações do processo vinculadas ao transporte de massa. De outro modo, o processo poderá ser limitado pela taxa de reação biológica.

### 2.3.3 Parâmetros de projeto e operação utilizados na biofiltração e biopercolação de gases

Diversos parâmetros são utilizados para determinar o desempenho de reatores aplicados à biofiltração ou biopercolação de gases. A seguir é apresentada uma breve descrição dos principais parâmetros, conforme proposto por Kennes e Veiga (2001). No item 2.4 são apresentados maiores detalhes sobre os valores típicos encontrados na literatura para a biofiltração do CH<sub>4</sub>.

*Tempo de detenção em leito vazio (TDLV; do inglês 'empty bed residence time')*: representa o tempo médio de residência de uma determinada corrente gasosa no reator, desconsiderando o espaço ocupado pelo material de enchimento ou meio suporte. É obtido pela Equação 2.6 seguinte.

$$TDLV = \frac{V}{Q} \quad (2.6)$$

Em que:

*TDLV* = tempo de detenção e leito vazio [T]

*V* = volume útil do reator [L<sup>3</sup>]

*Q* = vazão de da corrente gasosa afluenta ao reator [L<sup>3</sup>.T<sup>-1</sup>]

*Tempo de detenção real (t)*: representa o tempo médio de residência de uma determinada corrente gasosa no reator, considerando apenas o volume de vazios do material de enchimento. Pode ser obtido a partir da seguinte relação com o tempo de detenção em leito vazio (Equação 2.7):

$$t = \frac{TDLV}{\theta} \quad (2.7)$$

Em que:

*t* = tempo de detenção real [T]

*TDLV* = tempo de detenção e leito vazio [T]

*θ* = porosidade do leito filtrante ou do material suporte [-]

*Velocidade superficial* ( $V_s$ ): é vazão da corrente gasosa através da superfície do leito filtrante ou a taxa de aplicação superficial – TAS (Equação 2.8).

$$V_s = \frac{Q}{A} \quad (2.8)$$

Em que:

$V_s$  = velocidade superficial [ $L.T^{-1}$ ]

$Q$  = vazão da corrente gasosa afluyente [ $L^3.T^{-1}$ ]

$A$  = área de leito filtrante [ $L^2$ ]

*Carga volumétrica aplicada* ( $V_v$ ): é a massa de um determinado contaminante afluyente ao reator por unidade de tempo e unidade de volume de leito filtrante ou material de enchimento. Expressa, portanto, a carga de contaminante aplicada por volume de leito filtrante (Equação 2.9).

$$V_v = \frac{(Q \cdot S_{af})}{V} \quad (2.9)$$

Em que:

$V_v$  = carga volumétrica aplicada [ $M.L^3.T^{-1}$ ]

$Q$  = vazão da corrente gasosa afluyente [ $L^3.T^{-1}$ ]

$S_{af}$  = concentração do poluente na corrente gasosa afluyente [ $M.L^{-3}$ ]

$V$  = volume útil do reator [ $L^3$ ]

*Eficiência de remoção* ( $ER$ ): conceito equivalente ao aplicado em qualquer reator utilizado no campo da engenharia sanitária e ambiental. É a razão entre a quantidade de substrato/poluente removida e a quantidade de substrato/poluente afluyente, expressa em porcentagem (Equação 2.10).

$$ER = \left[ \frac{(S_{af} - S_{ef})}{S_{af}} \right] \times 100 \quad (2.10)$$

Em que:

$ER$  = eficiência de remoção [%]

$S_{af}$  = concentração do poluente na corrente gasosa afluenta [M.L<sup>-3</sup>]

$S_{ef}$  = concentração do poluente na corrente gasosa efluente [M.L<sup>-3</sup>]

*Carga removida*: representa a quantidade de substrato ou poluente que o reator é capaz de remover por unidade de tempo e unidade de volume de leito filtrante em uma determinada condição de operação (Equação 2.11).

$$CR = \frac{[Q \cdot (S_{af} - S_{ef})]}{V} \quad (2.11)$$

Em que:

$CR$  = carga removida [M.L<sup>-3</sup>.T<sup>-1</sup>]

$Q$  = vazão da corrente gasosa afluenta [L<sup>3</sup>.T<sup>-1</sup>]

$S_{af}$  = concentração do poluente na corrente gasosa afluenta [M.L<sup>-3</sup>]

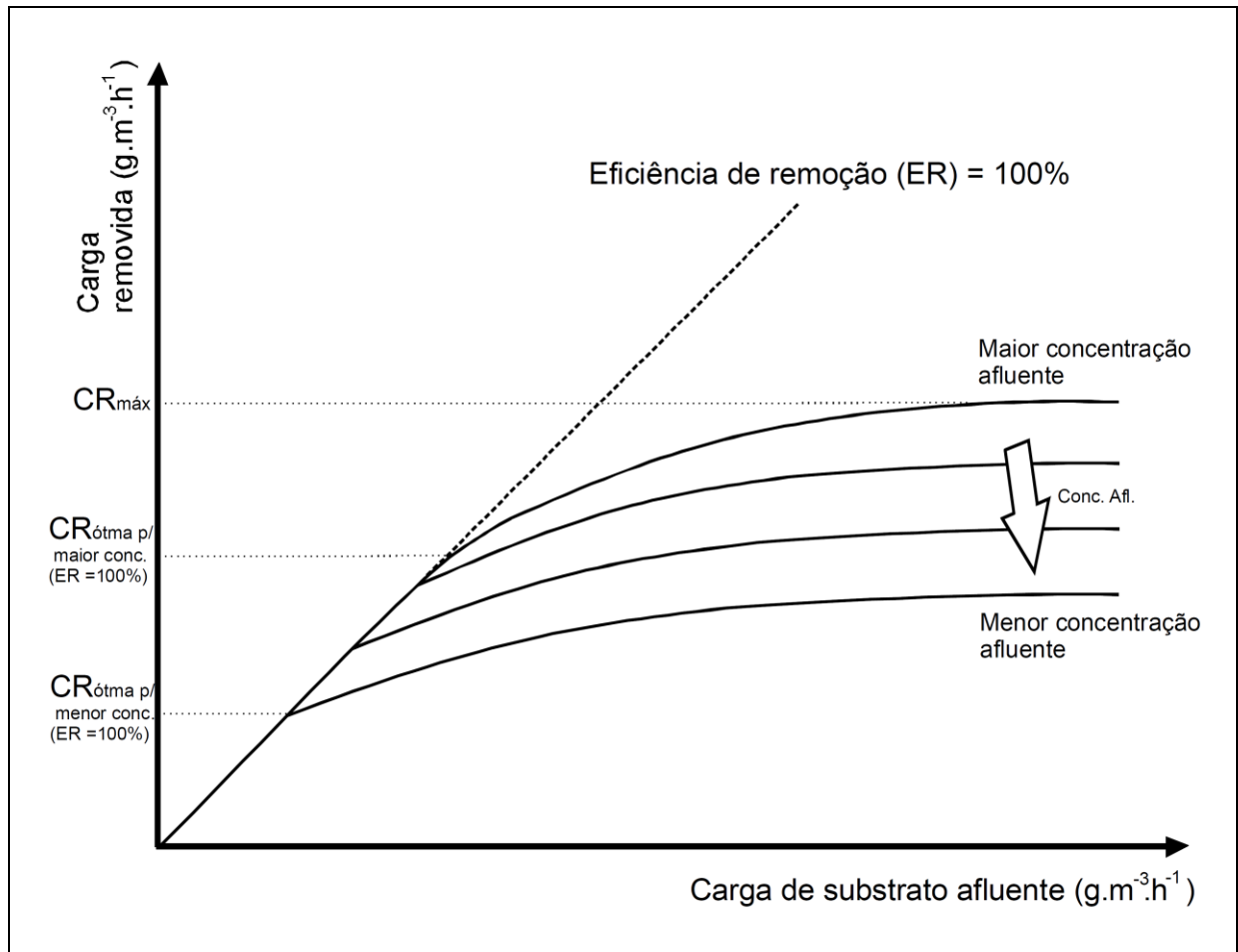
$S_{ef}$  = concentração do poluente na corrente gasosa efluente [M.L<sup>-3</sup>]

$V$  = volume útil do reator [L<sup>3</sup>]

A partir da relação entre a carga removida e a carga aplicada de substrato é possível se obter a eficiência de remoção. A Figura 2-7 mostra uma plotagem típica realizada para a análise de resultados obtidos no campo da biofiltração de gases. A carga removida máxima proporcionada por um determinado meio suporte pode ser obtida numa condição em que a concentração de substrato/poluente afluenta seja maior e a eficiência de remoção não seja 100%. Porém, em termos ambientais, a carga removida ótima deve ser o maior valor encontrado sobre a reta com inclinação igual a um (100% de eficiência), sendo que, a partir desse ponto, pela redução da inclinação da reta, as eficiências de remoção de um determinado contaminante serão menores que 100%.

Interessante observar na Figura 2.7 que, aplicando-se uma mesma carga de substrato/poluente, porém em concentrações afluenta variáveis, obtém-se diferentes capacidades de eliminação. Segundo Kennes e Veiga (2001), esse efeito é observado nos casos em que o poluente esteja presente em baixas concentrações na corrente gasosa (tipicamente menores que 0,05 - 0,1

$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e/ou que possua elevada constante de Henry (baixa solubilidade em água), pois assim as concentrações de substrato no biofilme serão suficientemente baixas para que cinética de remoção biológica se aproxime de um modelo de primeira ordem, em que a taxa de reação é proporcional à concentração de substrato.



Fonte<sup>(1)</sup>: adaptado de Kennes e Veiga (2001)

**Figura 2.7** – Esquema de uma curva típica de carga removida vs. carga de substrato afluente

(1) A adaptação consistiu na tradução da figura da fonte e inserção de informações sobre o gráfico.

Caso a cinética de remoção biológica se aproxime de um modelo de ordem zero, a performance da biofiltração/biopercolação dependerá apenas da carga de poluente e, então, a aplicação de uma corrente gasosa com baixa velocidade superficial e elevada concentração de poluente levará à uma condição semelhante à de uma corrente gasosa com alta velocidade superficial e baixa concentração de poluente (desde que a concentração não seja suficientemente baixa ou não haja limitações de difusão na película de líquido/biomassa para que a taxa de reação biológica não se aproxime de uma cinética de primeira ordem).

Esse efeito pode ser melhor explicado por meio do balanço de massa de substrato/polvente na fase gasosa ao longo da altura do leito filtrante, considerando um sistema em estado estacionário, onde não há acúmulo de substrato/polvente em qualquer compartimento (Equação 2.12). A Figura 2.8 explica em maiores detalhes a variação da carga removida de acordo com as condições mencionadas anteriormente (variação da velocidade superficial e da concentração em sistemas com reações biológicas predominantemente de primeira ordem ou ordem zero).

$$0 = -u \cdot \left( \frac{dS_g}{dh} \right) - A_s \cdot N \quad (2.12)$$

Em que:

$u$  = velocidade superficial da corrente gasosa - TAS [ $L \cdot T^{-1}$ ]

$S_g$  = concentração do polvente na corrente gasosa em uma determinada altura do leito filtrante [ $M \cdot L^{-3}$ ]

$h$  = altura do leito filtrante [L]

$A_s$  = área superficial do biofilme por unidade de volume de reator [ $L^2 \cdot L^{-3}$ ]

$N$  = fluxo de substrato da fase gasosa para o biofilme [ $M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$ ]

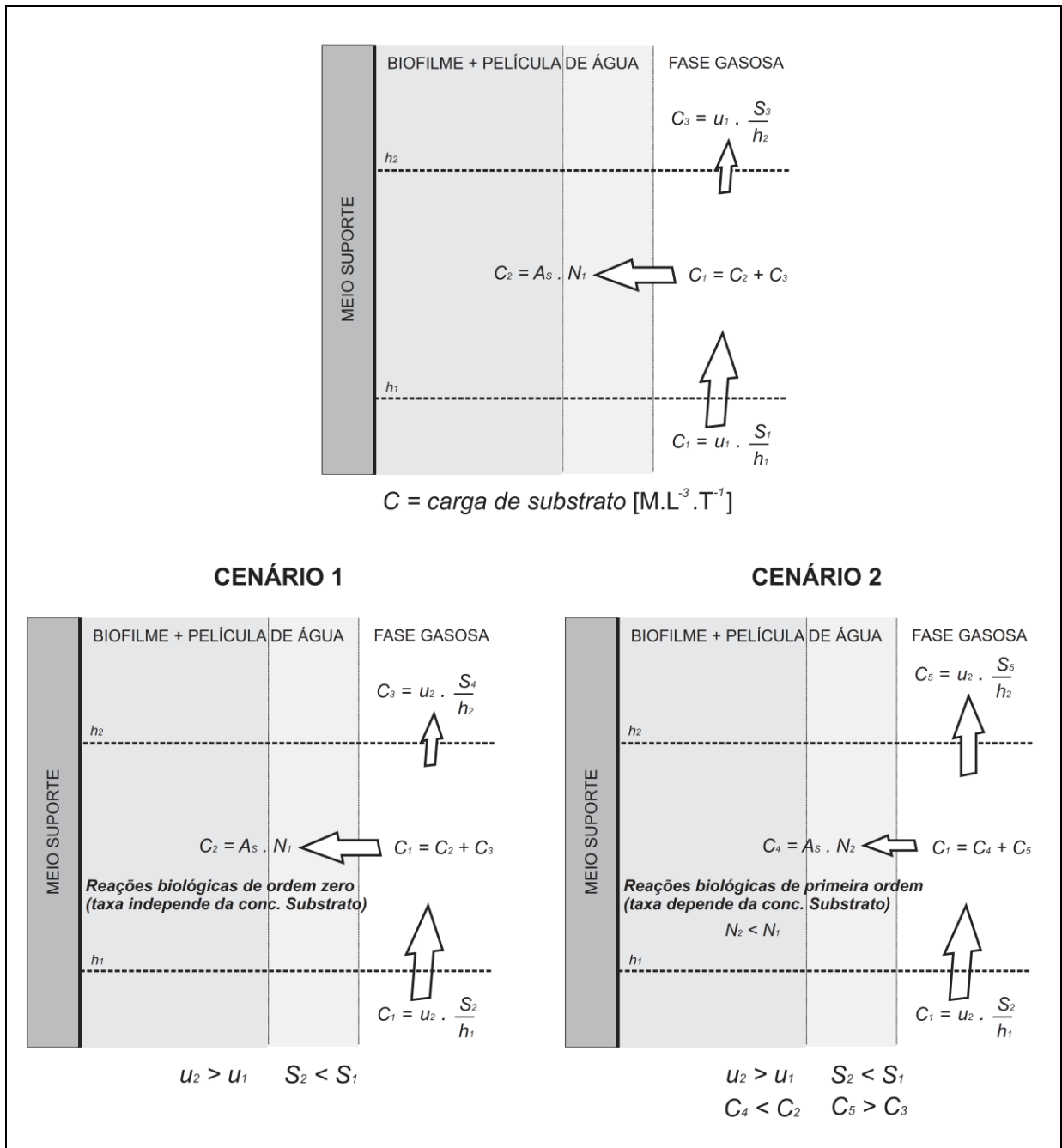
### 2.3.4 Fatores intervenientes na biofiltração e biopercolação de gases

Diversos fatores podem influenciar a biofiltração ou biopercolação de gases residuais, contudo a composição e a vazão das correntes gasosas afluentes e a natureza do materiais suportes utilizados parecem ser determinantes para o processo (KENNES e VEIGA, 2001), embora outros fatores como umidade, pH e temperatura dos leitos filtrantes também exerçam papel-chave (DEVINNY *et al.*, 1998). A seguir, são apresentados os elementos gerais intervenientes na biofiltração de gases e, no item 2.4.4, são apresentados as faixas típicas de valores empregadas na biofiltração e biopercolação do  $CH_4$ , conforme dados da literatura.

#### 2.3.4.1 Composição e vazão dos gases

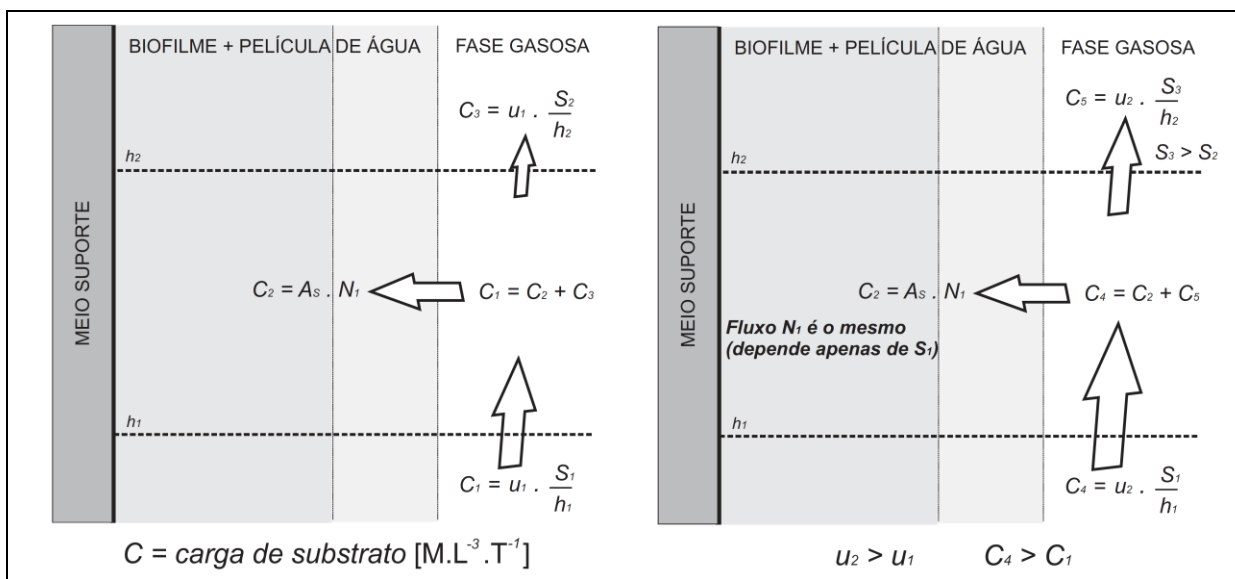
Tanto a transferência de massa do polvente entre as fases gasosa e líquida/biofilme, quanto a taxa de degradação biológica são afetadas pela composição da corrente gasosa (KENNES *et al.*, 2009a). Conforme já abordado anteriormente, as características e concentrações dos poluentes

influenciam nos mecanismos de solubilização e de difusão do gás na película líquida/biofilme e, conseqüentemente, na disponibilidade de substratos para a atividade microbiana (taxa de degradação biológica). Ademais, a aplicação de elevadas cargas de substrato pode levar a um aumento significativo da temperatura no biofilme em decorrência da elevação da atividade microbiana, causando perdas excessivas de umidade do leito filtrante (KENNES e VEIGA, 2001).



**Figura 2.8** – Balanço de massa na fase gasosa em função da variação da velocidade superficial ( $u$ ) e da concentração de substrato/polvente ( $S$ ) a uma carga constante em dois cenários distintos (reações biológica de ordem zero e de primeira ordem)

Já a vazão da corrente gasosa determina a velocidade superficial aplicada em uma dada área de leito filtrante, o tempo de detenção do gás nos processos de biofiltração ou biopercolação e está diretamente relacionada à eficiência de remoção do poluente. De acordo com o balanço de massa apresentado na Figura 2.9 a seguir (ver também a Equação 2.12 do balanço de massa), a elevação da velocidade superficial da corrente de gás a uma concentração constante de substrato/poluente leva à diminuição do gradiente de concentração da fase gasosa ao longo da altura do leito filtrante (diminuição da eficiência de remoção do poluente) (Kennes e Veiga, 2001). Isso ocorre porque o fluxo de substrato/poluente para a película de água ou biofilme é o mesmo independente da velocidade superficial ou da carga aplicada ao sistema, desde que a concentração de substrato/poluente na fase gasosa seja a mesma.



**Figura 2.9** – Balanço de massa na fase gasosa em função da variação da velocidade superficial ( $u$ ) a uma dada concentração de substrato/poluente constante ( $S_1$ )

Fatalmente, para a biofiltração ou biopercolação de maiores vazões de gás e obtenção de adequadas eficiências de remoção, deve-se empregar leitos filtrantes com maiores dimensões (altura e área), o que resulta em maiores custos e requisitos de área para a implantação do sistema. Em geral, os sistemas de biofiltração ou de biopercolação não são tecnicamente ou economicamente viáveis para o tratamento de correntes gasosas com vazões superiores a  $90.000 - 100.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (velocidades superficiais de até  $150 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) ou cargas acima de  $5 - 6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ , dependendo obviamente das características do(s) poluente(s) (KENNES e VEIGA, 2001; NOYOLA *et al.*, 2006; CHERNICHARO *et al.*, 2010b).

#### 2.3.4.2 Material de enchimento

Nas unidades destinadas à biofiltração/biopercolação de gases, os materiais de enchimento (meios suportes ou leitos filtrantes) têm a finalidade de servir de apoio para o crescimento da biomassa, reter umidade e, em alguns casos, fornecer nutrientes para os microrganismos.

Os materiais de enchimento exercem papel importante na performance da biofiltração ou da biopercolação e podem representar uma fatia significativa dos custos totais de implantação dos sistemas (ESTRADA *et al.*, 2012; ANDRES *et al.*, 2014). A seleção de um leito filtrante depende dos critérios biológicos, hidrodinâmicos e econômicos apresentados na Tabela 2.3 a seguir. Algumas propriedades dos materiais de enchimento apresentadas na Tabela 2.3 são também elementos importantes na biofiltração de gases e, portanto, são detalhadas nos itens subsequentes.

No início da utilização da técnica de biofiltração, as unidades que eram concebidas para o abatimento de odores possuíam leitos filtrantes constituídos unicamente de materiais naturais e/ou orgânicos como turfa, diferentes tipos de solo e substratos proveniente da compostagem de resíduos (DEVINNY *et al.*, 1998; WEF, 2004). Esses materiais apresentam algumas vantagens como (KENNES e VEIGA, 2001): baixo custo, facilidade de obtenção, disponibilidade natural de nutrientes e microrganismos, bem como elevada área específica. Os materiais provenientes da compostagem de resíduos são aqueles que apresentam maior diversidade de microrganismos, que muitas vezes tornam desnecessária a adição de culturas de microrganismos na partida dos reatores (inoculação dos reatores). Já a turfa apresenta maior área específica e uma boa capacidade de adsorção de poluentes, contudo é um material de natureza ácida (HIRAI *et al.*, 1990; KENNES e VEIGA, 2001) que pode restringir o desenvolvimento de microrganismos mais sensíveis ao pH. As principais desvantagens do uso da turfa, do composto orgânico ou do solo como meio suporte decorrem da biodegradação natural desses materiais, ocasionando uma menor resistência ao tempo, a compactação do leito filtrante e aumento de perda de carga associado.

**Tabela 2.3** – Critérios básicos utilizados na seleção de materiais de enchimento utilizados na biofiltração e biopercolação de gases

Importância	Critério	Propriedades determinantes	Faixas típicas das propriedades
Biológica	Maior área disponível para o crescimento do biofilme	- Tamanho de partículas - Área específica	- <b>Tamanho de partículas:</b> varia amplamente em função dos materiais empregados e da escala dos reatores (laboratório, piloto ou real). Quando utilizado composto orgânico, turfa ou solo, varia de < 2mm a 12mm, podendo conter fragmentos maiores da compostagem (10-20mm) que auxiliam na hidrodinâmica do leito filtrante (MORGAN-SAGASTUME <i>et al.</i> , 2003; PLESSIS <i>et al.</i> , 2003; CARON <i>et al.</i> , 2005; WANG <i>et al.</i> , 2011). Quando utilizado material inorgânico e/ou sintético, a faixa é ainda mais ampla, variando dos valores anteriormente mencionados até 35mm no caso do uso de biosorventes sintéticos, anéis randômicos do tipo <i>Pall Rings</i> , esferas de plástico do tipo <i>Jaeger Tri-Packs</i> , espumas de poliuretano, argilas expandidas e outros (COX e DESHUSSES, 2002; GABRIEL e DESHUSSES, 2003; SHAREEFDEEN <i>et al.</i> , 2003; ZHANG <i>et al.</i> , 2009; RAMIREZ <i>et al.</i> , 2012a).
	Disponibilidade de nutrientes	- Composição química (C/N/P)	- <b>Área específica:</b> 300 a 1.000 m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> (PERRY e GREEN, 2007), embora alguns grupos de pesquisa já tenham empregado materiais com áreas específicas de até 1.360 m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> (NIKIEMA e HEITZ, 2010).
	Capacidade de retenção de umidade	- Umidade	- <b>Composição química:</b> proporção de C/N/P na faixa de 70-230/5-15/1-3 (BARONA <i>et al.</i> , 2004; ROCHA, 2007; PAWLOWSKA <i>et al.</i> , 2011).
	Capacidade de drenagem de subprodutos do metabolismo microbiano	- Umidade - Porosidade total do leito filtrante	- <b>Umidade:</b> os materiais devem ter capacidade de manter a umidade entre 40 e 60% (MORALES <i>et al.</i> , 2003), embora alguns estudos recomendem valores menores (10 a 50%) para a biofiltração de gases com baixa solubilidade e difusividade em água (Ex.: CH <sub>4</sub> ) (BENDER e CONRAD, 1995; HUMER e LECHNER, 1999; VISVANATHAN <i>et al.</i> , 1999; CHRISTOPHERSEN e KJELDEN, 2001; WANG <i>et al.</i> , 2011).
	Capacidade de tamponamento	- pH	- <b>Porosidade total do leito filtrante:</b> 0,5 a 0,9, sendo os maiores valores obtidos pelos materiais inertes e/ou sintéticos (DEVINNY <i>et al.</i> , 1998). - <b>pH:</b> em geral, os materiais devem ter capacidade de manter o pH do meio numa faixa de 6,0 a 8,0 (ANDRES <i>et al.</i> , 2014). Porém, a necessidade de tamponamento do leito filtrante depende da comunidade de microrganismos envolvidos. Valores tão baixos quanto 1,0- 4,0 podem ser utilizados na biofiltração de compostos sulfurosos (DUAN <i>et al.</i> , 2006; CHAIPRAPAT <i>et al.</i> , 2011).
Hidrodinâmica	Menor compactação do leito a longo prazo	- Resistência mecânica - Biodegradabilidade	- <b>Resistência mecânica e biodegradabilidade:</b> não existem indicações de valores típicos. Devem ser determinados empiricamente pela operação de reatores em escala de laboratório ou piloto em estudos de longo prazo (HARTIKAINEN <i>et al.</i> , 2002).
	Menor resistência ao fluxo de gás	- Tamanho de partículas - Porosidade total do leito filtrante - Perda de carga	- <b>Perda de carga:</b> varia amplamente em função dos tamanhos das partículas dos materiais empregados e da velocidade superficial de operação. Quando são utilizados materiais orgânicos/naturais com menores dimensões, a exemplo do composto orgânico, da turfa ou do solo, varia de aprox. 15 a 1.200 mm c.a.(m de leito filtrante) <sup>-1</sup> (CARLSON e LEISER, 1966; MORAES JUNIOR, 1991; WEBSTER <i>et al.</i> , 1997; WEF, 2004). Quando são utilizados materiais com maiores dimensões, a exemplo de rochas, argilas expandidas, lascas de madeira, carvão ativado etc., varia de aprox. 5 para partículas maiores que 12mm a 600 mm c.a.(m de leito filtrante) <sup>-1</sup> para partículas menores que 3mm (VAN LANGENHOVE <i>et al.</i> , 1986; YANG e ALLEN, 1994; WEBSTER <i>et al.</i> , 1997; RAMIREZ <i>et al.</i> , 2012a). Quando há uma mistura de materiais orgânicos/naturais com materiais com maiores dimensões, valores intermediários são obtidos, 10-30 mm c.a.(m leito filtrante) <sup>-1</sup> (WU <i>et al.</i> , 1999; KENNES e VEIGA, 2001). A utilização de espumas e materiais fibrosos pode levar a perdas de carga extremamente baixas, variando de menos de 0,5 a 30 mm c.a.(m de leito filtrante) <sup>-1</sup> (RODRIGUES, 2002; MAIA, 2003; ROCHA, 2007; PANTOJA FILHO, 2008; ESTRADA <i>et al.</i> , 2014).
	Econômica	Facilidade de obtenção e simplicidade	- <b>Custo:</b> materiais inorgânicos/sintéticos em geral demandam investimentos mais de dez vezes maiores do que os investimentos requeridos para a utilização de materiais orgânicos/naturais (solo, composto orgânico, turfa, lascas de madeira etc.) (KENNES e VEIGA, 2001).

Mais recentemente, materiais inertes e/ou sintéticos frequentemente são utilizados misturados ou não à fração orgânica/natural, uma vez que proporcionam melhores características hidrodinâmicas aos leitos filtrantes (KENNES e VEIGA, 2002) (Ex.: rochas vulcânicas; perlitas; argilas expandidas; silicatos; materiais cerâmicos ou vítreos; materiais plásticos à base de polímeros como polipropileno, poliuretano e outros). Ainda nesse viés, alguns estudos apontam como estratégia interessante o uso de turfas fibrosas e outros materiais fibrosos sintéticos (resinas) ou naturais oriundos do coco, da cana-de-açúcar e do eucalipto (TACLA, 2004; QIAO *et al.*, 2008; PANTOJA FILHO *et al.*, 2010). Como os nutrientes necessários ao crescimento dos microrganismos não são disponibilizados pelos materiais inertes/sintéticos, a utilização de leitos filtrantes constituídos somente por esses materiais leva à necessidade de adição constante de nutrientes à fase aquosa dos reatores.

A mistura de substratos provenientes da compostagem de resíduos, solo ou turfa com materiais fibrosos ou que proporcionem melhores características hidrodinâmicas aos leitos filtrantes (matérias inertes e/ou sintéticos) geralmente é feita em proporções volumétricas que variam de 40 a 80% (orgânico/natural) e 20 a 65% (fibroso/inerte/sintético) (DESHUSSES *et al.*, 1995b; KENNES e VEIGA, 2001; METCALF e EDDY, 2004).

#### 2.3.4.3 Nutrientes e oxigênio

O crescimento e a atividade dos microrganismos utilizados na biofiltração e biopercolação de gases depende da disponibilidade de nutrientes no biofilme formado sobre o meio suporte. Os nutrientes geralmente são classificados em dois grupos: macronutrientes e micronutrientes. Os macronutrientes representam os principais elementos que constituem as células dos microrganismos. Tipicamente, a célula de uma bactéria contém uma composição aproximada de  $C_4H_8NO_2$  ou  $C_5H_{8,3}NO_{1,4}$  (KENNES e VEIGA, 2001) e, dessa forma, para o crescimento microbiano, esses elementos devem estar disponíveis na película de água ou no biofilme. Já os micronutrientes são todos os outros elementos necessários ao desenvolvimento dos microrganismos, como por exemplo alumínio, cálcio, cobalto, cobre, enxofre, ferro, fósforo, magnésio, manganês, molibdênio, potássio, sódio e zinco. O fósforo e o potássio podem representar até 5% do peso seco das células microbianas e, de outro modo, também podem ser considerados macronutrientes (KENNES e VEIGA, 2001).

Conforme abordado anteriormente, os nutrientes podem estar presentes no próprio material de enchimento ou podem ser fornecidos por meio da fase líquida que percola o leito filtrante,

sendo esse último caso geralmente aplicado em biopercoladores preenchidos somente com materiais inertes e/ou sintéticos que não contenham nutrientes em sua composição.

No primeiro caso, como parâmetro balizador para a seleção de materiais de enchimento, geralmente se utiliza a relação C/N/P apresentada na Tabela 2.3 do item anterior, o que garante com uma certa tranquilidade a disponibilidade dos demais nutrientes. Huber-Humer *et al.* (2009) recomendam ainda que a relação C/N dos materiais seja próximo de 14. Relações C/N muito maiores do que 14 podem favorecer o desenvolvimento de microrganismos heterotróficos e desfavorecer os microrganismos responsáveis pela oxidação do poluente. Nessas condições também pode haver uma maior compactação e diminuição da permeabilidade do leito filtrante.

Já no caso da adição de nutrientes à fase líquida dos reatores biológicos, são utilizados diversos meios nutrientes cujas composições reportadas na literatura variam em função das comunidades de microrganismos envolvidos no tratamento biológico e da disponibilidade/praticidade de utilização de determinados compostos. Para o caso da biopercolação do CH<sub>4</sub>, a Tabela 2.4 a seguir fornece concentrações de sais aplicadas com sucesso por Girard *et al.* (2011). Do mesmo modo, esse meio nutriente pode ser utilizado na preparação dos inóculos para partida dos reatores (*startup*).

Conforme mencionado anteriormente, outros meios nutrientes também podem utilizados (NIKIEMA *et al.*, 2009a; NIKIEMA e HEITZ, 2009; KIM *et al.*, 2013), contudo, na substituição de um nutriente, deve-se atentar para o efeito inibitório que determinados compostos exercem sobre a comunidade de microrganismos. Um exemplo disso é o efeito inibitório do íon amônio sobre as bactérias metanotróficas. Em um biofiltro preenchido com meio suporte inorgânico utilizado para o tratamento de uma corrente gasosa contendo CH<sub>4</sub>, Veillette *et al.* (2012) observou uma drástica redução na eficiência de remoção do CH<sub>4</sub> (de 70% para 13%) quando variada a concentração do íon amônio de 0,1 a 0,6 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>·L<sup>-1</sup> na fase aquosa do reator. Por esse motivo, nos meios nutrientes utilizados na biofiltração do CH<sub>4</sub>, a fonte de nitrogênio geralmente vem de um sal de nitrato.

**Tabela 2.4** – Concentrações de nutrientes recomendadas para adição à fase líquida de inóculos e reatores utilizados para a biopercolação de metano

Composto	Concentração (g·L <sup>-1</sup> )	Composto	Concentração (g·L <sup>-1</sup> )
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,037	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,000250
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,00112	KI	0,000166
MnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,000466	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,000124
NaNO <sub>3</sub>	3,04	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,86
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,17	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,53
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,007	NaMoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,000096
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,000576	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,000096

**Fonte:** Girard *et al.* (2011)

Com relação ao oxigênio, além de fazer parte da composição celular, é utilizado como aceptor final de elétrons em diversas reações bioquímicas que normalmente incluem as reações de oxidação do poluente nos processos de biofiltração e de biopercolação. Segundo Deshusses *et al.* (1995a), a circulação convectiva do ar pelo interior do reator, e a transferência de oxigênio para o biofilme por difusão molecular, na maioria dos casos garante a sua disponibilidade em excesso para o crescimento e a atividade microbiana. Contudo, dependendo do perfil da concentração de oxigênio dissolvido no biofilme, em elevadas concentrações de oxigênio dissolvido alguns microrganismos não envolvidos diretamente na oxidação do poluente poderão se desenvolver competitivamente, diminuindo a permeabilidade do leito filtrante devido à produção excessiva de EPS (WILSHUSEN *et al.*, 2004).

Geralmente a condição de excesso de oxigênio no biofilme é garantida porque o oxigênio está presente nas correntes gasosas residuais em concentrações muito superiores às dos próprios poluentes, e o seu coeficiente de difusão no meio líquido é maior ou semelhante ao coeficiente de difusão de muitos poluentes, garantindo a sua penetração em toda a camada ativa do biofilme. Como exemplo, a 25 °C o oxigênio apresenta coeficiente de difusão igual a  $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , enquanto que o CH<sub>4</sub> apresenta coeficiente de difusão igual a  $1,49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (NIKIEMA *et al.*, 2009b).

No caso do CH<sub>4</sub>, a concentração de oxigênio no biofilme poderá ser um fator limitante apenas no caso do tratamento de correntes gasosas com elevadas concentrações de poluentes nos processos em que a circulação de ar no leito filtrante é feita de forma natural, como é o caso das camadas filtrantes utilizadas na cobertura final de aterros sanitários (chamadas de

*biocovers*), que objetivam a remoção do CH<sub>4</sub> residual emitido pela superfície do aterro (STEIN *et al.*, 2001; STERN *et al.*, 2007).

#### 2.3.4.4 Umidade

O teor de umidade do leito filtrante é um parâmetro fundamental no processo de biofiltração de gases, uma vez que está diretamente relacionado à atividade microbiana (que só ocorre na presença de água), ao transporte de substratos, nutrientes e produtos da atividade biológica no biofilme e às características hidrodinâmicas do leito filtrante.

A umidade de um material de enchimento utilizado na biofiltração de gases depende de suas próprias características texturais e grau de compactação (que determinam a sua capacidade de retenção de água), e de parâmetros relacionados aos gases e líquidos que fluem através do leito filtrante, como vazão e umidade dos gases e taxa de aplicação da fase líquida (LIMBRI *et al.*, 2013). A umidade inicial do material de enchimento na partida dos reatores também parece ser fator determinante para a manutenção da umidade ótima durante o período de operação. Segundo Kennes e Veiga (2001), materiais que não são adequadamente umidificados durante a preparação e o empacotamento do leito filtrante podem não reter umidade suficiente durante o período de operação por causa do efeito repulsivo da água provocado pelos pequenos “gargalos” e poros na superfície dos materiais (principalmente para os materiais orgânicos/naturais ou hidrofóbicos que apresentam maior efeito repulsivo).

A deficiência de umidade pode reduzir a atividade dos microrganismos e fragmentar o material de enchimento levando à formação de caminhos preferenciais, principalmente nas primeiras camadas do leito (DEVINNY *et al.*, 1998; KENNES e VEIGA, 2001). Por outro lado, o excesso de umidade pode causar a redução da permeabilidade do leito filtrante ou o aumento da perda de carga (KENNES e VEIGA, 2001) e formar zonas estagnadas no biofilme (ANDREWS e NOAH, 1995).

A espessura da película d’água sobre o biofilme e, por conseguinte, a umidade do leito filtrante governam a resistência à difusão dos substratos, nutrientes e produtos microbianos nos processos de biofiltração e de biopercolação. Nos biofiltros, a adição de água é feita de forma intermitente somente objetivando a manutenção da umidade do leito filtrante, o que leva à formação de uma película d’água menos espessa sobre o biofilme e, conseqüentemente, uma menor resistência à difusão. Já nos biopercoladores, o objetivo da circulação constante da

fase líquida vai além da manutenção da umidade e a película d'água formada sobre o biofilme pode influenciar significativamente a difusão de nutrientes, substratos e produtos da atividade dos microrganismos.

Segundo estimativas apresentadas por Bohn e Bohn (1988) *apud* Kennes e Veiga (2001) e Nikiema *et al.* (2009b), a espessura da película d'água em biofiltros convencionais situa-se numa faixa de centenas de nm a dezenas de  $\mu\text{m}$ , e ainda, de acordo com Andrews e Noah (1995), somente espessuras de película d'água acima de centenas de  $\mu\text{m}$  podem proporcionar resistência à difusão de substâncias, sendo que valores abaixo disso indicam resistência desprezível e, portanto, nesses casos a biofiltração é governada pela solubilidade dos gases no biofilme e pela atividade microbiana. Dessa forma, em biofiltros convencionais a resistência à difusão provocada pela película d'água deve ser desprezível, enquanto que em biopercoladores a difusão pode ser um fator limitante, o que mostra a importância do controle da umidade no processo de biofiltração.

Em biofiltros, a recomendação geral é de que a umidade do leito filtrante seja mantida na faixa de 40% a 60%<sub>v/v</sub> (DEVINNY *et al.*, 1998; KENNES e VEIGA, 2001; MORALES *et al.*, 2003; WEF, 2004). Contudo, para a biofiltração de gases com baixa solubilidade e difusividade em água, e que ainda apresentam-se em baixas concentrações, alguns autores recomendam outras faixas de trabalho, a depender do tipo de material de enchimento. A Tabela 2.5 a seguir mostra alguns estudos sobre a biofiltração do CH<sub>4</sub> que observaram faixas ótimas de umidade diferentes da apresentada anteriormente. No caso do CH<sub>4</sub>, a umidade do leito filtrante deverá ser menor para que a espessura da película d'água ou biofilme seja a menor possível, garantindo uma menor resistência à difusão do poluente.

No caso dos biopercoladores, normalmente não se faz um controle específico de umidade do leito filtrante, já que a fase líquida em contínua circulação não permite a manutenção das faixas de umidade mencionadas anteriormente. Em vez disso, normalmente se emprega outro parâmetro denominado “taxa ou velocidade de circulação de fase líquida”. Tipicamente, as velocidades de circulação de fase líquida empregadas em biopercoladores situam na faixa de 0,05 a 20 m·h (KENNES e VEIGA, 2001). Como parâmetro de comparação, para a manutenção da umidade ideal dos leitos filtrantes, as velocidades das fases líquidas aplicadas em biofiltros geralmente são inferiores a 0,004 m·h.

**Tabela 2.5** – Faixa de umidade ótima para alguns materiais de enchimento utilizados na biofiltração do metano

Material de enchimento	Faixa de umidade (% <sub>p/p</sub> )	Referências
Substratos da compostagem de resíduos	25-50	Humer e Lechner (1999) Wang <i>et al.</i> (2011)
Solos diversos	10-35	Bender e Conrad (1995) Christophersen e Kjeldsen (2001) Visvanathan <i>et al.</i> (1999)
Solos de cobertura de aterros sanitários	13-30	Albanna <i>et al.</i> (2007) Giani <i>et al.</i> (2002) Park <i>et al.</i> (2002) Stein e Hettiaratchi (2001)

A partir da comparação anterior, o leitor poderia se questionar: se a manutenção de umidade em excesso nos leitos filtrantes utilizados para a biofiltração de gases leva a uma maior resistência à difusão dos gases na película d'água ou no biofilme, qual é a vantagem da aplicação da fase líquida nos leitos filtrantes dos biopercoladores numa taxa tão elevada?

A circulação de uma fase líquida numa velocidade maior, faz com que o regime de escoamento da película d'água sobre o biofilme seja turbulento (em detrimento ao escoamento laminar observado nos biofiltros), favorecendo a transferência de massa no biofilme em muitos casos (ESTRADA *et al.*, 2014). Ademais, nos biopercoladores a fase líquida é utilizada para o fornecimento dos nutrientes necessários aos microrganismos que não são disponibilizados pelos materiais de enchimento inertes/inorgânicos e contribui para a remoção de produtos do metabolismo microbiano, muitas vezes prejudiciais à performance da biofiltração, permitindo um maior controle operacional do reator (KENNES *et al.*, 2009a).

#### 2.3.4.5 Pressão

A pressão é um importante fator interveniente na biofiltração/biopercolação de gases, função da perda de carga proporcionada pelo leito filtrante. O parâmetro é particularmente importante em biorreatores preenchidos com materiais orgânicos e/ou naturais, os quais em geral apresentam maiores capacidades de retenção de água e partículas com menores dimensões e, portanto, maiores tendências à compactação dos leitos filtrantes (RAMÍREZ *et al.*, 2009). O

crescimento excessivo de biomassa nos materiais de enchimento também pode provocar aumento de perdas de carga devido à colmatção dos leitos filtrantes (WEF, 2004).

Nesse viés, ao longo do tempo de operação de um reator utilizado para a biofiltração de gases, normalmente ocorre o aumento da perda de carga proporcionada pelo leito filtrante e, conseqüentemente, a necessidade de operação do sistema em pressões mais elevadas, elevando também os custos associados à operação do sistema de exaustão/insuflamento dos gases.

A Tabela 2.6 apresenta valores típicos de perdas de carga reportadas na literatura para diferentes materiais de enchimento. Sabe-se que, além das propriedades dos materiais de enchimento, a perda de carga é função da altura do leito filtrante e da velocidade superficial do gás através dele (RAMÍREZ-LÓPEZ *et al.*, 2003). Dessa forma, a expressão de um valor de perda de carga sempre deve ser acompanhada da velocidade superficial associada, a fim de permitir a comparação entre estudos realizados em diferentes condições operacionais. Interessante observar na Tabela 2.6 as baixíssimas perdas de carga proporcionadas pelos leitos filtrantes baseados em materiais plásticos e espumas de poliuretano.

A metodologia para a determinação das perdas de carga proporcionadas pelos materiais de enchimento utilizados na biofiltração de gases consiste em variar as vazões de entrada dos reatores e mensurar as diferenças de pressão entre as entradas e nas saídas dos reatores (MORGAN-SAGASTUME *et al.*, 2003; RAMÍREZ-LÓPEZ *et al.*, 2003). Quando a pressão na saída do leito filtrante é igual à pressão atmosférica, a pressão de operação do reator será equivalente à perda de carga proporcionada pelo leito filtrante. A partir do procedimento anteriormente descrito, as diferenças de pressão são plotadas em função das velocidades superficiais.

**Tabela 2.6** – Valores típicos de perda de carga reportados na literatura para diferentes materiais de enchimento

Material de enchimento	Perda de carga (mm c.a.m <sup>-1</sup> leito filtrante)	TAS (m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Referências
Solo argiloso	75	6	Carlson e Leiser (1966)
Solo (Ø = 0,5mm)	580 – 980	25 – 82	Rodrigues (2002)
Solo (Ø < 2mm)	660 – 1.190	< 1 – 6	Moraes Junior (1991)
Material da compostagem de resíduos	17	54	Webster <i>et al.</i> (1997)
Ø > 12mm	~ 50	72 – 1.008	
Material da compostagem de resíduos	3,35mm < Ø < 12mm	50 – 250	72 – 1.008
2,36mm < Ø < 3,35mm	50 – 610	72 – 1.008	Yang e Allen (1994)
1,18mm < Ø < 2,36mm	50 – 970	72 – 1.008	
Ø < 1,18mm	200 – 3.470	72 – 1.008	
Turfa fibrosa	8-61	50-400	Van Langenhove <i>et al.</i> (1986)
Turfa e turfa + mineral	3	72	Wu <i>et al.</i> (1999)
Mat. compostagem + serragem (10mm)	2 - 47	100 – 200	Elias <i>et al.</i> (2002)
Mat. compostagem + plástico picado (1,0 x 0,5 cm) + lodos ativados espessado (3:2:1 <sub>v/v/v</sub> )	4	78	Taghipour <i>et al.</i> (2008)
Mat. compostagem + esferas de poliestireno + argila expandida	25 – 38	30 – 95	Deshusses e Hamer (1993)
Lascas de madeira (>4,75mm)	1-10	50- 400	Van Langenhove <i>et al.</i> (1986)
Cascas de árvore (10 – 20mm)	2 - 40	65 – 520	Dumont <i>et al.</i> (2008)
Argila expandida (Ø = 12mm)	7	14	Ramirez <i>et al.</i> (2012a)
Material inorgânico não revelado (Ø = 7,3mm)	7	14	Ramirez <i>et al.</i> (2012a)
Esferas de polipropileno - modelo Jaeger Tri-Packs (Ø = 25mm)	< 1	14	Ramirez <i>et al.</i> (2012a)
Bagaço de cana (2,0 – 5,6mm)	6	61	Pantoja Filho (2008)
Fibra de coco (2,0 5,6mm)	7	61	Pantoja Filho (2008)
Carvão ativado	9	54	Webster <i>et al.</i> (1997)
	1 – 10	25 - 82	Rodrigues (2002)
Cubos de espuma de poliuretano (5mm)	7	50	Maia (2003)
	5	47	Rocha (2007)
	6	61	Pantoja Filho (2008)
Cubos de espuma de poliuretano (1cm <sup>3</sup> )	< 1	12 – 240	Estrada <i>et al.</i> (2014)
	20 – 65	63 - 115	Ramírez <i>et al.</i> (2009)

São inúmeros os modelos que estabelecem relações entre as perdas de carga em função das velocidades superficiais em um leito fixo de material de enchimento. Para o caso dos materiais de enchimento utilizados na biofiltração de gases, conforme demonstrado por Rocha (2007), a Equação de Darcy se ajusta bem à relação (Equação 2.13).

$$\Delta P / L = (\mu / K) \cdot v \quad (2.13)$$

Em que:

$\Delta P$  = variação da pressão [ $10^{-1}$  Pa]

$L$  = comprimento do leito [cm]

$\mu$  = viscosidade do fluido [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]

$K$  = permeabilidade do leito [ $\text{cm}^{-2}$ ]

$v$  = velocidade superficial [ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]

Dessa forma, a aplicação de uma regressão linear nos dados obtidos pelo procedimento anteriormente descrito permite a obtenção da permeabilidade do leito filtrante, parâmetro que independe da velocidade superficial do gás através do leito filtrante.

#### 2.3.4.6 Temperatura

A temperatura é um parâmetro que influencia diretamente a atividade enzimática e os processos metabólicos, sendo, portanto, fator determinante para o crescimento da biomassa. Dentro do limite da faixa mesofílica de temperatura (até aprox. 40 °C), a cinética de reação biológica praticamente duplica para cada acréscimo de 5-10 °C no leito filtrante de um reator utilizado na biofiltração de gases (DEVINNY *et al.*, 1998). É importante notar que a temperatura do leito filtrante não só afeta a cinética biológica, mas também exerce influência sobre a solubilidade dos contaminantes no biofilme, uma vez que os coeficientes de Henry são dependentes da temperatura (NIKIEMA *et al.*, 2009b). Ademais, as reações de oxidação biológica de poluentes geralmente são exotérmicas e, portanto, quanto maior a taxa de reação biológica, maior a quantidade de energia transferida para o leito filtrante e, conseqüentemente, maior a temperatura do processo (NIKIEMA *et al.*, 2009b). Como resultado, existe uma relação entre a temperatura do leito filtrante e a capacidade de eliminação de um determinado contaminante, que pode ser pouco ou muito próxima da proporção mencionada anteriormente para o caso da cinética de reação biológica.

A maioria dos estudos sobre a biofiltração/biopercolação de gases são conduzidos na faixa mesofílica de temperatura (aprox. 15 a 40 °C), embora em alguns países as temperaturas utilizadas na biofiltração/biopercolação de gases possam atingir a faixa psicofílica (aprox. 0 a 20 °C). Como exemplo, Cho *et al.* (1992) conduziram com sucesso um processo de biofiltração de gases odorantes em temperaturas inferiores a 10 °C. Apesar disso, os autores reportaram dificuldades para a manutenção da eficiência do processo em temperaturas inferiores a 4-5 °C. Dessa forma, dependendo das condições ambientais, a corrente gasosa a ser tratada deverá ser pré-aquecida, sendo possível também uma situação inversa, em que uma corrente gasosa de um determinado processo industrial esteja superaquecida e seja necessário um pré-resfriamento. Contudo, ressalta-se que na faixa termofílica de temperatura (aprox. 40 a 70 °C), as taxas de reação biológica são sensivelmente maiores.

#### 2.3.4.7 pH

Nos sistemas biológicos o pH exerce efeito direto sobre a velocidade das reações enzimáticas. Em geral, o crescimento da maioria dos microrganismos e a assimilação de substratos por estes ocorrem em uma faixa de pH bastante limitada (entre 2 ou 3 unidades). Apesar disso, como em um reator biológico existem várias comunidades de microrganismos envolvidas na biodegradação de determinados poluentes, o crescimento da biomassa e a assimilação de substratos podem ser observados em uma faixa mais ampla de pH, desde que as comunidades dominantes em cada faixa de pH apresentem funções biológicas semelhantes (KENNES e VEIGA, 2001).

A maioria dos microrganismos envolvidos na biofiltração/biopercolação de gases apresentam maiores taxas de crescimento e assimilação de substratos/poluentes em pH entre 4 e 8, embora algumas microrganismos sejam capazes de atuar em faixas de pH bastante ácidas ou básicas, como é o caso de certas bactérias envolvidas no tratamento de correntes gasosas contendo H<sub>2</sub>S e outros compostos sulfurosos (DUAN *et al.*, 2006; CHAIPRAPAT *et al.*, 2011), alquilbenzenos (VEIGA e KENNES, 2001), compostos clorados (KENNES e VEIGA, 2001) etc.

As reações bioquímicas de oxidação do H<sub>2</sub>S pelos microrganismos quimiolitotróficos (bactérias oxidadoras de sulfeto) geram produtos como SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e H<sup>+</sup> ou ácido sulfúrico diluído (ver reações apresentadas na Tabela 2.7). No caso das reações bioquímicas de oxidação do CH<sub>4</sub>, não há a geração de compostos ácidos (vide item 2.4.2).

Caso o material de enchimento ou a fase líquida de um reator utilizado para a biofiltração do H<sub>2</sub>S não contenham espécies capazes de neutralizar os ácidos formados, fatalmente ocorrerá a acidificação do leito filtrante, causando uma sensível redução na atividade das bactérias responsáveis pelo tratamento da corrente gasosa em pH neutro. Entretanto, outras bactérias capazes de oxidar o H<sub>2</sub>S em condições ácidas poderão se desenvolver, como é o caso das bactérias acidófilas (Ex.: *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*), identificadas em biofiltros operados sob condições ácidas (pH <1 a 6) (LEE *et al.*, 2005; SERCU *et al.*, 2005; DUAN *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2006; CHAIPRAPAT *et al.*, 2011).

Caso o objetivo da biofiltração seja a remoção de mais de um poluente de uma corrente gasosa, deve-se atentar para possíveis efeitos inibitórios sobre a atividade dos microrganismos envolvidos na biodegradação de certos poluentes em decorrência da acidificação do leito filtrante provocada pela oxidação de outros poluentes também presentes na corrente gasosa (KENNELLY, 2013).

**Tabela 2.7** – Exemplo de reações de oxidação do sulfeto de hidrogênio e do enxofre promovidas por algumas bactérias quimiolitotróficas e condições de pH do meio

Microrganismo	Reações envolvidas na atividade do microrganismo	Faixa de pH de crescimento	Referências
<i>Thiobacillus thioparus</i>	$2\text{HS}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S}^0 + 2\text{OH}^-$ $2\text{S}^0 + 3\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	5,0 – 9,0	Vlasceanu <i>et al.</i> (1997) Chung <i>et al.</i> (1996) Kim <i>et al.</i> (2002)
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	$3\text{HS}^- + 3,9\text{NO}_3^- + 0,2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + 1,7\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_{1,8}\text{O}_{0,5}\text{N}_{0,2} + 1,9\text{N}_2 + 3\text{SO}_4^{2-} + 2,3\text{H}_2\text{O}$ $14,5\text{HS}^- + 5\text{NO}_3^- + 0,2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + 20,3\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_{1,8}\text{O}_{0,5}\text{N}_{0,2} + 2,5\text{N}_2 + 14,5\text{S}^0 + 27,4\text{H}_2\text{O}$ $55\text{S}^0 + 20\text{CO}_2 + 50\text{NO}_3^- + 38\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4^+ \rightarrow 4\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 25\text{N}_2 + 55\text{SO}_4^{2-} + 64\text{H}^+$ $5\text{HS}^- + 8\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	6,8 – 7,4	Kelly e Wood (2000) Kleerebezem e Mendez (2002) Lampe e Zhang (1996)
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	$2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{FeS}_2 + 7,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	1,3 – 4,5	Mesa <i>et al.</i> (2002) Takano <i>et al.</i> (1997)

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

(1) A adaptação consistiu na tradução da tabela originalmente apresentada na fonte, bem como na inserção das faixas de pH de crescimento, conforme dados apresentados em outra tabela da fonte.

## **2.4 Biofiltração e biopercolação do metano**

### **2.4.1 Considerações iniciais**

A biofiltração e a biopercolação do CH<sub>4</sub> são técnicas que vêm sendo utilizadas para o tratamento de correntes residuais geradas em aterros industriais e aterros sanitários em processo de fechamento (quando a concentração de CH<sub>4</sub> no biogás é tão baixa que impede o seu tratamento térmico ou aproveitamento energético) (NIKIEMA *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2009), em minerações de carvão mineral (SLY *et al.*, 1993) e em suinoculturas (GIRARD *et al.*, 2011; VEILLETTE *et al.*, 2012).

No caso dos gases residuais gerados em reatores e digestores anaeróbios utilizados para o tratamento de efluentes líquidos e resíduos sólidos, ainda não foram constatadas experiências com a utilização dos processos de biofiltração ou de biopercolação visando a remoção do CH<sub>4</sub>, possivelmente pelo fato da questão do desprendimento do CH<sub>4</sub> dissolvido nos efluentes dessas unidades ainda ser pouco conhecida.

Até o momento, os estudos desenvolvidos sobre a biofiltração e a biopercolação de correntes gasosas residuais geradas em reatores e digestores anaeróbios se concentraram no tratamento do H<sub>2</sub>S e de outros compostos odorantes, principalmente devido à relevância dos incômodos gerados por esses gases nas vizinhanças dos empreendimentos, bem como problema relacionados à corrosão de estruturas. Contudo, ressalta-se que as condições necessárias a biofiltração/biopercolação do H<sub>2</sub>S e do CH<sub>4</sub> são bastante diferenciadas, já que a transferência de massa do gás para o biofilme geralmente não é um fator limitante aos processos de biofiltração/biopercolação de gases altamente solúveis em água (como é o caso do H<sub>2</sub>S), mas pode ser fator-chave na biofiltração/biopercolação de gases pouco solúveis em água (como é o caso do CH<sub>4</sub>), conforme mostra a comparação dos parâmetros operacionais e desempenhos de biofiltros e biopercoladores apresentada na Tabela 2.8 a seguir. Outros fatores como composição dos materiais de enchimento e da fase líquida também podem ser determinantes para o tratamento do H<sub>2</sub>S e do CH<sub>4</sub>. No item 2.4.4 são apresentados maiores detalhes a cerca do estado da arte das técnicas de biofiltração e biopercolação do CH<sub>4</sub>.

Como exemplo, para abatimento de odores, os biofiltros e biopercoladores são operados em tempos TDLV de 5 a 110 segundos (KENNES e VEIGA, 2001; OYARZÚN *et al.*, 2003; WEF, 2004; LEE *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2006), enquanto que a biofiltração/biopercolação do CH<sub>4</sub>

exige o emprego de TDLV muito maiores (de 2 a 80 minutos), não garantindo ainda 100% de eficiência de remoção do CH<sub>4</sub> (MELSE e VAN DER WERF, 2005; NIKIEMA *et al.*, 2009a; NIKIEMA e HEITZ, 2009; GIRARD *et al.*, 2011; PAWŁOWSKA *et al.*, 2011; RAMIREZ *et al.*, 2012b; RAMIREZ *et al.*, 2012a; VEILLETTE *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2013; ESTRADA *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2014; GOMEZ-CUERVO *et al.*, 2016).

**Tabela 2.8** – Comparação dos parâmetros operacionais e desempenhos de biofiltros e biopercoladores destinados a remoção de sulfeto de hidrogênio e metano em gases residuais

Parâmetro	Faixa reportada na literatura	
	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>
Umidade do leito filtrante <sup>(1)</sup>	25 a 70 % <sub>p/p</sub>	15 a 50 % <sub>p/p</sub>
Concentração afluyente	~1 a 2650 ppm <sub>v</sub>	0,02 a 5,00 % <sub>v/v</sub> (200 a 50.000 ppm <sub>v</sub> )
Carga volumétrica aplicada	< 0,1 a 815 gS-H <sub>2</sub> S·m <sup>-3</sup> ·h <sup>-1</sup>	0,1 a 1305 gCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·h <sup>-1</sup>
Tempo de detenção em leito vazio	5 a 110 seg	2 a 80 min
Eficiências de remoção	~100%	~0% a ~100%
pH	1,0 a 9,0	-
Temperatura de operação	8 a 30 °C	10 a 26 °C

**Fonte:** Van Langenhove *et al.* (1986); Yang e Allen (1994); Chung *et al.* (1996); Deviny *et al.* (1998); Kennes e Thalasso (1998); Wani *et al.* (1999); Belli Filho *et al.* (2000); Cho *et al.* (2000); Chung *et al.* (2000); Belli Filho *et al.* (2001a); Belli Filho *et al.* (2001b); Stuetz e Frechen (2001); Cox e Deshusses (2002); Elias *et al.* (2002); Hartikainen *et al.* (2002); Kim *et al.* (2002); Gabriel e Deshusses (2003); Oyarzún *et al.* (2003); WEF (2004); Barbosa e Stuetz (2005); Iranpour *et al.* (2005); Lee *et al.* (2005); Sercu *et al.* (2005); Duan *et al.* (2006); Lee *et al.* (2006); Rocha (2007); Dumont *et al.* (2008); Jiang *et al.* (2009); Ramírez *et al.* (2009); Zhang *et al.* (2009); Pantoja Filho *et al.* (2010); Chaiprapat *et al.* (2011); Belli Filho *et al.* (2016) e referências da Tabela 2.9.

(1) Somente para o caso de biofiltros

Apesar do H<sub>2</sub>S também estar presente em correntes gasosas residuais geradas em aterros sanitários, minerações de carvão e na suinocultura, parece receber mais atenção em empreendimentos que utilizam processos anaeróbios de tratamento de esgoto, tendo em vista que ainda não se constatou na literatura estudo que objetivou a remoção integrada de correntes residuais contendo CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S.

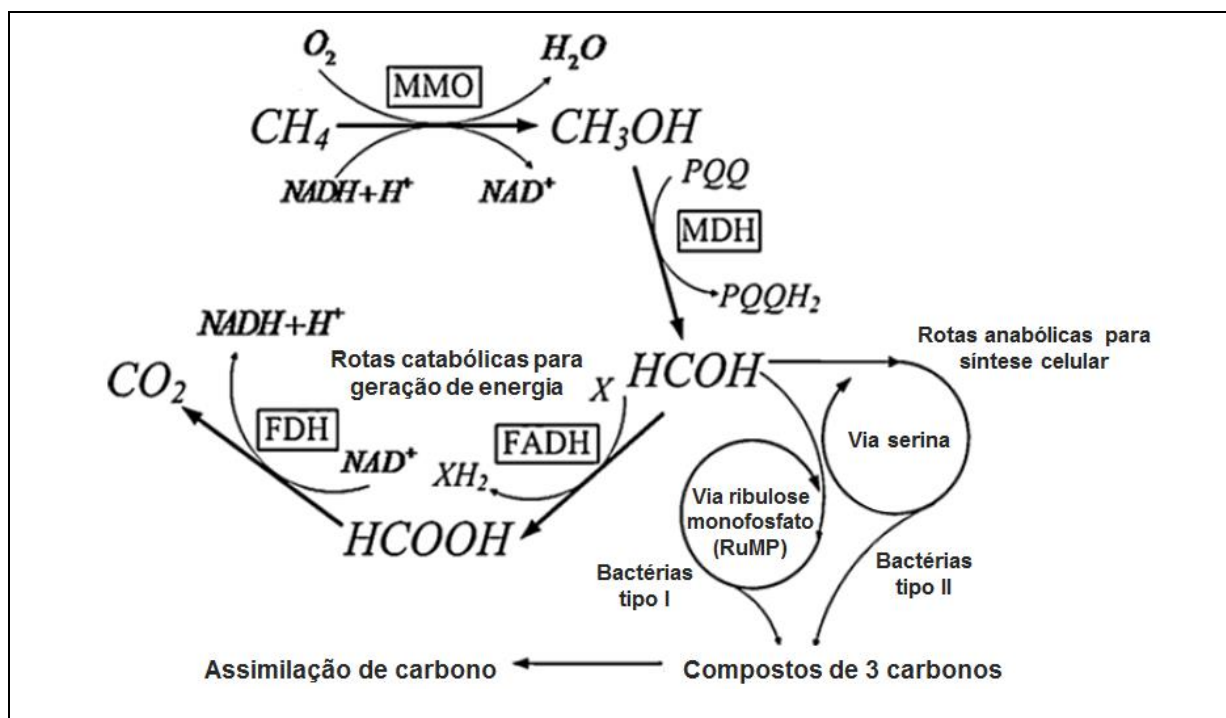
## 2.4.2 Transformações biológicas do metano

A oxidação biológica do metano ( $\text{CH}_4$ ) pode ocorrer em ambientes aeróbios e anaeróbios, contudo, os mecanismos de oxidação são completamente diferentes, assim como os grupos de microrganismos envolvidos (GARCIA, 2009). A oxidação biológica do  $\text{CH}_4$  ocorre em diferentes ambientes, tais como (HANSON e HANSON, 1996; GARCIA, 2009): em corpos d'água, nas superfícies de sedimentos com altos teores de oxigênio dissolvido, nas zonas do metalímnio, entre as zonas anóxicas saturadas de  $\text{CH}_4$  e o epilímnio aeróbio; pântanos e alagados naturais; arrozais; turfeiras; lodos de ETEs; solos utilizados na cobertura de aterros sanitários; leiras de compostagem de resíduos; dentre outros.

A oxidação biológica aeróbia do  $\text{CH}_4$  é realizada por bactérias metanotróficas, pertencente a um grupo de microrganismos metilotróficos; esses últimos capazes de realizar a degradação de compostos contendo um carbono, incluindo o ácido fórmico ou formas mais reduzidas de carbono (HANSON e HANSON, 1996). Embora os grupos de metanotróficas aeróbias sejam amplamente conhecidos, o papel delas no ciclo global do carbono ainda não está totalmente esclarecido. A oxidação do  $\text{CH}_4$  pelas bactérias metanotróficas envolve quatro etapas, conforme detalhado a seguir e na Figura 2.10 (HANSON e HANSON, 1996; MURRELL *et al.*, 2000; NIKIEMA *et al.*, 2007; GARCIA, 2009; VEILLETTE *et al.*, 2012):

- Primeiramente, o  $\text{CH}_4$  é oxidado a metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) pela enzima metano monooxigenase (MMO), que se apresenta de duas formas distintas, a pMMO, na forma particulada ligada à parede celular, e a sMMO, na forma solúvel localizada no citoplasma. Somente a pMMO é encontrada em todas as metanotróficas (exceto *Methylocella*). Os níveis de expressão das enzimas pMMO e sMMO são controlados pela concentração de cobre (Cu) no meio de cultura, sendo a sMMO predominante em concentrações de Cu inferiores a  $0,8\mu\text{M}$ , e a pMMO predominante em concentrações de Cu maiores ou próximas a  $4\mu\text{M}$  ;
- Em seguida, o  $\text{CH}_3\text{OH}$  é oxidado a formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) pela ação da enzima metanol desidrogenase (MDH). Assim que formado, o  $\text{CH}_2\text{O}$  pode ser utilizado na rota anabólica para a síntese celular ou pode ser utilizado na rota catabólica para a geração de energia;
- Na rota catabólica, o  $\text{CH}_2\text{O}$  é oxidado a formiato ( $\text{HCOO}^-$ ) pela ação da enzima formaldeído desidrogenase (FADH);

- Finalmente, o  $\text{HCOO}^-$  é completamente oxidado a  $\text{CO}_2$  pela ação da enzima formiato desidrogenase (FDH).



Fonte<sup>(1)</sup>: adaptado de Jiang *et al.* (2010)

**Figura 2.10** – Rotas metabólicas das bactérias metanotróficas envolvidas na oxidação do  $\text{CH}_4$  e na assimilação de carbono celular

(1) A adaptação consistiu na tradução da figura da fonte e inserção de informações sobre a mesma.

(2) MMO = enzima metano monooxigenase; MDH = enzima metanol desidrogenase; FADH = enzima formol desidrogenase; FDH = enzima formiato desidrogenase.

Observando as etapas anteriormente relacionadas, conclui-se que as bactérias metanotróficas aeróbicas formam um grupo fisiologicamente único e distinto pela sua habilidade em usar o  $\text{CH}_4$  como única fonte de carbono e energia. A maioria das bactérias oxidadoras de  $\text{CH}_4$  são metanotróficas obrigatórias, contudo algumas espécies facultativas são capazes de assimilar substâncias compostas por mais de um carbono, a exemplo do etanol e de ácidos carboxílicos como piruvato, succinato e malato (VEILLETTE *et al.*, 2012).

O grupo de metanotróficas compreende três famílias: *Methylococcaceae*, *Methylocystaceae* e  *Beijerinckiaceae*; e além dessas, duas oxidadoras de metano filamentosas *Crenotrix polyspora* e *Clonothrix fusca* (GARCIA, 2009).

Estudos filogenéticos sobre as sequências do gene RNAr 16S revelaram dois tipos de metanotróficas, tipo I e tipo II, diferenciados segundo suas rotas bioquímicas para assimilação

do carbono celular e adaptação às concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  (HANSON e HANSON, 1996). As bactérias do tipo I pertencem à subdivisão  $\gamma$ -*Proteobacteria* e são representadas por gêneros como *Methylococcus*, *Methylobacter*, *Methylomonas* e *Methylocaldum* que assimilam carbono celular via formaldeído por meio da via ribulose monofosfato (RuMP) (VEILLETTE *et al.*, 2012). Por outro lado, o grupo II pertence à subdivisão  $\alpha$ -*Proteobacteria* e engloba gêneros como *Methylocystis* e *Methylosinus* que assimilam carbono celular via formaldeído por meio da via chamada serina (VEILLETTE *et al.*, 2012). Mais recentemente outro grupo foi incluído, chamado tipo X. Esse grupo é composto, por exemplo, por bactérias *Methylococcus capsulatus* que utilizam a via RuMP para assimilação do  $\text{CH}_2\text{O}$ , mas também expressam as enzimas responsáveis pela via anabólica das bactérias do grupo II (HANSON e HANSON, 1996).

Sabe-se que uma maior expressão da enzima pMMO (principalmente em bactérias metanotróficas do tipo I) pode levar a uma maior taxa de crescimento. Portanto, as bactérias metanotróficas do tipo I podem ser consideradas mais específicas na assimilação do  $\text{CH}_4$  do que as bactérias do tipo II e do tipo X, que possuem uma maior expressão da enzima sMMO (NIKIEMA *et al.*, 2007). Em ambientes com baixas concentrações de  $\text{CH}_4$  (inferiores a 1.000 ppm<sub>v</sub>) espera-se um maior crescimento de bactérias metanotróficas do tipo I (HENCKEL *et al.*, 2000). Por outro lado, em ambientes com baixas concentrações de  $\text{O}_2$  e altas concentrações de  $\text{CH}_4$ , espera-se um maior crescimento das bactérias metanotróficas do tipo II (NIKIEMA *et al.*, 2007).

Em ambientes anaeróbios, a oxidação do  $\text{CH}_4$  pode estar associada à redução do  $\text{SO}_4^{2-}$  ou do nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ). No primeiro caso, arqueias realizam a metanogênese reversa (arqueias metanotróficas), sendo esse um processo sintrófico no qual as arqueias metanotróficas produzem transportadores de elétrons na oxidação completa do  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  (intermediário ainda desconhecido) que são subsequentemente utilizados por BRS. É, portanto, um processo de oxidação anaeróbia do  $\text{CH}_4$  acoplado à redução do  $\text{SO}_4^{2-}$ . Análises filogenéticas por meio do gene RNAr 16S identificaram três grupos de arqueias filogeneticamente distintas pertencentes às ordens *Methanosarcinales*, *Methanobacteriales* e *Methanomicrobiales*, que também possuem representantes das arqueias metanogênicas (REEBURGH, 2007; JAGERSMA *et al.*, 2009; KNITTEL e BOETIUS, 2009; SINISCALCHI, 2015). Na oxidação anaeróbia do  $\text{CH}_4$  dependente do  $\text{NO}_2^-$ , o  $\text{CH}_4$  é parcialmente oxidado resultando em compostos orgânicos como metanol ou acetato, que são subsequentemente usados na desnitrificação, produzindo  $\text{CO}_2$  e gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Estudos desenvolvidos com bactérias *Methylomirabilis oxyfera*

mostraram que esses organismos poderiam produzir  $O_2$  retirando-o do óxido nítrico proveniente da redução do  $NO_2^-$ , sendo a oxidação do  $CH_4$  a metanol e acetato feita na realidade de forma aeróbia (ETTWIG *et al.*, 2008; SINISCALCHI, 2015).

Como em biofiltros e biopercoladores a concentração de  $O_2$  no biofilme geralmente não é fator limitante (DESHUSSES *et al.*, 1995a) (vide item 2.3.4.3), a oxidação anaeróbia do  $CH_4$  deve ser irrelevante, exceto no caso do uso das biocoberturas em aterros sanitários, em que a circulação de ar no leito filtrante é feita de forma natural, insuficiente para manter condições aeróbias em toda a camada filtrante.

### **2.4.3 Inoculação ou incubação dos reatores**

Os biofiltros e os biopercoladores utilizados na remoção do  $CH_4$  presente em correntes gasosas residuais demandam um longo período pré-operacional para ativação e crescimento das bactérias metanotróficas (fase lag), cuja duração pode levar até três meses (PAWŁOWSKA *et al.*, 2011), a depender de parâmetros operacionais como (NIKIEMA *et al.*, 2007): concentração de  $CH_4$  na fase gasosa, temperatura e umidade do leito filtrante.

Assim, a biofiltração e a biopercolação do  $CH_4$  só apresentam performances adequadas em curto prazo quando no início da operação os biofiltros ou os biopercoladores são inoculados com culturas de bactérias metanotróficas enriquecidas a partir de matrizes como: solos de cobertura de aterros sanitários (KIM *et al.*, 2013), lodos ativados (ROCHA-RIOS *et al.*, 2009; ESTRADA *et al.*, 2014) e material da compostagem de resíduos sólidos (KENNELLY *et al.*, 2012; KENNELLY, 2013). Outra prática comum que também pode ser utilizada no intuito de redução do tempo de adaptação e crescimento dos microrganismos metanotróficos consiste na incubação dos reatores. No processo de incubação, em um período pré-operacional os reatores são expostos a concentrações significativas de  $CH_4$  durante vários dias ou semanas (geralmente até 20 %<sub>v/v</sub>), promovendo um maior crescimento das bactérias metanotróficas e um rápido aumento da taxa de oxidação do  $CH_4$ . Quanto mais elevada for a concentração de  $CH_4$ , maior será o crescimento das bactérias metanotróficas.

De qualquer forma, com a aplicação de qualquer uma ou ambas as técnicas anteriores, geralmente os reatores atingem performances estáveis entre 1 e 4 semanas (NIKIEMA e HEITZ, 2009; RAMIREZ *et al.*, 2012b; RAMIREZ *et al.*, 2012a), a depender dos fatores anteriormente mencionados, do material de enchimento e da atividade/quantidade de inóculo. Durante os

primeiros dias após a partida de biofiltros e biopercoladores, alguns autores também observaram elevações súbitas nas capacidades de eliminação de CH<sub>4</sub>, seguidas de decréscimos sucessivos e estabilização final das performances de biofiltração (HILGER *et al.*, 2000; NIKIEMA *et al.*, 2009a). Segundo Hilger *et al.* (2000), esse fenômeno é causado pela formação de EPS resultantes da elevada taxa de crescimento microbiano, os quais posteriormente podem comprometer a biofiltração do CH<sub>4</sub>.

Na preparação de inóculos para uso na biofiltração do CH<sub>4</sub>, as matrizes mencionadas anteriormente podem ser aclimatizadas por um período de cerca de um mês em um ambiente contendo concentrações adequadas de nutrientes e CH<sub>4</sub>. A composição do meio nutriente deve seguir os preceitos apresentados no item 2.3.4.3 e a disponibilização de substrato (CH<sub>4</sub>) ao inóculo pode ser feita a partir de uma atmosfera controlada contendo O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em concentrações adequadas, conforme a seguir.

Uma concentração de O<sub>2</sub> de 21 %<sub>v/v</sub> (igual à concentração de O<sub>2</sub> no ar atmosférico), associada a uma concentração de CH<sub>4</sub> inferior a 0,1 %<sub>v/v</sub> leva ao maior crescimento de bactérias metanotróficas do tipo I. Por outro lado, quando a concentração de CH<sub>4</sub> que é superior a 1,0 %<sub>v/v</sub> e a concentração de O<sub>2</sub> é baixa, há um maior desenvolvimento de bactérias metanotróficas do tipo II (NIKIEMA *et al.*, 2007). Bactérias metanotróficas do tipo I se desenvolvem mais rapidamente quando as condições experimentais permitirem, no entanto são sensíveis a variações na disponibilidade de nutrientes, notadamente nitrogênio e cobre, e a variações nas concentrações de CH<sub>4</sub> (HENCKEL *et al.*, 2000). Já as bactérias metanotróficas do tipo II são mais estáveis em condições variáveis de disponibilidade de nutrientes e substratos, e inclusive podem assimilar outros compostos além do CH<sub>4</sub>, a exemplo do metanol, hidrocarbonetos, compostos clorados e aromáticos (NIKIEMA *et al.*, 2007).

#### **2.4.4 Experiências obtidas na operação dos reatores**

O CH<sub>4</sub> apresenta baixa solubilidade em água (22 g·m<sup>-3</sup>, a 25 °C e pressão parcial = 1,0 atm) (RETTICH *et al.*, 1981) e, nos processos de biofiltração e de biopercolação, isso implica num baixo fluxo de substrato/poluinte para o biofilme e uma baixa eficiência de remoção do poluinte ao longo do perfil do leito filtrante. Conforme mostra o esquema do balanço de massa de um processo de biofiltração apresentado no item 2.3.3, para a obtenção de elevadas eficiências de remoção de poluentes que apresentem baixo fluxo na interface gás/água, é necessário o emprego de menores velocidades superficiais e, portanto, elevados tempos de

detenção em leito vazio. No caso da biofiltração do CH<sub>4</sub>, tempos de detenção em leito vazio de mais de 1h já foram reportados na literatura (PLESSIS *et al.*, 2003; MELSE e VAN DER WERF, 2005; PAWŁOWSKA *et al.*, 2011).

Assim, os estudos mais recentes sobre a biofiltração do CH<sub>4</sub> estão se concentrando na diminuição do tempo de detenção dos gases nos reatores, mas com a manutenção de uma eficiência de tratamento adequada. Para isso, alguns autores adicionaram vetores de transferência de massa às fases líquidas dos reatores objetivando atacar o efeito da baixa solubilidade do CH<sub>4</sub> em água (ROCHA-RIOS *et al.*, 2009; RAMIREZ *et al.*, 2012b; RAMIREZ *et al.*, 2012a), enquanto que outros se concentraram no desenvolvimento de novos materiais de enchimento (NIKIEMA e HEITZ, 2009; GIRARD *et al.*, 2011) ou na proposição de configurações inovadoras de reatores (KENNELLY, 2013), atribuindo maiores áreas específicas para crescimento microbiano e melhores condições hidrodinâmicas para o fluxo gasoso.

A Tabela 2.9 a seguir mostra os principais estudos encontrados na literatura que avaliaram algumas das estratégias mencionadas anteriormente, bem como avaliaram o efeito da variação de diversos parâmetros operacionais sobre a carga de CH<sub>4</sub> removida em biofiltros e biopercoladores (Ex.: composição e taxa de recirculação do meio nutriente, velocidade superficial da corrente gasosas etc.). Ressalta-se que os parâmetros e desempenhos apresentados na Tabela 2.9 nem sempre estavam explícitos nas referências consultadas e, portanto, foram indiretamente calculados a partir de outras informações apresentadas pelos autores ou extraídos de gráficos, podendo apresentar pequenos desvios em relação aos resultados originalmente obtidos pelos autores.

**Tabela 2.9** – Parâmetros operacionais e desempenhos de biofiltros e biopercoladores em estudos sobre a remoção de metano em gases residuais

Tipo de reator (volume útil)	Inóculo	Leito filtrante	Composição e TAS da fase líquida ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Conc. $\text{CH}_4$ afluente (% $_{\text{v/v}}$ )	Carga vol. ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	TAS do gás ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Tempo de detenção (min)		Carga removida ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Eficiência (%)	Temperatura (°C)	Referência
							Leito vazio	Real				
Biofiltro (5,85 L)	Lodo de ETE	Lascas de madeira (0,5 a 2,0 cm), perlita (2 a 5 mm) e composto numa proporção volumétrica de 50:35: 15 - Porosidade: 45,4%	Meio nutriente (0,002-0,010)	0,17 – 0,18	15,6 – 16,0	10,2	4,4	2,0	2 – 8,9	36 – 51	18 - 22	Gomez-Cuervo <i>et al.</i> (2016)
			Meio nutriente (0,001)	0,02 – 1,20	10 – 110	3,8 – 22,3	2,0 – 10,0	0,9 – 4,5	2 – 20,7	12 – 35	18 - 22	
Biopercoladores	Cultura de bactérias metanotróficas hidrofóbicas previamente enriquecida em óleo de silicone	Cubos de espuma de poliuretano (1 $\text{cm}^3$ )	Meio nutriente + óleo de silicone 25% $_{\text{v/v}}$ (6,0)	2,0	53,0 - 16,2	15,0	4,0 min	-	9,7- 6,8	20 - 40	25	Lebrero <i>et al.</i> (2015)
Biopercolador (4 L)	Lodos ativados incubado por 37 dias em meio mineral e atmosfera de $\text{CH}_4$	Cubos de espuma de poliuretano (1 $\text{cm}^3$ ) - Densidade: 20-24 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ - Área superficial: 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Meio nutriente (2,3-15)	2,25	229	11,9 (238,6 com a recirculação da fase gasosa)	4,0 (virtual=0,2 com rec. fase gasosa)	-	2,0 - 30,0	0 -13	20	Estrada <i>et al.</i> (2014)
Biopercolador (5 L)	Fase líquida retirada de um biopercolador em operação tratando $\text{CH}_4$	Perlita (4 a 8 mm) - Área superficial: 32,1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ - Porosidade: 70,4% - Densidade: 0,47 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Meio nutriente (0,12)	5,0	100	3,0	20	14,1	61	61	19,5 - 20,5	Kim <i>et al.</i> (2014)

Tipo de reator (volume útil)	Inóculo	Leito filtrante	Composição e TAS da fase líquida ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Conc. $\text{CH}_4$ afluente (% $_{\text{v/v}}$ )	Carga vol. ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	TAS do gás ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Tempo de detenção (min)		Carga removida ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Eficiência (%)	Temperatura (°C)	Referência
							Leito vazio	Real				
Biopercoladores (5 L)	Húmus e solo de cobertura de aterro sanitário incubados por mais de 70 dias em meio mineral e atmosfera de $\text{CH}_4$	Pedra-pome (5 a 10 mm) e carvão ativado granular (4 a 8 mm) em uma proporção (10:1)	Meio nutriente (0,12)	1,58 – 5,52	31 – 107	3,0	20	-	-	75,5	19,5 - 20,5	Kim <i>et al.</i> (2013)
				1,48 – 5,82	29 – 110	3,0	20	-	-	82,8	19,5 - 20,5	
				0,97 – 5,15	27 – 99	3,0	20	-	-	73,4	19,5 - 20,5	
				0,40 – 4,10	29 – 79	3,0	20	-	-	64,0	19,5 - 20,5	
Biofiltros (17,7 L)	Fase líquida retirada de um biopercolador em operação tratando $\text{CH}_4$ por mais de um ano	Material inorgânico não revelado - Diâmetro: 0,73 cm - Porosidade: 44% - Área superficial: $470 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Meio nutriente (0,004)	0,73	68,5	14,3	4,25	1,87	24,0	35	24,0	Ramirez <i>et al.</i> (2012b)
			Meio nutriente + surfactante não iônico (Brij 35) 0,5%p/p + emulsão metanol- óleo de soja (0,002)	0,73	68,5	14,3	4,25	1,87	25,5 - 32,5	33 - 47	24,0	
			Meio nutriente + surfactante não iônico (Tween 20) 0,5%p/p + emulsão metanol- óleo de soja (0,002)	0,75	68,6	14,3	4,25	1,87	27,1 - 32,5	40 - 47	24,0	

Tipo de reator (volume útil)	Inóculo	Leito filtrante	Composição e TAS da fase líquida ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Conc. $\text{CH}_4$ afluente (% $_{\text{v/v}}$ )	Carga vol. ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	TAS do gás ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Tempo de detenção (min)		Carga removida ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Eficiência (%)	Temperatura (°C)	Referência	
							Leito vazio	Real					
Biofiltros (17,7 L)	Fase líquida retirada de um biopercolador em operação tratando $\text{CH}_4$ por mais de 1 ano	Material inorgânico não revelado (0,73 cm) - Porosidade: 44% - Área superficial: $470 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Meio nutriente (0,002)	0,73	61,8	14,3	4,25	1,87	9,7	16	24,0	Ramirez <i>et al.</i> (2012a)	
		Argila expandida (1,2 cm) - Porosidade: 40% - Área superficial: $310 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$		0,73	61,8	14,3	4,25	1,7	3,1	5	24,0		
		Esferas de polipropileno - modelo <i>Jaeger Tri-Packs</i> (2,5cm) - Porosidade: 90% - Área superficial: $280 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$		0,73	61,8	14,3	4,25	3,83	6,3	10	24,0		
		Material inorgânico não revelado (0,73 cm) - Porosidade: 44% - Área superficial: $470 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$		0,73	61,8	14,3	4,25	1,87	21,0	34	24,0		
		Argila expandida (1,2 cm) - Porosidade: 40% - Área superficial: $310 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$		Meio nutriente + surfactante não iônico (Brij 35) 0,5% $_{\text{p/p}}$ (0,002)	0,73	61,8	14,3	4,25	1,7	8,4	14		24,0
		Esferas de polipropileno - modelo <i>Jaeger Tri-Packs</i> (2,5cm) - Porosidade: 90% - Área superficial: $280 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$			0,73	61,8	14,3	4,25	3,83	7,8	12		24,0
Biofiltro (18 L)	-	Material inorgânico não revelado (7 mm) - Porosidade: 45% - Área superficial: $470 \text{ km}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Meio nutriente com conc. variáveis de nitrogênio	0,3	20,0	10,2	6,0	2,7	14,0	70	-	Veillette <i>et al.</i> (2012)	

Tipo de reator (volume útil)	Inóculo	Leito filtrante	Composição e TAS da fase líquida (m <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Conc. CH <sub>4</sub> afluente (% <sub>v/v</sub> )	Carga vol. (g·m <sup>-3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	TAS do gás (m <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Tempo de detenção (min)		Carga removida (g·m <sup>-3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Eficiência (%)	Temperatura (°C)	Referência
							Leito vazio	Real				
Biofiltro (17,7 L)	-	Material inorgânico não revelado (4 a 8 mm) - Porosidade: 40% - Área superficial BET: 8,5 km <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup>	Meio nutriente (0,004)	0,025 – 0,420	2,4 - 38,0	14,1	4,2	1,7	1,0 - 14,5	36 - 51	20 -25	Girard <i>et al.</i> (2011)
Biofiltros (2 L)	-	Composto orgânico formado a partir de resíduos sólidos urbanos e livre de fragmentos maiores que 10mm  Substrato agrícola comercial peneirado (4mm)  Mistura 1:4 de perlita expandida (4 mm) e composto orgânico com 2% de solo como inóculo, 1% CaCO <sub>3</sub> e 2% de bentonita  Idem mistura acima, porém com 2% de zeolita	-	0,75 – 1,00	976 -1305	0,6	80	53,3	976 - 1294	~100	20 - 24	Pawłowska <i>et al.</i> (2011)
				0,75 – 1,00	976 -1305	0,6	80	58,3	780 - 1111	80 - 93	20 - 24	
				1,00	1305	0,6	80	65,1	1188	91	20 - 24	
				1,00	1305	0,6	80	65,1	1188	91	20 - 24	
Biofiltros (5 L)	Fase líquida retirada de um biofiltro em operação tratando CH <sub>4</sub> por mais de seis meses	Material inorgânico cilíndrico não revelado - Porosidade: 40% - Densidade: 1200 kg·m <sup>-3</sup>	Meio nutriente com conc. variáveis de fósforo (0,004)	0,13 – 0,98	3,0 - 22,4	3,4	17,5	7,0	3,0 - 21,1	94 - ~100	20-26	Nikiema e Heitz (2009)
				0,26 – 1,18	11,9 - 54,0	6,8	8,7	3,5	10,8 - 48,0	88 - 91	20-26	
				0,19 – 1,03	13,1 - 70,7	10,2	5,8	2,3	11,4 - 62,2	82 - 88	20-26	
				0,13 – 0,96	16,4 - 129,5	18,6	3,2	1,3	9,8 - 60,9	47 - 60	20-26	

Tipo de reator (volume útil)	Inóculo	Leito filtrante	Composição e TAS da fase líquida ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Conc. CH <sub>4</sub> afluente (% <sub>v/v</sub> )	Carga vol. ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	TAS do gás ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Tempo de detenção (min)		Carga removida ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Eficiência (%)	Temperatura (°C)	Referência
							Leito vazio	Real				
Biofiltro (18 L)	-	Cascalho com forma cilíndrica - Comprimento: 5 a 6 mm - Porosidade: 40%	Meio nutriente com conc. variáveis de nitrogênio (0,004)	0,13 – 1,0	12,0 - 95,0	13,9	4,3	1,7	6,0 - 35,0	37 - 50	-	Nikiema <i>et al.</i> (2009a)
Biopercolador (1 L)	Lodos ativados incubado por 4 semanas em meio mineral e atmosfera de CH <sub>4</sub> 1% <sub>v/v</sub>	Espuma de poliuretano - Porosidade: 0,97 - Área superficial: 600 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ - Densidade: 35 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Meio nutriente		157			-	22	15	-	Rocha-Rios <i>et al.</i> (2009)
			Meio nutriente + óleo de silicone 10% <sub>v/v</sub>	Aprox. 1,66	131	Aprox. 2,5	Aprox. 4,8	-	51	40	-	
Biofiltro (160 L)	Culturas puras de bactérias <i>Methylocystis</i>	Perlita expandida e composto de folhagem numa razão volumétrica de 40:60	-	0,075 – 0,850	0,1 – 25,0	0,75 – 8,50	7 – 80	-	1,0 – 9,0	18 - 86	-	Melse e van der Werf (2005)
Reator de fluxo horizontal com biofilme (18 L)	Solo de cobertura de aterro sanitário, lixiviado de aterro sanitário, composto orgânico, lixiviado de compostagem orgânica (1:1:1:1) incubados por mais de 4 meses em meio mineral e atmosfera de CH <sub>4</sub> 10%	55 placas horizontais de plástico (0,04 $\text{m}^2$ ), perfazendo uma área total de 2,4 $\text{m}^2$	Meio nutriente	1,4	13,2	-	45	-	2,3 - 4,2	17 - 32	10	Kennelly <i>et al.</i> (2012) Kennelly (2013)
			Meio nutriente + óleo de silicone 10% <sub>v/v</sub>	1,8	13,2	-	55	-	4,0 - 5,5	30 - 42	10	
			Meio nutriente + óleo de silicone 10% <sub>v/v</sub> + surfactante não iônico (Brij 35) 0,5 a 2,0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1,7	13,2	-	52	-	5,6 - 8,6	42 - 65	10	

Dentre os estudos apresentados na Tabela 2.9, destacam-se aqueles que avaliaram a composição nutricional da fase líquida dos reatores. Em um estudo realizado por Nikiema *et al.* (2009a) avaliou-se a remoção do CH<sub>4</sub> frente a variações nas concentrações de nitrogênio na fase líquida de um biofiltro preenchido com material inorgânico. Foram aplicadas concentrações de CH<sub>4</sub> afluyente de 0,13 %<sub>v/v</sub> a 1,0 %<sub>v/v</sub>. A concentração ótima de nitrogênio variou segundo a carga volumétrica aplicada da seguinte forma: para cargas volumétricas de CH<sub>4</sub> entre 20 e 55 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, a concentração ótima de nitrogênio foi igual a 0,50 g.L<sup>-1</sup>; já para cargas volumétricas de CH<sub>4</sub> entre 75 e 95 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, a concentração ótima de nitrogênio foi igual a 0,75 g.L<sup>-1</sup>. Também foi avaliada a aplicação de uma fase líquida contendo somente nitrogênio como nutriente. A carga de CH<sub>4</sub> removida no biofiltro reduziu em média 50% em relação ao CH<sub>4</sub> removido com a aplicação da fase líquida com todos os nutrientes, demonstrando a real necessidade da presença dos demais nutrientes. De fato, utilizando um biopercolador preenchido com o mesmo material, Nikiema *et al.* (2005) demonstraram que um aumento nas concentrações de nitrogênio na fase líquida do reator de 0,14 para 0,25 g.L<sup>-1</sup> e de 0,25 para 0,75 g.L<sup>-1</sup> levou a um aumento na carga de CH<sub>4</sub> removida de, respectivamente, 5,4 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para 13,3 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> e 13,3 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para 29,2 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>.

Ainda que os estudos supramencionados indiquem a importância do nitrogênio na biofiltração/biopercolação do CH<sub>4</sub>, na literatura são observadas controvérsias a respeito da espécie adequada para o fornecimento desse nutriente. Enquanto vários autores argumentam que o nitrogênio deva ser adicionado na forma de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e que a presença do íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) é prejudicial à atividade metanotrófica aeróbia (NIKIEMA *et al.*, 2005; NIKIEMA *et al.*, 2009a; GIRARD *et al.*, 2011; RAMIREZ *et al.*, 2012b), outros autores argumentam que o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> só inibe a atividade metanotrófica aeróbia a partir de um limite de tolerância, na faixa de 0,1 a 0,2 gN.L<sup>-1</sup> (KENNELLY *et al.*, 2012; VEILLETTE *et al.*, 2012; KENNELLY, 2013).

Por fim, em uma pesquisa realizada por Nikiema e Heitz (2009), foi avaliado o efeito das concentrações de fósforo sobre a carga de CH<sub>4</sub> removida em biofiltros preenchidos com material inorgânico. O experimento foi conduzido utilizando dois meios nutrientes diferentes (concentrações de fósforo = 0,3 e 1,5 g.L<sup>-1</sup>) e confirmou a influência da concentração do nutriente quando o biofiltro foi operado com maiores TDLV (acima de 8,7 min). Segundo os autores, a transferência de massa gás-biofilme não foi fator limitante nessas condições operacionais, mas a taxa de reação proporcionada pela composição do meio nutriente foi fator

determinante na performance do reator. A adição de maiores concentrações de fósforo também proporcionou uma maior produção de biomassa, confirmada pela produção de CO<sub>2</sub> no sistema.

#### **2.4.5 Estratégias para a melhoria da transferência de massa do metano**

Para lidar com a questão da dificuldade de transferência de massa do CH<sub>4</sub> nos processos de biofiltração e biopercolação de gases, alguns autores propuseram a utilização de reatores biológicos com duas fases líquidas, baseados na adição de uma fase orgânica (imiscível em água, não biodegradável e biocompatível) à fase aquosa ou meio nutriente comumente empregados nos biofiltros e biopercoladores (MUÑOZ *et al.*, 2007; KRAAKMAN *et al.*, 2011). Essa medida se justifica devido ao valor do coeficiente de partição octanol/água (K<sub>ow</sub>) do CH<sub>4</sub>, equivalente a 12,3 (*Hazardous Substances Data Bank – United States National Library of Medicine – Toxnet Toxicology*, <http://toxnet.nlm.nih.gov/>, acessado em 12/02/2015). O valor de K<sub>ow</sub> corresponde ao equilíbrio de partição de um soluto entre uma fase orgânica composta por octanol e uma fase aquosa. Valores de K<sub>ow</sub> maiores que 3,5 caracterizam compostos hidrofóbicos com tendência para serem absorvidos por matrizes orgânicas.

Nesse viés, Rocha-Rios *et al.* (2009) investigaram o uso do óleo de silicone (10 %<sub>v/v</sub>) como vetor de transferência de massa em um biolavador e em um biopercolador tratando correntes residuais contendo elevadas concentrações de CH<sub>4</sub> (1,66 a 2,38 %<sub>v/v</sub>), registrando, respectivamente, aumento de 41% e 141% nas cargas removidas de CH<sub>4</sub>, apesar das baixas eficiências de tratamento observadas nos experimentos como um todo (40 a 57%). A solubilidade do CH<sub>4</sub> em óleo de silicone é aproximadamente dez vezes maior do que em água; assim, no estado de equilíbrio, a proporção de CH<sub>4</sub> dissolvido nas fases orgânica e aquosa é da ordem de 10:1.

Outros autores propuseram a adição de surfactantes à fase aquosa ou meio nutriente dos reatores, já que em solução os surfactantes podem formar micelas que disponibilizam regiões polares e apolares onde o CH<sub>4</sub> pode se dissolver espontaneamente, aumento a solubilidade e biodisponibilidade do gás na fase aquosa como um todo (GARCÍA-AGUILAR *et al.*, 2011). Além disso, as emulsões formadas pelos surfactantes apresentam menor viscosidade e, portanto, podem atuar a favor do aumento da difusividade dos gases no biofilme, já que os coeficientes de difusão molecular são dependentes da viscosidade do líquido, dentre outros

fatores. Os surfactantes não iônicos são os mais utilizados por não apresentarem toxicidade aos microrganismos em baixas concentrações (RAMIREZ *et al.*, 2012b; RAMIREZ *et al.*, 2012a).

Em um estudo realizado por Ramirez *et al.* (2012b), avaliou-se o efeito da adição de vários surfactantes não iônicos (Brij 35, Brij 58, Brij 78, Tween 20, Tween 40, Tween 60) à fase líquida de biofiltros utilizados para o tratamento de CH<sub>4</sub>. A primeira etapa da pesquisa teve como objetivo determinar o melhor método para adição dos surfactantes não iônicos nos biofiltros. Nessa etapa, utilizou-se o Brij 35. Um biofiltro foi operado primeiramente apenas com a adição de meio nutriente (branco). Um segundo teste foi realizado adicionando-se diariamente 1 L de meio nutriente contendo 0,5 %<sub>p/p</sub> de Brij 35. Nesse caso, com a adição do surfactante, a eficiência de tratamento foi 15% menor do que a eficiência de tratamento observada no teste branco. Um terceiro teste foi realizado adicionando-se 0,5 %<sub>p/p</sub> de Brij 35 a cada 4 dias. Nesse caso foi observada uma eficiência de remoção 5% superior ao teste branco. Um último teste foi realizado adicionando-se diariamente ou a cada 4 dias 2 mL de uma emulsão metanol-óleo de soja. Para a aplicação da emulsão a cada 4 dias, a eficiência de remoção de CH<sub>4</sub> foi 5% superior em relação ao teste branco. A adição diária da emulsão não demonstrou efeitos benéficos ao processo de biofiltração do CH<sub>4</sub>.

Na segunda etapa da pesquisa de Ramirez *et al.* (2012b), avaliou-se o efeito da adição dos surfactantes não iônicos supramencionados aplicados na melhor condição determinada na primeira etapa da pesquisa, ou seja, intercalada com a adição de uma emulsão metanol-óleo de soja a cada 4 dias. As maiores cargas removidas de CH<sub>4</sub> foram observadas com a aplicação dos surfactantes não iônicos Brij 58 e Tween 20 (eficiências de remoção de 47%). As cargas removidas de CH<sub>4</sub> não puderam ser correlacionada às estruturas moleculares dos surfactantes ou com os valores do balanço hidrofílico-lipofílico dos surfactantes (HLB). Porém, foi observada uma relação entre o HLB e a produção de biomassa no meio suporte. A produção de biomassa reduziu com o aumento do valor HLB ou com o aumento da hidroflicidade do surfactante. Esses resultados mostram que, nos materiais suportes utilizados em biofiltros e biopercoladores, a quantidade de biomassa pode ser controlada pela aplicação de um surfactante. Na comparação entre o Brij 58 e o Tween 20 (os dois surfactantes que apresentaram o melhor desempenho e proporcionaram a menor acumulação de biomassa no bioreator) os testes realizados com o Tween 20 resultaram numa menor produção de CO<sub>2</sub> (considerando a mesma carga removida de CH<sub>4</sub>), demonstrando menor biodegradabilidade do surfactante Tween 20 em relação ao Brij 58.

Numa terceira etapa da pesquisa de Ramirez *et al.* (2012b), avaliou-se a aplicação de diferentes concentrações de Tween 20 na fase líquida do biofiltro. A carga removida de CH<sub>4</sub> aumentou com a aplicação de maiores concentrações de Tween 20 (de 0,1 a 0,25 %<sub>p/p</sub>). Acima dessa faixa, a carga removida de CH<sub>4</sub> permaneceu praticamente constante com a aplicação de maiores concentrações de Tween 20, porém foi observado um interessante efeito de lavagem da biomassa que não comprometeu a eficiência de remoção de CH<sub>4</sub>. Esses resultados demonstram que é possível remover elevadas cargas de CH<sub>4</sub> com baixas taxas de acumulação de biomassa ou, ainda, que em caso de colmatação dos leitos filtrantes, é possível a utilização do procedimento de lavagem da biomassa com a aplicação de Tween 20 a 0,25 %<sub>p/p</sub>, sem deteriorar a capacidade de tratamento do CH<sub>4</sub>.

Em outro estudo realizado por Kennelly *et al.* (2012), avaliou-se o efeito da adição de óleo de silicone (10 %<sub>v/v</sub>) e de uma mistura óleo de silicone e surfactante Brij 35 (0,5 a 2,0 g.L<sup>-1</sup>) à fase líquida de reatores de fluxo horizontal com biofilme, utilizados para o tratamento de correntes residuais contendo CH<sub>4</sub>. Os reatores eram constituídos por placas horizontais de material plástico especialmente concebidas para o crescimento da biomassa (HFBR). Os testes com o uso dos vetores de transferência de massa foram comparados a um teste realizado com o reator operando normalmente com a aplicação da fase aquosa contendo apenas nutrientes para o crescimento do biofilme. No estudo de Kennelly *et al.* (2012), constatou-se que é possível se obter melhores transferências de massa com o uso do óleo de silicone, sendo esse efeito proporcional à dispersão da fase orgânica oleosa e, portanto, dependente da concentração de Brij 35, que é um agente emulsificante. Nesse caso, as maiores cargas removidas de CH<sub>4</sub> foram observadas quando utilizado o surfactante não iônico a uma concentração de 1,0 g.L<sup>-1</sup>. A aplicação do surfactante a uma concentração de 2,0 g.L<sup>-1</sup> exerceu efeito negativo no processo devido ao aumento da taxa de desprendimento do biofilme ativo aderido às placas horizontais.

Embora os resultados da pesquisa de Kennelly *et al.* (2012) sejam promissores, até o momento não foram constatados estudos que avaliaram o efeito da utilização de outros vetores de transferência de massa ou do uso combinado de fases orgânicas e surfactantes não iônicos (emulsões) em biofiltros ou biopercoladores. Além disso, a despeito dos resultados promissores obtidos pela adição de vetores de transferência de massa à fase líquida de biofiltros e biopercoladores utilizados para o tratamento de correntes gasosas residuais

contendo CH<sub>4</sub>, é importante considerar os custos envolvidos na adição dos produtos químicos, os quais podem influenciar a viabilidade econômica dos processos.

Na tentativa de superar os gastos com adição de produtos químicos, Estrada *et al.* (2014) adotaram com um certo grau de sucesso uma estratégia operacional para aumento da transferência de massa do CH<sub>4</sub> no biofilme, simplesmente recirculando parte da corrente gasosa efluente de um biopercolador para a entrada do reator.

A recirculação da fase gasosa no sistema aumenta a velocidade superficial do gás através do leito filtrante sem alterar o tempo de detenção global dos gases no sistema, levando a um regime de escoamento turbulento que favorece a transferência de massa do CH<sub>4</sub> no biofilme. Na pesquisa de Estrada *et al.* (2014), a recirculação da fase gasosa promoveu um aumento de três vezes na carga removida de CH<sub>4</sub>, apesar das baixas eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> observadas no estudo (aprox. 10%). Os autores também relataram diversos problemas relacionados à limitação de nutrientes para o crescimento da biomassa, o que dificultou a interpretação do real efeito da utilização da estratégia operacional.

## **2.5 Considerações finais a respeito do estado da arte**

Grandes esforços têm sido empreendidos no desenvolvimento e uso de materiais de enchimento capazes de promover uma adequada remoção do CH<sub>4</sub> residual em biofiltros e biopercladores mais compactos. Nos estudos encontrados na literatura, são observadas notáveis variações nas vazões e concentrações de CH<sub>4</sub> afluente, o que dificulta a comparação dos desempenhos dos biorreatores, já que a conjugação desses fatores tem levado a variados TDLV (2 a 80 min) e cargas volumétricas muito diferentes entre os estudos (0,1 a 1305 gCH<sub>4</sub>·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>). Somado a esses fatores, em vários estudos tem-se dado atenção ao parâmetro “carga removida”, mas decerto as cargas removidas máximas proporcionadas pelos materiais de enchimento são obtidas sob condições de baixíssimas eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> (devido à aplicação de elevadas concentrações e vazões afluentes).

Numa tentativa de elucidar o conjunto dos dados encontrados na literatura, conjugando fatores como concentração de CH<sub>4</sub> afluente, TDLV e eficiência de remoção de CH<sub>4</sub>, são observadas melhores desempenhos para os biorreatores empregados por Nikiema e Heitz (2009); Veillette *et al.* (2012); Kim *et al.* (2013), todos eles empacotados com materiais inovadores, sendo alguns deles inclusive não revelados por questões de confidencialidade. Nesse viés, uma das

premissas que embasou esta tese é a de que os materiais de enchimento desempenham papel-chave na performance da biofiltração/biopercolação do CH<sub>4</sub>.

Conforme abordado nos itens anteriores, a distribuição de tamanho de partículas e a forma dos materiais empregados na biofiltração e na biopercolação determinam algumas propriedades físicas do material de enchimento como porosidade total, capacidade de retenção de água, área específica, difusividade e permeabilidade dos gases. A composição química dos materiais também determina a disponibilidade de nutrientes e minerais e a capacidade de retenção de água. Dessa forma, as propriedades físicas e químicas dos materiais utilizados podem influenciar em aspectos como tempo de detenção real do gás, umidade do material de enchimento, concentração de biomassa no material de enchimento, atividade específica e comunidade de microrganismos, pH, dentre outros.

Além do desenvolvimento e da investigação dos materiais de enchimento, observa-se o direcionamento dos estudos no sentido da investigação de diferentes configurações de reatores, inclusive com alteração da composição da fase líquida pela adição de vetores de transferência de massa. Analisando o conjunto de dados sobre a biofiltração e a biopercolação do CH<sub>4</sub>, não é possível relacionar o uso de biopercoladores à aplicação de menores TDLV, como é o caso do uso da tecnologia para o abatimento do H<sub>2</sub>S. Decerto que o uso de novos materiais sintéticos para o empacotamento de reatores destinados ao abatimento do CH<sub>4</sub> resulta na aplicação de biopercoladores com elevado desempenho, mas as melhores performances nesse caso podem ser atribuídas ao uso do material de enchimento, e não ao uso da configuração biopercolador em si (usada devido à necessidade de adição de nutrientes). De fato, as vantagens relacionadas ao uso dos biopercoladores, que seriam o controle da concentração de nutrientes no processo e o regime de escoamento turbulento (que favoreceria a transferência de massa do CH<sub>4</sub> no biofilme) podem ser contrapostas por desvantagens como o aumento da espessura da película d'água sobre o biofilme, importante fator que pode dificultar a difusão do CH<sub>4</sub> no biofilme.

Com relação ao uso dos vetores de transferência de massa, na literatura existem dados suficientes para se afirmar que a limitação da transferência de massa do CH<sub>4</sub> entre as fases gasosa e líquida de biopercoladores pode ser contornada pela aplicação de vetores de transferência de massa como: óleo de silicone, surfactantes não iônicos (Brij 35 e Tween 20), entre outros. Em geral, os dados encontrados na literatura mostram que os vetores de

transferência de massa podem incrementar as eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> em biopercoladores em até 20 pontos percentuais, mas existem estudos que não identificaram efeitos positivos no uso dos vetores, o que demonstra a necessidade de aprofundamento científico sobre o tema. Ademais, até o momento não existem estudos que avaliaram o efeito combinado dessas e de outras substâncias em biofiltros e biopercoladores utilizados para o tratamento de CH<sub>4</sub> em correntes gasosas residuais.

Ainda que as tendências acima mencionadas sejam atraentes sob a perspectiva da biofiltração e biopercolação do CH<sub>4</sub>, entende-se que estudos ainda são necessários, com vistas à reforçar tais alternativas, bem como trazer a aplicação de novos materiais de enchimento que possam tornar a relação custo/eficiência dessas tecnologias mais atraente no que se refere ao abatimento do CH<sub>4</sub> residual em ETEs.

### 3 HIPÓTESES E OBJETIVOS

#### 3.1 Hipóteses

A partir de uma análise crítica da literatura e das premissas apresentadas no item 2.5, a presente tese foi fundamentada nas seguintes hipóteses de trabalho:

- 1) Materiais inorgânicos ou sintéticos que atribuam maior permeabilidade ao leito filtrante e maior tempo de detenção real dos gases nos biofiltros e biopercoladores podem levar a melhores desempenhos na conversão do CH<sub>4</sub> presente em baixas concentrações em correntes gasosas residuais. Materiais suportes que permitam adesão superficial e intersticial da biomassa, bem como maiores capacidades de retenção de água podem formar ambientes adequados ao enriquecimento de bactérias metanotróficas e podem levar a melhores eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> em biofiltros e biopercoladores. Essas hipóteses fundamentaram os *objetivos específicos 1 e 4* da presente tese.
- 2) A aplicação de uma emulsão formada a partir da mistura entre água, uma fase orgânica oleosa, uma substância anfifílica (características hidrofílicas e lipofílicas) e um surfactante, atribui maior solubilidade do CH<sub>4</sub> à fase líquida utilizada em biopercoladores utilizados para o tratamento de correntes gasosas residuais. Em biopercoladores, a capacidade de remoção do CH<sub>4</sub> pode ser incrementada pela aplicação de um vetor de transferência de massa composto no mínimo por uma substância lipofílica. Essas hipóteses fundamentaram os *objetivos específicos 2 e 3* da presente tese.
- 3) O meio nutriente utilizado como fase líquida em biopercoladores preenchidos com materiais sintéticos ou inorgânicos pode levar à limitação da difusão do CH<sub>4</sub> no leito filtrante devido ao aumento da espessura da película d'água sobre o biofilme e, conseqüentemente, pode levar à redução da performance de conversão do CH<sub>4</sub> em comparação com biofiltros preenchidos com os mesmos materiais e operados sem a adição de fase líquida. Essa hipótese fundamentou o *objetivo específico 4* da presente tese.

## **3.2 Objetivos**

Os objetivos foram delineados a partir das hipóteses que fundamentaram esta pesquisa, que por sua vez foram formuladas a partir das lacunas observadas no estado da arte da biofiltração e biopercolação de gases residuais gerados em processos anaeróbios.

### **3.2.1 Objetivo geral**

A tese central desta pesquisa consiste na possibilidade de remoção do CH<sub>4</sub> residual gerado em processos anaeróbios por meio da oxidação biológica aeróbia. Dessa forma, o principal objetivo desta pesquisa é aprofundar o estudo da biofiltração e da biopercolação do CH<sub>4</sub> em concentrações típicas de gases residuais gerados em processos anaeróbios.

### **3.2.2 Objetivos específicos**

- 1) Investigar o uso de novos materiais de enchimento baseados em misturas de composto orgânico e materiais inorgânicos/sintéticos (espumas de poliuretano, escória de alto-forno e um silicato lamelar) na biofiltração do CH<sub>4</sub> presente em concentrações típicas de gases residuais gerados em processos anaeróbios.
- 2) Formular um vetor para ser aplicado à fase líquida de biopercoladores utilizados no tratamento de gases residuais gerados em processos anaeróbios, que auxilie na transferência de massa do CH<sub>4</sub> entre as fases gasosa e líquida e na difusividade do gás ao longo do perfil do biofilme (vetor de transferência de massa).
- 3) Investigar o efeito da aplicação de vetores de transferência de massa sobre o desempenho de biopercoladores preenchidos com diferentes meios suportes (composto orgânico e materiais inorgânicos/sintéticos), utilizados para a remoção do CH<sub>4</sub> presente em concentrações típicas de gases residuais gerados em processos anaeróbios.
- 4) Avaliar o efeito do uso de materiais de enchimento baseados em materiais inorgânicos/sintéticos (espumas de poliuretano, escória de alto-forno e um silicato lamelar) sobre o desempenho de biopercoladores (sem adição de vetor à fase líquida) utilizados para a remoção do CH<sub>4</sub> presente em concentrações típicas de gases residuais gerados em processos anaeróbios.

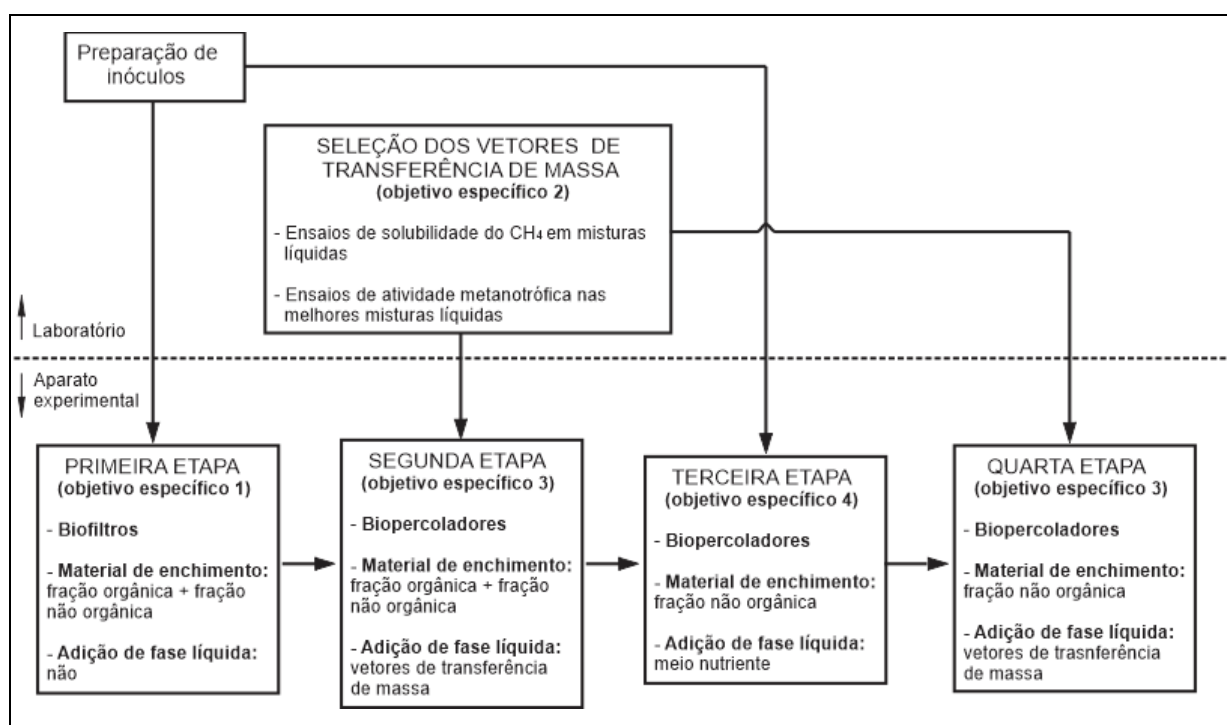
## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

O CH<sub>4</sub> utilizado nesta pesquisa foi adquirido com uma pureza mínima de 99% (Air Products and Chemicals, Brasil). O CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> utilizados para a calibração do método cromatográfico foram adquiridos como padrões primários para cromatografia gasosa (Linde-Gas, Brasil). Os reagentes utilizados na formulação do meio nutriente foram adquiridos com pureza mínima de 98% (Hexis, Brasil). Os reagentes utilizados como vetores de transferência de massa (óleo de silicone, propilenoglicol e Tween 20) foram adquiridos com pureza industrial (Sulfal Química, Brasil), exceto o óleo de soja, que foi adquirido no mercado local (marca Soya). A justificativa para a escolha dos vetores encontra-se no item 4.6.3.

### 4.2 Resumo das etapas da pesquisa

A Figura 4.1 a seguir resume as principais atividades e etapas da pesquisa, sejam elas desenvolvidas em laboratório ou na operação do aparato experimental. Todas as etapas são detalhadas nos itens subsequentes.



**Figura 4.1** – Resumo das principais atividades laboratoriais e etapas experimentais da pesquisa

### 4.3 Aparato experimental

O aparato experimental foi instalado no Quarteirão 10 (Q-10) do Campus Pampulha da UFMG, em Belo Horizonte – MG, mais especificamente junto à plataforma de tratamento, armazenamento e aproveitamento do biogás produzido na planta de metanização de resíduos orgânicos alimentares (pMethar). Para permitir um maior controle de uma das variáveis da investigação científica (concentração afluyente de CH<sub>4</sub>), os reatores biológicos foram alimentados com misturas sintéticas de CH<sub>4</sub> e ar atmosférico, simulando as concentrações típicas de CH<sub>4</sub> encontradas em gases residuais gerados em reatores UASB (Tabela 2.1).

Na Figura 4.2 é apresentado o fluxograma geral do aparato experimental (e fotografias), em que podem ser observadas etapas de: (i) formulação e armazenamento de gás residual (compressor de ar, rotâmetro, cilindro de CH<sub>4</sub> e gasômetro); (ii) umidificação do gás residual formulado; (iii) tratamento biológico do gás residual sintético (reatores biológicos, sistema de admissão de fase líquida, sistema de coleta de drenado, agitador e bombas de recirculação de fase líquida). A Tabela 4.1 apresenta as principais especificações técnicas de cada unidade.

A formulação do gás residual sintético com concentrações específicas para cada etapa da pesquisa foi feita dentro do próprio gasômetro (Figura 4.2-c), a partir de misturas de ar atmosférico com CH<sub>4</sub> (pureza 99%) em proporções definidas. Para o controle das razões de mistura, foi utilizado um rotâmetro<sup>2</sup> que permitiu a introdução e mistura de quantidades pré-estabelecidas dos gases dentro do gasômetro, sendo também realizadas medições das concentrações de CH<sub>4</sub> *in loco* em um ponto localizado na saída do gasômetro (ver maiores detalhes da medição no item 4.7.3).

A pré-umidificação do gás residual sintético foi utilizada somente na primeira etapa da pesquisa, quando os reatores biológicos foram operados como biofiltros. A unidade de pré-umidificação era composta por duas colunas de PVC instaladas em série e preenchidas com água, nas quais o gás era borbuhlado nas extremidades inferiores para garantir um contato íntimo com a água (Figuras 4.2-e e 4.3-a). Após a umidificação, o gás residual sintético seguia para tratamento nos reatores biológicos. Nas etapas da pesquisa em que os biorreatores foram operados como biopercoladores, não houve a necessidade de pré-umidificação do gás residual

---

<sup>2</sup> Fabricante TecnoFluid, modelo TRP 330 7-L-7, construído em plástico reforçado e aço inox, escala de vazão de 100 a 10.000 NL.h<sup>-1</sup>, pressão máxima de operação de 9,5 bar.

sintético e, portanto, o fluxo de gás foi desviado das colunas de umidificação por meio de uma linha *by-pass*.

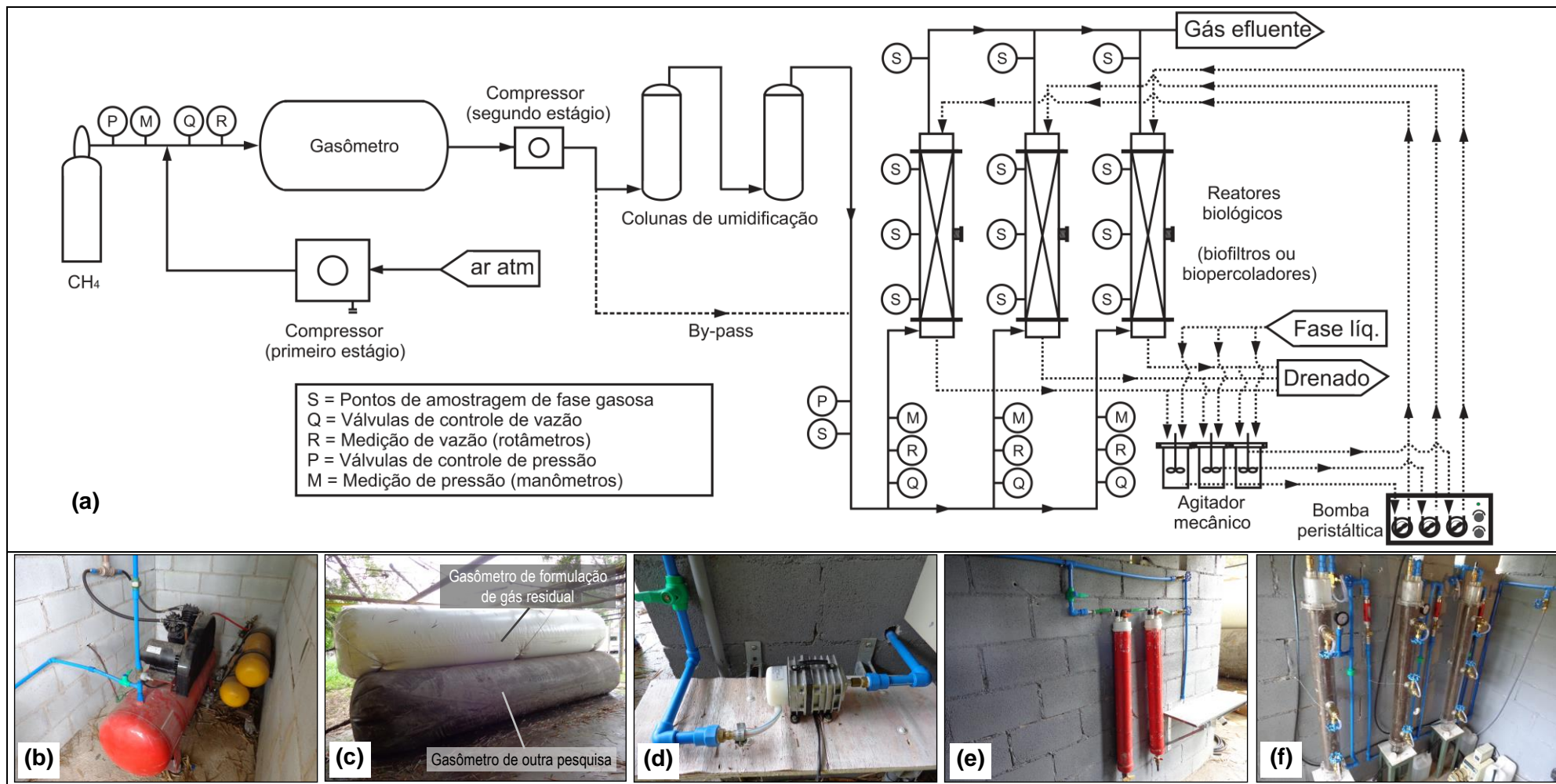
No percurso entre as colunas de umidificação e os reatores biológicos foi instalado um selo hídrico (que tinha a função de regularizar as pressões das correntes de entrada dos biorreatores) e um ponto de amostragem para a determinação das concentrações afluentes de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (maiores detalhes acerca dos procedimentos de coleta e análise de amostras gasosas são apresentados no item 4.7.3). As vazões das correntes gasosas afluentes aos reatores biológicos eram aferidas e ajustadas por meio de rotâmetros<sup>3</sup> e válvulas agulha. Para o monitoramento das perdas de cargas proporcionadas pelos materiais de enchimento, nas entradas dos reatores biológicos também foram instalados manômetros diferenciais em “U” com água como fluido manométrico.

Cada reator biológico foi confeccionado a partir de uma coluna de acrílico com 100 mm de diâmetro, dividida em três módulos conectados por meio de flanges (Figura 4.3b). O primeiro, com 100 mm de comprimento, localizado na extremidade inferior da coluna, distribuía o fluxo de gás residual e coletava a fase líquida. O central, com 1.000 mm de comprimento, acomodava o material de enchimento do reator. Já o terceiro, com 100 mm, localizado na extremidade superior da coluna, captava o gás tratado e distribuía a fase líquida no material de enchimento. Dessa forma, o gás residual era alimentado na parte inferior da coluna e permeava o material de enchimento em um fluxo ascendente, enquanto que a fase líquida era alimentada na parte superior da coluna e percolava o material de enchimento em contracorrente com o gás.

No módulo da extremidade inferior de cada reator biológico, foi instalado um tubo de aço inox horizontal com perfurações voltadas para baixo (onde se dava a entrada do gás residual) e um dreno de fundo conectado a um reservatório que, além de esgotar a fase líquida percolada, também tinha a função de selo hídrico (mantido com uma coluna d'água superior à pressão de operação do reator). Nas etapas da pesquisa em que os biorreatores foram operados como biopercoladores, os reservatórios de fase líquida drenada eram constantemente agitados com o uso de um agitador mecânico do tipo *jartest*. O líquido drenado e agitado era reintroduzido nos biopercoladores com o auxílio de uma bomba peristáltica.

---

<sup>3</sup> Fabricante TecnoFluid, modelo TRV 140-L-9-L, construído em vidro borossilicato e aço inox, escala de vazão de 10 a 100 NL.h<sup>-1</sup>, pressão máxima de operação de 9,8 bar.



**Figura 4.2** – Fluxograma do aparato experimental e fotografias dos principais componentes

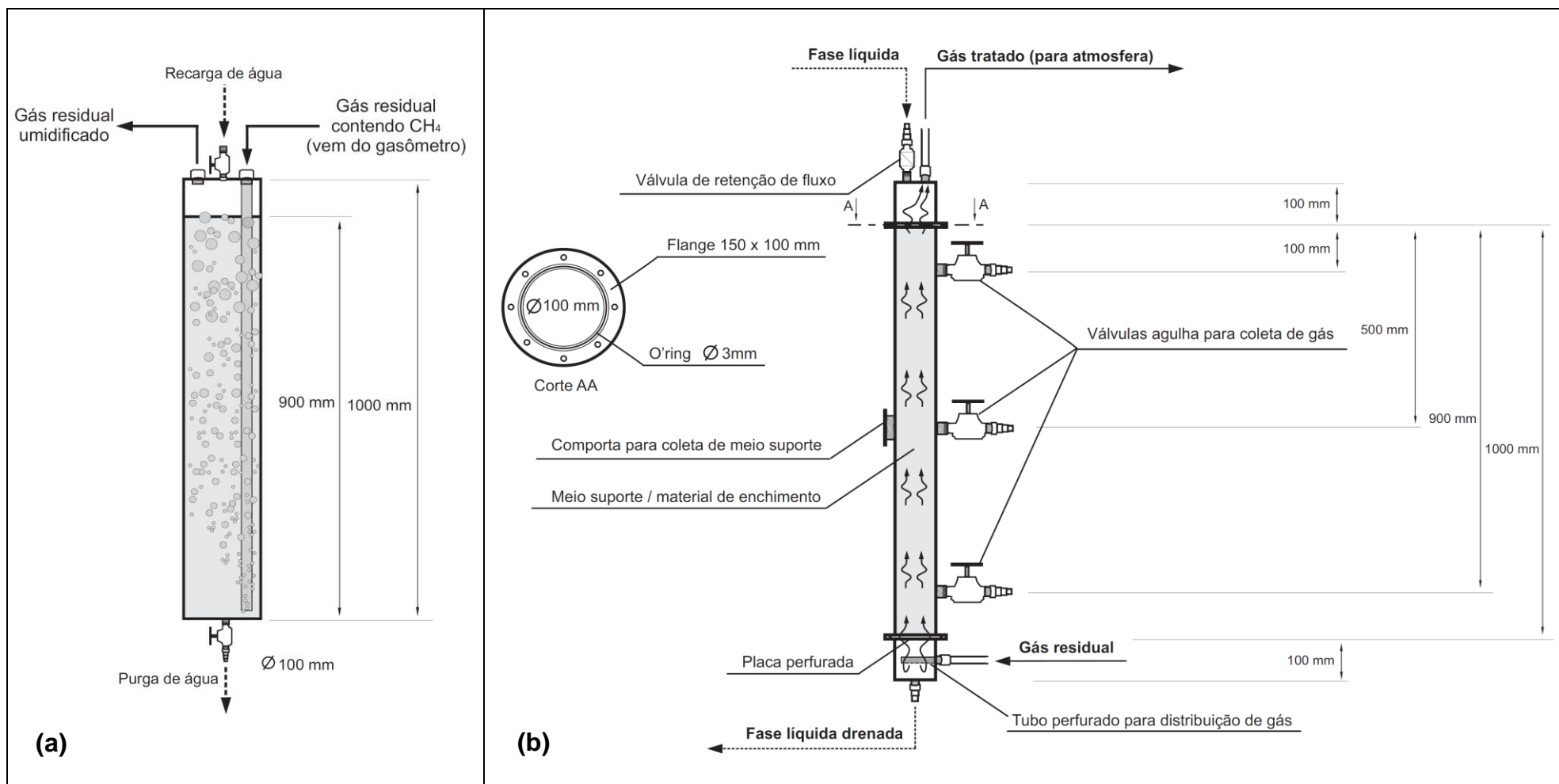
(a) Fluxograma geral; (b) compressor de 1º estágio; (c) gasômetro de gás residual sintético; (d) compressor de 2º estágio; (e) colunas de umidificação; (f) reatores biológicos.

**Tabela 4.1** – Principais características dos componentes do aparato experimental

Unidades	Material de construção	Dimensões	Volume útil	Características
Compressor de 1º estágio	-	-	-	<b>Potência:</b> 3,7 kW <b>Pressão máxima:</b> 10 bar <b>Dispositivos de controle:</b> pressostato; filtro de umidade <b>Dispositivos de monitoramento:</b> ponto de coleta de amostras gasosas
Gasômetro de gás residual sintético	Lona de PVC	-	5m <sup>3</sup>	<b>Pressão máxima:</b> 150 mm.c.a. <b>Dispositivos de controle:</b> selo hídrico p/ alívio de pressão; válvula agulha e rotâmetro para controle de vazão afluente
Compressor de 2º estágio	-	-	-	<b>Potência:</b> 35 W <b>Pressão máxima:</b> 0,3 bar
Colunas de umidificação de gás residual sintético	PVC	H=900 mm D=100 mm <sup>(1)</sup>	6,3 L <sup>(a)</sup>	<b>Dispositivos de controle:</b> válvulas agulha para controle de vazão afluente; <i>by-pass</i> <b>Dispositivos de monitoramento:</b> ponto de coleta de amostras gasosas (jusante)
Reatores biológicos (biofiltro ou biopercolador)	Acrílico	H=1.200 mm D=100 mm <sup>(1)</sup>	7,9 L <sup>(a)</sup>	<b>Dispositivos de controle:</b> válvulas agulha e rotômetros para controle de vazão afluente; válvulas de retenção e selos hídricos para impedir entrada de gases nas linhas de fluxo de líquido <b>Dispositivos de monitoramento:</b> manômetros, ponto de coleta de amostras gasosas (montante, jusante e ao longo do perfil do leito filtrante)
Agitador mecânico	-	-	-	<b>Marca:</b> Policontrol <b>Modelo:</b> Floc Control II (Jartest) <b>Número de agitadores:</b> três béqueres de plástico de 2 L <b>Frequência:</b> 0 a 410 rpm
Bomba peristáltica	-	-	-	<b>Marca:</b> Provitec <b>Modelo:</b> AWG – 5000 – A (dosador automático) <b>Frequência:</b> 0 a 115 rpm <b>Vazão:</b> até 100 L.h <sup>-1</sup>

(a) Valores referentes a uma unidade apenas (considerar os mesmos valores para as demais unidades)

Na base do módulo central de cada biorreator, foi acomodada uma placa de aço inox perfurada que tinha a função de promover uma melhor distribuição da corrente gasosa e sustentar o material de enchimento. Por fim, no módulo da extremidade superior de cada reator biológico foi conectado um tubo para a captação do gás tratado e uma válvula de retenção de fluxo para impedir a saída dos gases e permitir a entrada da fase líquida bombeada a partir do reservatório de fase líquida drenada.



**Figura 4.3** – Esquema das colunas de umidificação do gás residual sintético (a) e dos reatores biológicos utilizados na biofiltração ou biopercolação do gás residual sintético (b)

Nas saídas e ao longo dos perfis dos reatores biológicos (100mm, 500mm e 900mm de altura do material de enchimento), foram concebidos pontos para coleta de amostras e determinação das concentrações de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (vide item 4.7.3).

#### **4.4 Materiais de enchimento utilizados nos biorreatores**

##### **4.4.1 Seleção e características dos materiais de enchimento**

Na composição dos leitos filtrantes, buscou-se a seleção de materiais de enchimento que proporcionassem a disponibilidade natural de nutrientes e microrganismos metanotróficos, bem como proporcionassem propriedades físicas diferenciadas à camada filtrante de cada reator biológico (Ex.: porosidade total, área específica etc.). Assim, nas etapas um e dois da pesquisa os materiais de enchimento dos reatores biológicos foram compostos por misturas entre um único material orgânico (utilizado como fonte de nutriente e de microrganismos metanotróficos) e materiais inorgânicos ou sintéticos distintos. Nas etapas três e quatro da pesquisa, os reatores biológicos foram empacotados somente com as frações inorgânicas ou sintéticas, sendo necessária a adição de nutrientes via fase líquida dos reatores.

Na escolha da fração orgânica do leito filtrante, optou-se pelo uso de substrato proveniente da compostagem de resíduos orgânicos, por apresentar as seguintes características:

- (i) Existência de dados na literatura que demonstram elevadas taxas de oxidação do CH<sub>4</sub> no material (SLY *et al.*, 1993; STEIN e HETTIARATCHI, 2001; WILSHUSEN *et al.*, 2004; GEBERT *et al.*, 2011; PAWŁOWSKA *et al.*, 2011; VEILLETTE *et al.*, 2012);
- (ii) Possuir maiores concentrações de nitrogênio e outros nutrientes, que em geral eliminam a necessidade de fontes externas de fornecimento de nutrientes (NIKIEMA *et al.*, 2005);
- (iii) Apresentar uma menor relação C:N quando comparado a outros materiais (Ex.: turfas, substratos agrícolas etc.), o que proporciona uma menor atividade de microrganismos heterotróficos aeróbios, não específicos para o CH<sub>4</sub> (PAWŁOWSKA *et al.*, 2011). Segundo Resurreccion *et al.* (2007) *apud* Mostafid *et al.* (2012), materiais com elevadas concentrações de matéria orgânica podem comprometer a

permeabilidade dos gases no leito filtrante devido à degradação natural e compactação do material.

A origem do composto utilizado nesta pesquisa foi definida com base no estudo de Wilshusen *et al.* (2004), que demonstrou uma maior capacidade de remoção de CH<sub>4</sub> em um biofiltro preenchido com material oriundo da compostagem de folhagem, em comparação a outros biofiltros preenchidos com materiais provenientes da compostagem de resíduos sólidos urbanos e madeira, e com composto orgânico comercialmente fornecidos por empresas de jardinagem.

Dessa forma, na presente pesquisa a fração orgânica dos leitos filtrantes dos reatores biológicos foi constituída por substrato oriundo da compostagem de resíduos verdes, obtido no âmbito do Programa de Gestão de Resíduos da UFMG. O composto foi produzido a partir de uma mistura de folhas e grama recém cortada do Campus Pampulha (numa relação volumétrica entre 2:1 e 3:1), após 80 dias de bioestabilização e 30 dias de maturação em leiras.

O composto maturado foi peneirado para a obtenção de um material com tamanho de partículas homogêneo entre 2,0 e 6,3mm (Figura 4.4-a), de acordo com a faixa granulométrica normalmente reportada na literatura para o uso desse material na biofiltração/biopercolação de gases (PLESSIS *et al.*, 2003; WILSHUSEN *et al.*, 2004; NIKIEMA *et al.*, 2005; HUBER-HUMER *et al.*, 2009; MOSTAFID *et al.*, 2012).

Na primeira etapa da pesquisa, o composto peneirado foi misturado a diferentes materiais inorgânicos ou sintéticos numa proporção volumétrica de 60:40, de acordo com as razões de mistura comumente reportadas na literatura para o caso dos biofiltros (DESHUSSES *et al.*, 1995b; KENNES e VEIGA, 2001; METCALF e EDDY, 2004). Para se evitar excessivas perdas de carga pela compactação do leito filtrante dos reatores biológicos devido à aplicação dos vetores de transferência de massa, na segunda etapa da pesquisa a razão volumétrica da mistura composto orgânico e materiais inorgânicos/sintéticos foi modificada para 15:85. Já nas etapas três e quatro da pesquisa, os biorreatores foram preenchidos somente com os materiais inorgânicos ou sintéticos, visto que os nutrientes necessários ao processo foram adicionados diretamente à fase líquida dos reatores, não sendo mandatária a utilização de uma fração orgânica no leito filtrante. No item 4.6 são apresentados maiores detalhes a respeito das diferentes composições dos leitos filtrantes dos reatores em cada etapa da pesquisa. Os

aspectos gerais dos materiais de enchimento utilizados nesta pesquisa podem ser apreendidos nas fotografias da Figura 4.4. A Tabela 4.2 mostra as principais características dos materiais.



**Figura 4.4** – Fotografias dos materiais de enchimento utilizados nos reatores biológicos

(a) substrato da compostagem de folhagem e grama (peneirado); (b) anéis de polietileno preenchidos com espumas de poliuretano - Biobob®; (c) escória de alto-forno britada e peneirada; (d) vermiculita expandida.

Independentemente da razão de mistura, os seguintes materiais inorgânicos/sintéticos foram utilizados nos leitos filtrantes dos biorreatores nas diferentes etapas da pesquisa:

- 1) *Anéis de polietileno preenchidos com espumas de poliuretano - Biobob® (Figura 4.4-b):* o Biobob® foi produzido em escala reduzida pelo fornecedor a partir da demanda desta pesquisa, mantendo-se as devidas proporções em relação ao produto aplicado em escala real (normalmente, em reatores utilizados para o tratamento de efluentes líquidos). O material utilizado nesta pesquisa possuía 25mm de comprimento e 15mm de diâmetro e, segundo informações do fabricante do produto, apresentava uma área específica de  $270.000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ . O interesse pela utilização da espuma nesta pesquisa ocorreu pelo fato de diversos autores terem

reportado elevadas taxas de remoção de CH<sub>4</sub> proporcionadas pelo uso desse material em biofiltros e biopercoladores (RAMÍREZ *et al.*, 2009; ROCHA-RIOS *et al.*, 2009; ESTRADA *et al.*, 2014). Contudo, ressalta-se que na literatura não foram observados registros da utilização de espumas de poliuretano em conjunto com um material natural/orgânico (Ex.: solo, turfa, composto etc.), como proposto na presente pesquisa. Para evitar a colmatação do leito filtrante pela utilização do material orgânico misturado à espuma, nesta pesquisa optou-se pelo uso da espuma estruturada com material rígido (anéis de polietileno). Também não foram observados registros na literatura da utilização de espumas estruturadas como material de enchimento de biofiltros ou biopercoladores destinados ao tratamento de gases residuais.

- 2) *Escória de alto-forno (Figura 4.4-c)*: a escória de alto-forno foi adquirida no mercado local, britada e peneirada no Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG para a obtenção de um material com granulometria média entre 4,7mm e 9,5mm, conforme faixa comumente reportada na literatura para a utilização de rochas e materiais cerâmicos em leitos filtrantes de biofiltros e biopercoladores (CHO *et al.*, 2000; LEE *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2006; GIRARD *et al.*, 2011; RAMIREZ *et al.*, 2012a). O interesse pela utilização da escória de alto-forno nesta pesquisa surgiu a partir dos resultados promissores apresentados por Nikiema *et al.* (2009b) na biofiltração do CH<sub>4</sub> com a utilização de um material inorgânico não revelado. Ademais, a escória de alto-forno é um subproduto da indústria de ferro gusa, amplamente disponível no Estado de Minas Gerais.
- 3) *Vermiculita expandida (Figura 4.4-d)*: a vermiculita expandida também foi adquirida no mercado local com uma granulometria média de 4 a 6mm segundo informações do fabricante. A vermiculita é um argilo-mineral constituído por silicatos hidratados de alumínio que formam uma estrutura foliada ou lamelar. Quando submetida a um aquecimento súbito acima de 700 °C (processo de fabricação da vermiculita expandida), forma uma estrutura altamente porosa devido à evaporação abrupta da água estrutural e separação das lamelas, recebendo, por isso, diversas aplicações industriais e ambientais (MOURA e LAGO, 2009). A vermiculita já foi utilizada como meio suporte na biofiltração de vapores de

compostos aromáticos (OH e CHOI, 2000), porém na literatura não foram encontrados registros da utilização da sua forma expandida. O interesse pela utilização da vermiculita expandida nesta pesquisa se deve ao fato do material disponibilizar uma elevada área superficial para crescimento microbiano (nos espaços formados entre as foliações) e devido à sua elevada capacidade de absorção de água (em média 400% do seu peso).

**Tabela 4.2** – Principais características dos materiais de enchimento utilizados nos reatores biológicos

Material <sup>(a)</sup>	Dimensões (mm)	Teor de C:N (% ± DP) <sup>(b)</sup>	Densidade aparente (g.cm <sup>-3</sup> ± DP) <sup>(c)</sup>	Porosidade (- ± DP) <sup>(d)</sup>
Substrato oriundo da compostagem de folhagem e grama	Tamanho médio de partículas 2,0 a 6,3	C: 30,05 ± 0,67 N: 2,46 ± 0,20 C/N: 12,2	0,615 ± 0,020	0,45 ± 0,01
Espumas de poliuretano estruturadas em anéis de polietileno	25,0 x 15,0	-	0,073 ± 0,001	0,86 ± 0,02
Escória de alto-forno	Tamanho médio de partículas 4,7 a 9,5	-	1,173 ± 0,001	0,55 ± 0,01
Vermiculita expandida	Tamanho médio de partículas 4,0 a 6,0	-	0,344 ± 0,005	0,68 ± 0,01

**DP** – desvios padrão de medidas realizadas em triplicata

**(a)** Na primeira etapa da pesquisa, os leitos filtrantes dos biofiltros continham uma fração orgânica de 60% (composto) e uma fração inorgânica/sintética de 40% (espumas, escória ou vermiculita). Na segunda etapa da pesquisa, os leitos filtrantes dos biopercoladores continham uma fração orgânica de 15% (composto) e uma fração inorgânica/sintética de 85% (espuma ou vermiculita). Na terceira e na quarta etapa da pesquisa, os leitos filtrantes dos biopercoladores continham somente materiais inorgânicos/sintéticos (espuma ou vermiculita)

**(b)** Determinado em analisador CHNS, Departamento de Química - UFMG (Leco Instruments, modelo Truspec)

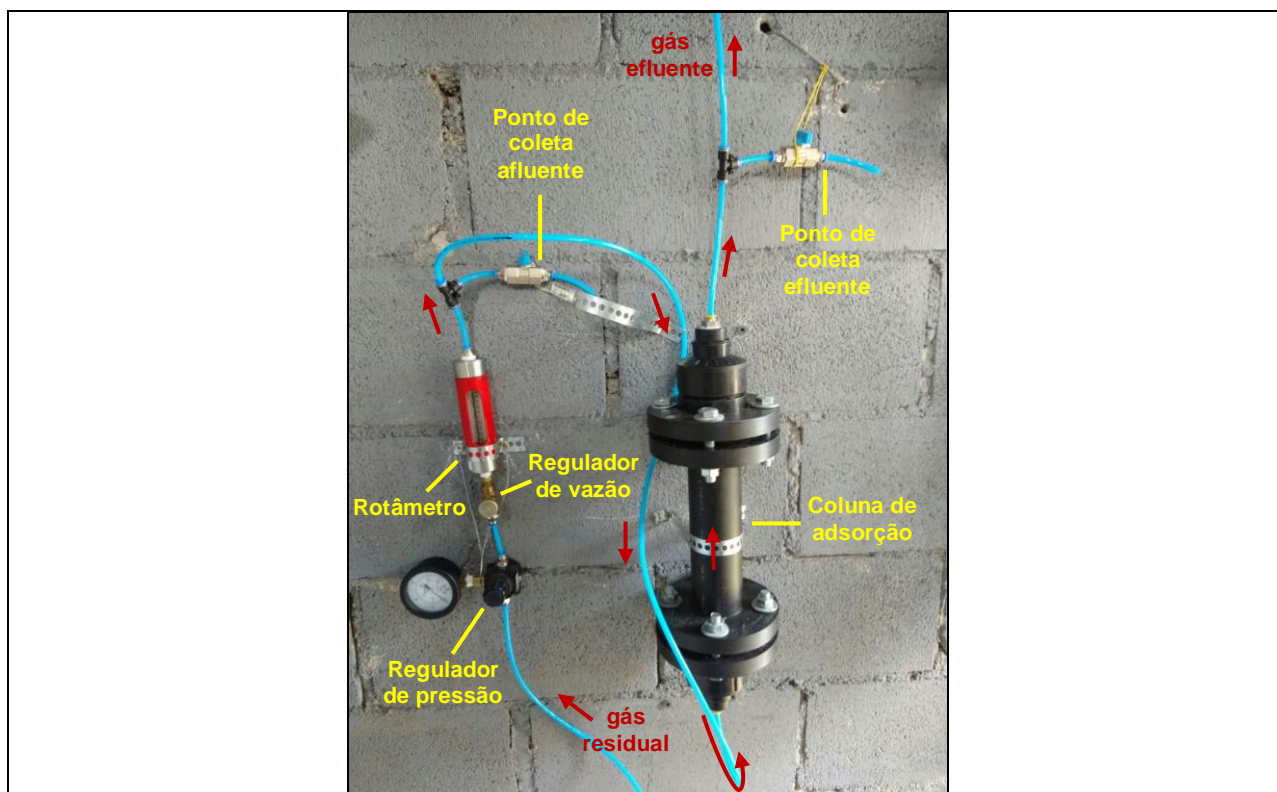
**(c)** Determinado preenchendo suavemente uma proveta graduada com uma massa seca e conhecida de material

**(d)** Determina pesando-se uma massa seca de material, encharcando-o e pesando-o novamente. O volume de água utilizada (volume dos poros) foi calculado pela massa específica da água à temperatura do teste realizado

#### 4.4.2 Testes de adsorção do metano nos materiais de enchimento

Os testes de adsorção foram realizados em uma coluna de polipropileno de 25 cm de altura e diâmetro interno igual a 5 cm, com ajuste de pressão e vazão de gás afluente (Figura 4.5). Foram realizados ensaios para cada um dos materiais de enchimento utilizados nos biofiltros/biopercoladores. Os materiais de enchimento foram previamente secos em estufa a

110 °C durante 24h. Para evitar perturbações no fluxo de gás durante a realização dos testes, as amostras coletadas para a determinação das concentrações de CH<sub>4</sub> afluyente foram tomadas antes e ao término dos ensaios, e a média dos valores foi considerada a concentração inicial (afluyente) de CH<sub>4</sub> dos testes de adsorção. Já as amostras do gás efluyente foram coletadas no seguinte intervalo de tempo, após o início dos testes de adsorção: 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min e 80 min. A Tabela 4.3 mostra os principais parâmetros de controle empregados nos testes de adsorção.



**Figura 4.5** – Fotografias do aparato utilizado nos testes de adsorção do metano nos materiais de enchimento

**Tabela 4.3** – Resumo dos parâmetros de controle empregados nos testes de adsorção do metano nos materiais de enchimento

Teste	Material de enchimento	Massa de material (g)	Concentração de CH <sub>4</sub> afluyente (% <sub>v/v</sub> ± DP)	Vazão afluyente (NL·h <sup>-1</sup> )	Pressão (kPa / mm c.a.)	Temperatura (°C)
I	Biobob®	137,1	0410 ± 0,023	30	102,1 / 10.411	25,7 a 27,9
II	Escória de alto-forno	586,3	0,322 ± 0,003	30	102,1 / 10.411	27,9 a 28,4
III	Vermiculita expandida	144,6	0,438 ± 0,025	30	102,1 / 10.411	24,6 a 29,3

DP = desvio padrão

#### 4.5 Enriquecimento de bactérias metanotróficas e inoculação dos biorreatores

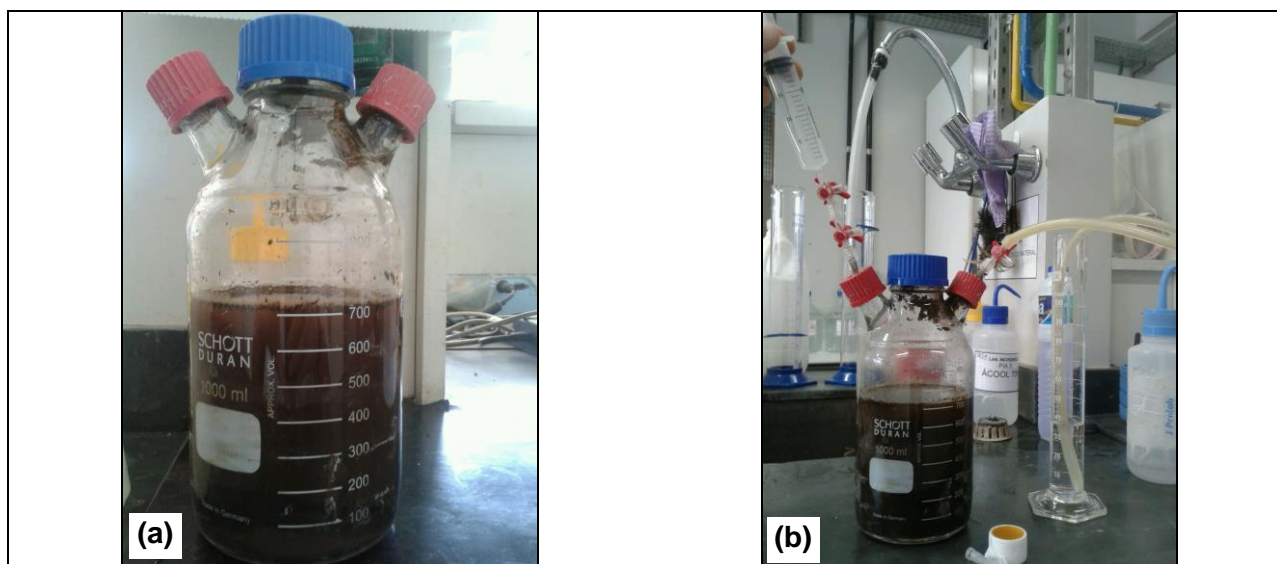
Para a inoculação dos reatores na primeira etapa da pesquisa, foram utilizadas duas fontes de bactérias metanotróficas, misturadas numa proporção de 1:1 em termos de massa de sólidos totais voláteis (STV), conforme prática adotada em outros estudos (ESTRADA *et al.*, 2014; CANTERA *et al.*, 2016):

- *Lodos ativados*: uma amostra de aproximadamente 2 L foi coletada na linha de retorno de lodo do tanque de aeração da ETE Arrudas, em Belo Horizonte – MG. A amostra continha um concentração de sólidos totais (ST) igual a 6.568 mgST.L<sup>-1</sup> e uma relação STV/ST = 0,77. A amostra foi centrifugada a 4.000 rpm por 20 minutos. O sobrenadante resultante da centrifugação foi descartado. O material sólido restante (5,7 mgSTV.g<sup>-1</sup>) foi utilizado para a preparação dos inóculos.

- *Material resultante da compostagem de folhas e grama recém cortada*: uma amostra de aproximadamente 0,5 kg foi obtida junto à unidade de compostagem de resíduos verdes localizada no Campus Pampulha da UFMG. O composto foi previamente peneirado para a obtenção de um material fino com tamanho médio de partículas menor que 2,0 mm. O sólido resultante do peneiramento (11,5 mgSTV.g<sup>-1</sup>) foi utilizado para a preparação dos inóculos.

Os inóculos foram preparados a partir da mistura de 1,0 gSTV dos materiais (na proporção mencionada) com 600 mL do meio nutriente apresentado na Tabela 2.4 no item 2.3.4.3 do capítulo de revisão da literatura. Ao todo foram preparadas três misturas que em seguida

foram introduzidas em frascos Duran de 1,0 L, os quais foram lacrados com septos de PTFE/silicone (Figura 4.6-a). O enriquecimento das bactérias metanotróficas foi realizado por dois meses mantendo os frascos em incubadora *shaker* a 25°C e 150 rpm com uma atmosfera de CH<sub>4</sub> de aprox. 10 %<sub>v/v</sub> (pressão de aprox. 102 kPa ou 10.400 mm c.a.), garantida pela injeção de certas quantidades de CH<sub>4</sub> (99%) aos frascos contendo ar atmosférico (Figura 4.6-b). Antes de cada adição de CH<sub>4</sub>, ar atmosférico era borbuhlado nos frascos de enriquecimento durante 30 minutos com auxílio de uma bomba a vácuo ligada a uma pedra porosa, objetivando a manutenção de condições aeróbias no meio de cultura. A atmosfera dos frascos era trocada três vezes por semana. O meio nutriente era substituído uma vez por semana (apenas 1/3 do volume total de cada frasco – 200 mL). O tempo de enriquecimento dos inóculos foi determinado com base em testes de atividade metanotrófica (item 4.7.1), que demonstraram uma biomassa ativa para a inoculação biofiltros em dois meses incubação.



**Figura 4.6** – Fotografias do procedimento de enriquecimento de bactérias metanotróficas para inoculação dos reatores

(a) Detalhe do frasco selado contendo as culturas enriquecidas de metanotróficas (inóculos + meio nutriente) e atmosfera de CH<sub>4</sub> a 10 %<sub>v/v</sub>; (b) injeção de CH<sub>4</sub> puro na atmosfera dos frascos e alívio de pressão com selo hídrico.

Após o período de enriquecimento das bactérias metanotróficas, as culturas contidas em cada frasco (aprox. 600 mL) foi adicionado ao leito filtrante de cada biofiltro utilizando-se do sistema de admissão de fase líquida dos reatores. Para esse procedimento foi utilizada uma TAS de fase líquida de aproximadamente 0,005 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> (cerca de 15 h). Antes da inoculação dos biofiltros, foram tomadas amostras das culturas enriquecidas para a

determinação da atividade metanotrófica (vide item 4.7.1) e para a identificação/determinação da comunidade e diversidade microbiana pela técnica de PCR-DGGE (vide item 4.7.4).

Como na terceira etapa da pesquisa os leitos filtrantes dos biorreatores foram completamente substituídos por novos materiais constituídos unicamente por frações inorgânicas/sintéticas, foi necessária a realização de novo procedimento para a inoculação dos reatores. Nesse caso, utilizou-se a fração aquosa do líquido drenado do biopercolador preenchido com composto e espuma, operado na segunda etapa da pesquisa. Aproximadamente 500 mL da fase aquosa mencionada foi adicionada ao leito filtrante de cada biopercolador utilizando-se do sistema de admissão de fase líquida dos reatores. Para esse procedimento também foi utilizada uma TAS de fase líquida de aproximadamente  $0,005 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  (cerca de 12 h).

## 4.6 Etapas da pesquisa e condições operacionais dos biorreatores

### 4.6.1 Condições gerais

Nas diversas etapas da pesquisa, os reatores biológicos foram submetidos a condições operacionais variadas, sendo a vazão de gás residual sintético e a concentração de  $\text{CH}_4$  afluente os principais parâmetros de controle, os quais determinaram as variações nas TAS do gás residual, nos TDLV e, em última análise, nas cargas volumétricas aplicadas. A Tabela 4.4 a seguir apresenta as condições operacionais nominais, que foram parcialmente ou completamente avaliadas em determinadas etapas da pesquisa, conforme discutido a seguir. Obviamente, devido às variações inerentes ao controle operacional do sistema, as condições operacionais reais sofreram pequenos desvios dos valores nominais, mas ainda dentro de uma faixa que permitiu a análise completa dos dados obtidos.

**Tabela 4.4** – Condições operacionais nominais definidas para a operação dos biorreatores

Parâmetro operacional	Condições operacionais impostas				
Vazão afluente ( $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ )	11	16	24	64	
Taxa de aplicação superficial – TAS ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	1,4	2,0	3,1	8,2	
Tempo de detenção em leito vazio (min)	42,8	29,5	19,6	7,4	
Carga volumétrica ( $\text{gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Conc. de $\text{CH}_4$ afl. = 0,35 % <sub>v/v</sub>	3,3	4,7	7,1	19,0
	Conc. de $\text{CH}_4$ afl. = 1,10 % <sub>v/v</sub>	10,3	14,9	22,4	59,7
	Conc. de $\text{CH}_4$ afl. = 2,00 % <sub>v/v</sub>	18,6	27,1	40,7	108,5
	Conc. de $\text{CH}_4$ afl. = 2,80 % <sub>v/v</sub>	26,1	38,0	56,9	151,8

As concentrações de CH<sub>4</sub> afluyente foram definidas em função das concentrações típicas do gás em emissões fugitivas de reatores UASB utilizados para o tratamento de esgoto sanitário, determinadas em pesquisas prévias desenvolvidas na UFMG (Tabela 2.1). Já as TAS foram definidas em função do estudo desenvolvido por Melse e van der Werf (2005), em que utilizado um biofiltro preenchido com materiais semelhantes aos usados nesta pesquisa (40% de composto de folhagem e 60% de perlita expandida), aplicaram TAS variáveis de 0,75 a 8,50 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.

A Tabela 4.5 mostra em detalhes as condições operacionais e as principais características dos reatores biológicos em cada uma das quatro etapas da pesquisa. Na Tabela 4.5 também são apresentadas as abreviaturas dos reatores que são adotadas no texto a partir deste momento.

#### **4.6.2 Operação dos biofiltros preenchidos com diferentes materiais de enchimento**

A primeira etapa da pesquisa objetivou avaliar o desempenho da biofiltração do CH<sub>4</sub> mediante o uso de distintos materiais inorgânicos/sintéticos na composição do leito filtrante (com diferentes porosidades, capacidades de retenção de água, área de adesão de biomassa etc.). Nessa etapa, buscou-se a concepção de biorreatores simplificados, em que a fonte de nutrientes fosse o próprio leito filtrante e, por esse motivo, foi utilizada uma elevada fração orgânica de material de enchimento (substrato da compostagem de resíduos verdes). Portanto, nessa etapa da pesquisa não foi utilizada fonte externa de nutrientes. Aliás, devido à elevada umidade do composto orgânico (58,7 ± 0,6 %<sub>p/p</sub>) e considerando a faixa ótima de umidade para a biofiltração do CH<sub>4</sub> (Tabela 2.5), optou-se por não realizar a umidificação direta do leito filtrante, mas somente a pré-umidificação do gás residual afluyente.

Para a partida dos biofiltros, foram aplicadas concentrações progressivas de CH<sub>4</sub> a um baixo fluxo de entrada, permitindo a adaptação e enriquecimento das bactérias metanotróficas presentes no inóculo e na fração orgânica do material de enchimento. A partida dos biofiltros durou 95 dias e foi determinada a partir da observação dos desempenhos dos reatores (variabilidade das concentrações de CH<sub>4</sub> afluyente/efluente e eficiências de remoção de CH<sub>4</sub>) e das relações de conversão molar ou mássica do CH<sub>4</sub> em CO<sub>2</sub>, que teoricamente são 1:1 mol.mol<sup>-1</sup> e 2,75 g.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a mineralização estável e completa do CH<sub>4</sub> com baixa produção de biomassa (típica de um sistema no estado estacionário), as relações reais de conversão do CH<sub>4</sub> em CO<sub>2</sub> devem se aproximar das relações teóricas.

**Tabela 4.5** – Condições operacionais e características dos reatores biológicos para cada etapa da pesquisa

Etapa da pesquisa	Objetivo da etapa	Abreviatura do biorreator	Material de enchimento	Fase líquida	Partida do reator	Condições operacionais		
I (283d)	Avaliar o desempenho de biofiltros preenchidos com diferentes materiais de enchimento	1. BF-espuma	1. Composto (60%) + espuma (40%)	Não foi aplicada. A umidade do leito filtrante foi mantida entre 50 e 60 % <sub>v/v</sub> pela pré-umidificação do gás residual	Foram aplicadas conc. progressivas de CH <sub>4</sub> (0,20 a 2,20 % <sub>v/v</sub> ) em um TDLV = 43min até o alcance de um estado estacionário	Conc. de CH <sub>4</sub> :	TDLV:	
		2. BF-escória	2. Composto (60%) + escória (40%)				0,35 % <sub>v/v</sub>	7,4 min
		3. BF-vermiculita	3. Composto (60%) + vermiculita (40%)				1,10 % <sub>v/v</sub>	19,6 min
						2,00 % <sub>v/v</sub>	29,5 min	
						2,80 % <sub>v/v</sub>	42,8 min	
II (89d)	Avaliar o efeito da aplicação de vetores de transferência de massa em biopercoladores operados sem a adição de meio nutriente	1. BP-sil-espuma85	1. Composto (15%) + espuma (85%)	1. 200 mL de óleo de silicone (50%) + água (50%) adicionado nove vezes ao dia (TAS = 0,01 m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Foram aplicadas conc. de CH <sub>4</sub> de 0,40% <sub>v/v</sub> e 3,30% <sub>v/v</sub> em um TDLV = 30 min até o alcance de um estado pseudo-estacionário	Conc. de CH <sub>4</sub> :	TDLV:	
		2. BP-soja-vermiculita85	2. Composto (15%) + vermiculita (85%)	2. 200 mL de óleo de soja (50%) + água (50%) adicionado nove vezes ao dia (TAS = 0,01 m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )			0,40 % <sub>v/v</sub>	29,5 min
						1,20 % <sub>v/v</sub>		
						3,30 % <sub>v/v</sub>		
III (73d)	Avaliar o desempenho de biopercoladores preenchidos com diferentes materiais de enchimento	1. BP-espuma	1. Espuma (100%)	1. Meio nutriente adicionado constantemente (TAS = 2,5 m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Foram aplicadas conc. constantes de CH <sub>4</sub> (1,10% <sub>v/v</sub> ) em um TDLV = 30 min até o alcance de um estado estacionário	Conc. de CH <sub>4</sub> :	TDLV:	
		2. BP-vermiculita	2. Vermiculita (100%)	2. 200 mL de meio nutriente adicionado quatro vezes ao dia (TAS = 0,004 m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )			0,40 % <sub>v/v</sub>	29,5 min
						1,00 % <sub>v/v</sub>		
						2,00 % <sub>v/v</sub>		
						2,95 % <sub>v/v</sub>		
IV (44d)	Avaliar o efeito da aplicação de vetores de transferência de massa em biopercoladores operados com a adição de meio nutriente	1. BP-sil-espuma100	1. Espuma (100%)	1. Óleo de silicone (5%) + meio nutriente (95%) adicionado constantemente (TAS = 2,5 m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Não houve período de partida. Os reatores foram operados em sequência à etapa III da pesquisa	Conc. de CH <sub>4</sub> :	TDLV:	
		2. BP-sil-vermiculita100	2. Vermiculita (100%)	2. 200 mL de óleo de silicone (5%) + meio nutriente (95%) adicionado quatro vezes ao dia (TAS = 0,004 m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )			0,40 % <sub>v/v</sub>	29,5 min
						1,35 % <sub>v/v</sub>		
						1,90 % <sub>v/v</sub>		

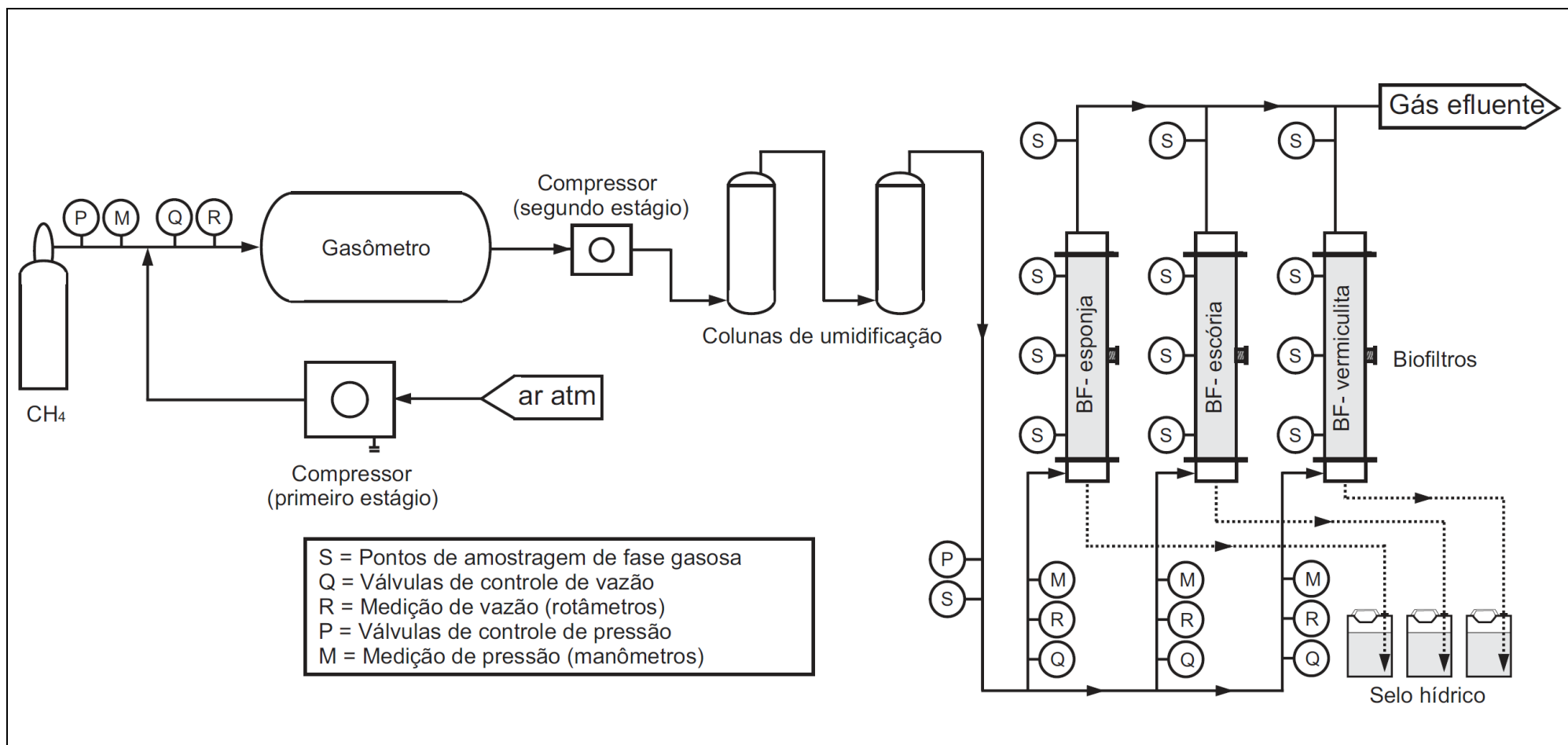
Após o período de partida, os biofiltros foram operados no estado estacionário por 188 dias (perfazendo 283 dias de operação). Nesse período, os biofiltros foram submetidos a todas as condições operacionais nominais apresentadas na Tabela 4.4, objetivando uma avaliação completa das performances dos materiais de enchimento por meio da coleta de amostras nas entradas e saídas e determinação dos teores de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (vide item 4.7.3). Além disso, nesse período foram analisados os perfis de concentração de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> nos biofiltros, por meio da coleta de amostras ao longo das alturas dos leitos filtrantes. Essa análise foi feita quando os biofiltros foram submetidos a concentrações de CH<sub>4</sub> afluyente equivalente a 0,35 %<sub>v/v</sub> e fluxo de gás igual a 11 L·h<sup>-1</sup>. Ao final de todo o período operacional dos biofiltros, foram tomadas amostras de aproximadamente 400 mL dos leitos filtrantes (5% do volume útil) para a realização de ensaios de atividade metanotrófica (vide item 4.7.1) e identificação/determinação da comunidade e diversidade microbiana (vide item 4.7.4).

#### **4.6.3 Seleção dos vetores de transferência de massa**

Para a seleção dos vetores de transferência de massa, foram avaliadas misturas de óleo de silicone (dimetil polissiloxano), óleo de soja, Tween 20 (monolaurato de polietilenoglicol sorbitano, um surfactante não iônico etoxilado) e propilenoglicol. Num primeiro momento, foi avaliada a solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas e, em seguida, as misturas que proporcionaram maior solubilidade foram submetidas a ensaios de atividade metanotrófica, a fim de se verificar possíveis efeitos tóxicos das substâncias sobre as bactérias metanotróficas.

A opção pelo uso do óleo de silicone e do surfactante não iônico Tween 20 foi feita com base em estudos anteriores que indicaram aumento da carga de CH<sub>4</sub> removida em biofiltros e biopercoladores quando essas substâncias foram adicionadas à fase líquida dos reatores (ROCHA-RIOS *et al.*, 2009; GARCÍA-AGUILAR *et al.*, 2011; RAMIREZ *et al.*, 2012b; RAMIREZ *et al.*, 2012a; KENNELLY, 2013).

Já a opção pelo uso do óleo de soja veio como uma alternativa à utilização do óleo de silicone, tendo em vista os elevados custos envolvidos na aquisição do óleo de silicone. Ademais, Ramirez *et al.* (2012b) adicionaram pequenas quantidades de uma emulsão metanol-óleo de soja-surfactante à fase líquida de biofiltros utilizados para o tratamento de CH<sub>4</sub> e obtiveram um aumento de 5% no desempenho da biofiltração.



**Figura 4.7** – Fluxograma do aparato experimental na primeira etapa da pesquisa

Por fim, a seleção do propilenoglicol foi feita com base nas elevadas solubilidades do CH<sub>4</sub> em poli(etileno glicóis) e poli(propileno glicóis) reportadas nos estudos de solubilidade de gases desenvolvidos por King (1991) e King (2001) (12 vezes maior que a solubilidade do CH<sub>4</sub> em água no caso dos poli(propileno glicóis)). Ainda, segundo King (2001), o peso molecular dos polióis poliéteres não influenciou significativamente na solubilidade do CH<sub>4</sub> e, portanto, o propilenoglicol se mostrou como um bom candidato para ser utilizado como vetor de transferência de massa na biofiltração do CH<sub>4</sub>. Ademais, o propilenoglicol é uma substância higroscópica que poderia contribuir com a manutenção da umidade do leito filtrante.

Para avaliação da solubilidade do CH<sub>4</sub> nas diversas misturas, foram elaboradas matrizes de planejamento fatorial dos experimentos, conforme mostra a Tabela 4.6 a seguir. As matrizes foram construídas considerando dois ou três fatores (porcentagem volumétrica dos vetores de transferência de massa), dois níveis (alta e baixa) e um ponto central. Os ensaios foram realizados em quadruplicata. A constante de Henry (g.m<sup>-3</sup>.atm<sup>-1</sup>) foi a variável resposta dos experimentos. As matrizes do planejamento fatorial, as análises dos resultados e a elaboração dos modelos de resposta foram feitos com o auxílio do software Minitab<sup>®</sup> 15.

**Tabela 4.6** – Resumo do planejamento fatorial dos testes de solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas candidatas a vetores de transferência de massa

Grupos de ensaios	Fatores (porcentagens volumétricas)	Níveis		Número de Experimentos <sup>(a)</sup>
		Alto	Baixo	
I	Óleo de silicone (% <sub>v/v</sub> )	20	5	20
	surfactante Tween 20 (% <sub>v/v</sub> )	0,5	0,1	
	Propilenoglicol (% <sub>v/v</sub> )	60	40	
II	Óleo de soja (% <sub>v/v</sub> )	20	5	20
	Tween 20 (% <sub>v/v</sub> )	0,5	0,1	
	Propilenoglicol (% <sub>v/v</sub> )	60	40	
III	Óleo de silicone (% <sub>v/v</sub> )	50	0	16
	Propilenoglicol (% <sub>v/v</sub> )	50	0	
IV	Óleo de soja (% <sub>v/v</sub> )	50	0	16
	Propilenoglicol (% <sub>v/v</sub> )	50	0	

(a) Os experimentos foram realizados em quadruplicata, considerando duas concentrações iniciais de CH<sub>4</sub> na fase gasosa (aprox. 1,6 %v/v e 3,2 %v/v)

Nos dois primeiros grupos de ensaios, buscou-se fazer uma varredura das faixas de concentração reportadas nos estudos anteriores. Já no terceiro grupo de ensaios, buscou-se

ampliar a faixa de análise para as duas substâncias que demonstraram maior solubilidade do CH<sub>4</sub>, que foram o óleo de silicone e o óleo de soja.

Os ensaios de solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas foram realizados segundo uma adaptação da metodologia proposta por García-Aguilar *et al.* (2011):

- 1) Primeiramente foram preparadas misturas de água destilada + vetores de transferência de massa (50 mL), de acordo com as matrizes do planejamento fatorial dos experimentos. Para cada grupo de ensaios, também foram preparadas duplicatas de testes branco, em que se avaliou a solubilidade do CH<sub>4</sub> em 50 mL de água destilada.
- 2) Em seguida, determinou-se o volume preciso de uma certa quantidade de frascos de antibiótico de 120 mL. Para isso, em balança analítica de precisão, foi feita a pesagem de cada frasco vazio e em seguida completamente cheio com água destilada. A temperatura da água foi aferida e, utilizando a da densidade da água à temperatura correspondente e o valor da massa de água aferida, foi possível a obtenção do volume ocupado pela água (equivalente ao volume do frasco). Cada frasco foi identificado com o volume determinado no procedimento acima.
- 3) Por fim, as misturas preparadas foram adicionadas aos frascos, que então foram selados com septos de PTFE/silicone e lacres de alumínio. Com o auxílio de seringas, foram adicionados certos volumes de CH<sub>4</sub> (99 %<sub>v/v</sub>) às atmosferas dos frascos para a obtenção de concentrações iniciais de CH<sub>4</sub> próximas a 3,2 %<sub>v/v</sub> e 1,6 %<sub>v/v</sub>. Para cada concentração inicial de CH<sub>4</sub> foi feita uma duplicata de testes, perfazendo uma análise global em quadruplicata. Todo o procedimento foi realizado a 20 °C e, no momento da injeção do CH<sub>4</sub> no *headspace* dos frascos, as pressões internas dos frascos foram ajustadas para 101,8 kPa ou aprox. 10.400 mm c.a. por meio de um selo hídrico (proveta com água) conectado aos septos dos frascos através de uma mangueira de silicone com uma ponta de agulha.
- 4) Dois minutos após a injeção do CH<sub>4</sub> em cada frasco, coletou-se uma amostra de 250 µL do *headspace* com uma seringa do tipo *gas tight*, sendo essa amostra injetada em um cromatógrafo gasoso para a determinação da contração inicial de CH<sub>4</sub> ( $C^{gás}_i$ ). A análise cromatográfica seguiu o protocolo descrito no item 4.11.

- 5) Após a coleta das amostras iniciais, os frascos foram mantidos em agitação em incubadora a 20 °C durante 24 h, quando ao final foram coletadas amostras das atmosferas dos frascos para a determinação das concentrações finais de equilíbrio ( $C_{eq}^{gás}$ ). O período de equilíbrio de 24 h foi padronizado a partir de um teste em que a cada 2 h foram tomadas amostras do *headspace* de um frasco para a análise cromatográfica, sendo o procedimento repetido até que a concentração de CH<sub>4</sub> na fase gasosa fosse constante.
- 6) A concentração de CH<sub>4</sub> no líquido na condição de equilíbrio (ou solubilidade do CH<sub>4</sub> na mistura) e a constante de Henry foram determinadas a partir das Equações 4.1 e 4.2:

$$C_{eq}^{líquido} = \left( C_i^{gás} - C_{eq}^{gás} \right) \frac{V^{gas}}{V^{líquido}} \quad (4.1)$$

Em que:

$C_{eq}^{líquido}$  = concentração de CH<sub>4</sub> na fase líquida na condição de equilíbrio (solubilidade do CH<sub>4</sub>) [g.m<sup>-3</sup>]

$C_i^{gás}$  = concentração de CH<sub>4</sub> na fase gasosa na condição inicial (medida 2 min. após a injeção do CH<sub>4</sub> na atmosfera dos frascos) [g.m<sup>-3</sup>]

$C_{eq}^{gás}$  = concentração de CH<sub>4</sub> na fase gasosa na condição de equilíbrio [g.m<sup>-3</sup>]

$V^{gas}$  = volume da atmosfera gasosa do frasco (*head space*). Igual ao volume do frasco aferido pelo método gravimétrico subtraído de 5 x 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup> [m<sup>3</sup>]

$V^{líquido}$  = volume de líquido no frasco. Igual a 5 x 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup> [m<sup>3</sup>]

$$H_i = \frac{X_i}{p_i} \quad (4.2)$$

Em que:

$X_i$  = Concentração de CH<sub>4</sub> dissolvido no equilíbrio [g.m<sup>-3</sup>]

$p_i$  = pressão parcial do CH<sub>4</sub> na fase gasosa no equilíbrio [atm]

$H_i$  = Constante de Henry [g.m<sup>-3</sup>.atm<sup>-1</sup>]

De posse dos resultados dos testes de solubilidade, as substâncias que apresentaram maior potencial para uso como vetor de transferência de massa na biopercolação do CH<sub>4</sub> foram submetidas a ensaios de atividade metanotrófica (óleos de silicone e soja). Nesses ensaios, culturas de bactérias metanotróficas previamente enriquecidas de acordo com o protocolo descrito no item 4.5 foram misturadas aos vetores de transferência de massa em proporções variadas (12,5 %<sub>v/v</sub>, 25,0 %<sub>v/v</sub>, 37,5 %<sub>v/v</sub> e 50,0 %<sub>v/v</sub>). Os teores de sólidos totais voláteis (STV) das culturas enriquecidas foram previamente determinados (APHA, 2012).

Na preparação dos testes, adicionou-se 50 mL de cada mistura vetor + cultura enriquecida a frascos de antibiótico de 120 mL, que em seguida foram selados com septos de PTFE/silicone e lacres de alumínio. Paralelamente, para cada mistura vetor + cultura enriquecida, foi preparada uma mistura “teste branco”, em que o vetor de transferência de massa foi substituído pelo meio nutriente de Girard *et al.* (2011) (Tabela 2.4). Todas as misturas (cultura + vetor, e cultura + meio nutriente) foram preparadas em triplicata.

Com o auxílio de seringas, foram adicionados certos volumes de CH<sub>4</sub> (99 %<sub>v/v</sub>) ao *headspace* dos frascos para a obtenção de concentrações iniciais de CH<sub>4</sub> próximas a 3,2 %<sub>v/v</sub>. Todo o procedimento foi realizado a 20 °C e, no momento da injeção do CH<sub>4</sub> nas atmosferas dos frascos, as pressões internas dos frascos foram ajustadas para 101,8 kPa ou aprox. 10.400 mm c.a.

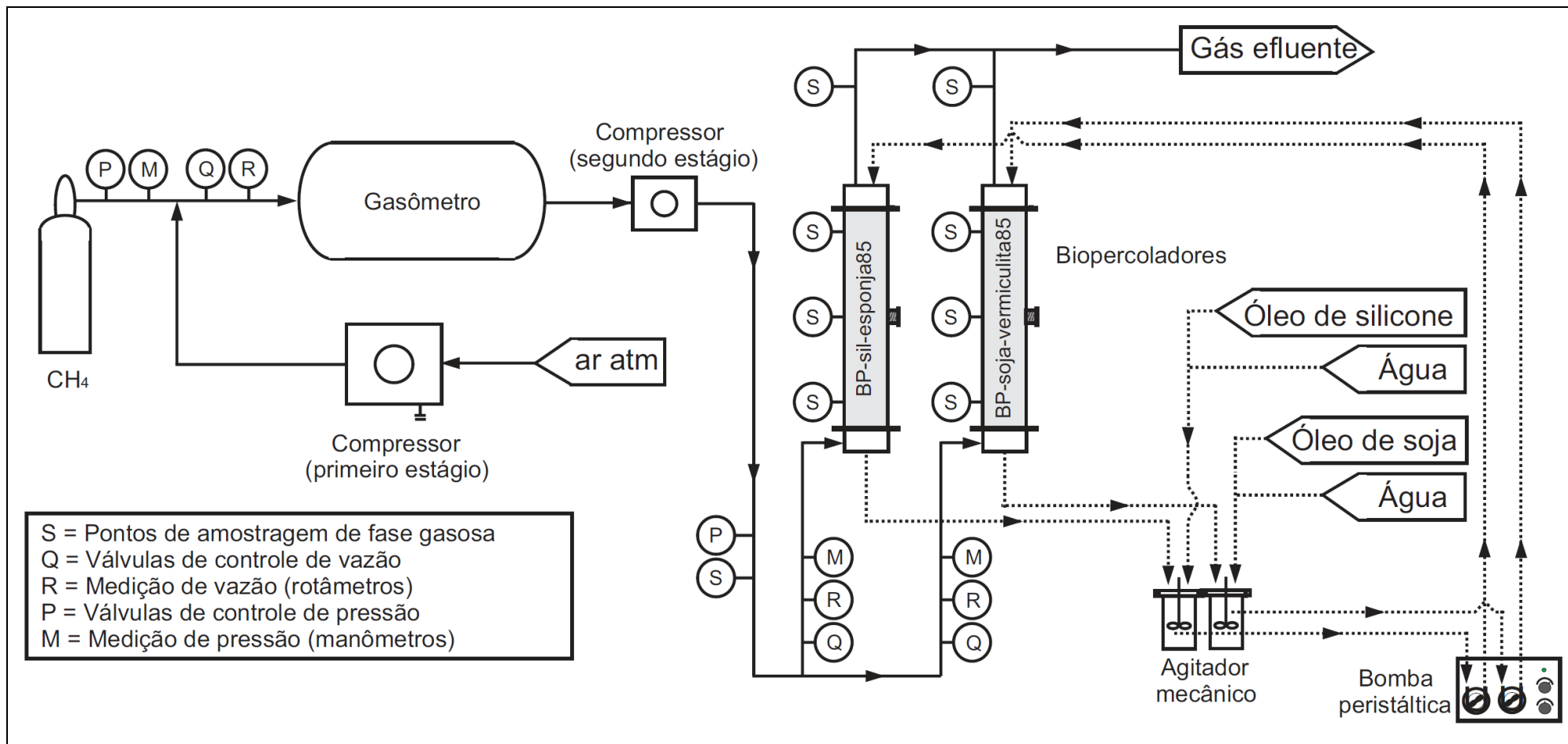
Após a injeção do CH<sub>4</sub>, os frascos foram mantidos por 12 h em incubadora a 20 °C sob agitação, a fim de permitir a adaptação da biomassa e o equilíbrio do CH<sub>4</sub> na interface gás-líquido. Passado esse período, com auxílio de uma bomba a vácuo e do selo hídrico, introduziu-se ar atmosférico no interior dos frascos para garantir uma condição aeróbia nos testes em sequência. Para iniciar os testes, o procedimento de injeção de CH<sub>4</sub> no *headspace* dos frascos foi repetido, garantido uma concentração inicial de CH<sub>4</sub> equivalente a 3,2 %<sub>v/v</sub>.

Durante os testes, a atividade metanotrófica foi acompanhada pela depleção do CH<sub>4</sub> contido no *headspace* dos frascos, medida a partir de amostras de 250 µL tomadas com seringa *gas tight* e injetadas em um cromatógrafo gasoso, conforme procedimento descrito no item 4.7.3. A concentração inicial de CH<sub>4</sub> foi medida 2 min após a injeção do CH<sub>4</sub> na atmosfera dos frascos e as demais medições foram realizadas em intervalos de 25 min. Cada teste foi realizado em um período total de aproximadamente 3,5 h.

Ao final dos testes, para a comparação estatística da atividade metanotrófica das diferentes misturas, utilizou-se a taxa máxima de consumo de CH<sub>4</sub> obtida em cada ensaio (expressa em termos de STV), conforme metodologia adaptada de Chan e Parkin (2001). Para a comparação dos resultados foi aplicado o teste de análise de variância – ANOVA seguido do teste Turkey de comparações múltiplas a um nível de significância de 95% ( $\alpha = 0,05$ ). Essa análise foi feita utilizando o *software* Statistica® 10.0. Por sua vez, a estimativa da taxa máxima de consumo de CH<sub>4</sub> em cada ensaio foi realizada aplicando-se uma regressão não-linear de função quadrática sobre os dados da concentração estimada de CH<sub>4</sub> dissolvido na fase líquida vs. tempo de ensaio, obtendo-se o maior valor da primeira derivada da função da regressão. Esse procedimento foi realizado utilizando-se o *software* Origin® 6.0. Para a estimativa das concentrações de CH<sub>4</sub> dissolvido nas misturas vetor + cultura enriquecida, foram utilizados os valores da constante de Henry obtidos nos modelos de resposta dos ensaios de solubilidade do CH<sub>4</sub>. Para a estimativa da concentração de CH<sub>4</sub> dissolvido nas misturas meio nutriente + cultura enriquecida, utilizou-se a constante de Henry para o CH<sub>4</sub> (pressão parcial = 101,3 kPa) em água a 20 °C, que é 23,6 g·m<sup>-3</sup>·atm<sup>-1</sup> (PERRY e GREEN, 2007).

#### **4.6.4 Aplicação dos vetores de transferência de massa nos biopercoladores preenchidos com misturas materiais orgânicos e não orgânicos**

Na segunda etapa da pesquisa, o objetivo foi avaliar o efeito da aplicação dos vetores de transferência de massa sobre o desempenho dos reatores na remoção do CH<sub>4</sub>. A seleção e a formulação dos vetores de transferência de massa adicionados aos biorreatores foram realizadas em laboratório, conforme procedimento detalhado no item 4.6.3 anterior. Apesar da operação dos reatores como biopercoladores (com circulação de fase líquida), buscou-se uma concepção mais simplificada para o tratamento do CH<sub>4</sub>, sem a adição de nutrientes à fase líquida dos reatores (contendo os vetores de transferência de massa). Portanto, nessa etapa da pesquisa a fonte de nutrientes ainda era a fração orgânica dos leitos filtrantes (vide Figura 4.8). Todavia, para se evitar excessivas perdas de carga na corrente gasosa, optou-se pela diminuição da proporção da fração orgânica no leito filtrante. Para a definição da proporção adequada, bem como da TAS da fase líquida que não proporcionassem a compactação do leito filtrante, foram realizados diversos testes de perda de carga ao longo do período de partida dos biopercoladores, obtendo-se empiricamente as condições informadas na Tabela 4.5 (para a metodologia de avaliação da perda de carga, reportar ao item 4.7.2).



**Figura 4.8** – Fluxograma do aparato experimental na segunda etapa da pesquisa

Com base nos resultados obtidos na primeira etapa da pesquisa e nos ensaios laboratoriais com os vetores de transferência de massa, na segunda etapa da pesquisa optou-se pela avaliação do desempenho da vermiculita expandida (melhor material de enchimento na primeira etapa) diante da aplicação do óleo de silicone e do óleo de soja (dois melhores vetores de transferência de massa investigados), bem como pela avaliação do Biobob<sup>®</sup> (material mais poroso, propício à aplicação em biopercoladores) frente à aplicação do óleo de silicone (melhor vetor de transferência de massa investigado). Porém, para o biopercolador preenchido com vermiculita expandida e alimentado com óleo de silicone, não foi possível a obtenção de uma adequada relação composto/vermiculita e de uma TAS de fase líquida que impedisse perdas de cargas excessivas pela compactação do leito filtrante. Isso acabou levando a uma falha completa do tratamento e à desativação desse sistema. Dessa forma, a pesquisa prosseguiu somente com a avaliação do desempenho dos demais biopercoladores.

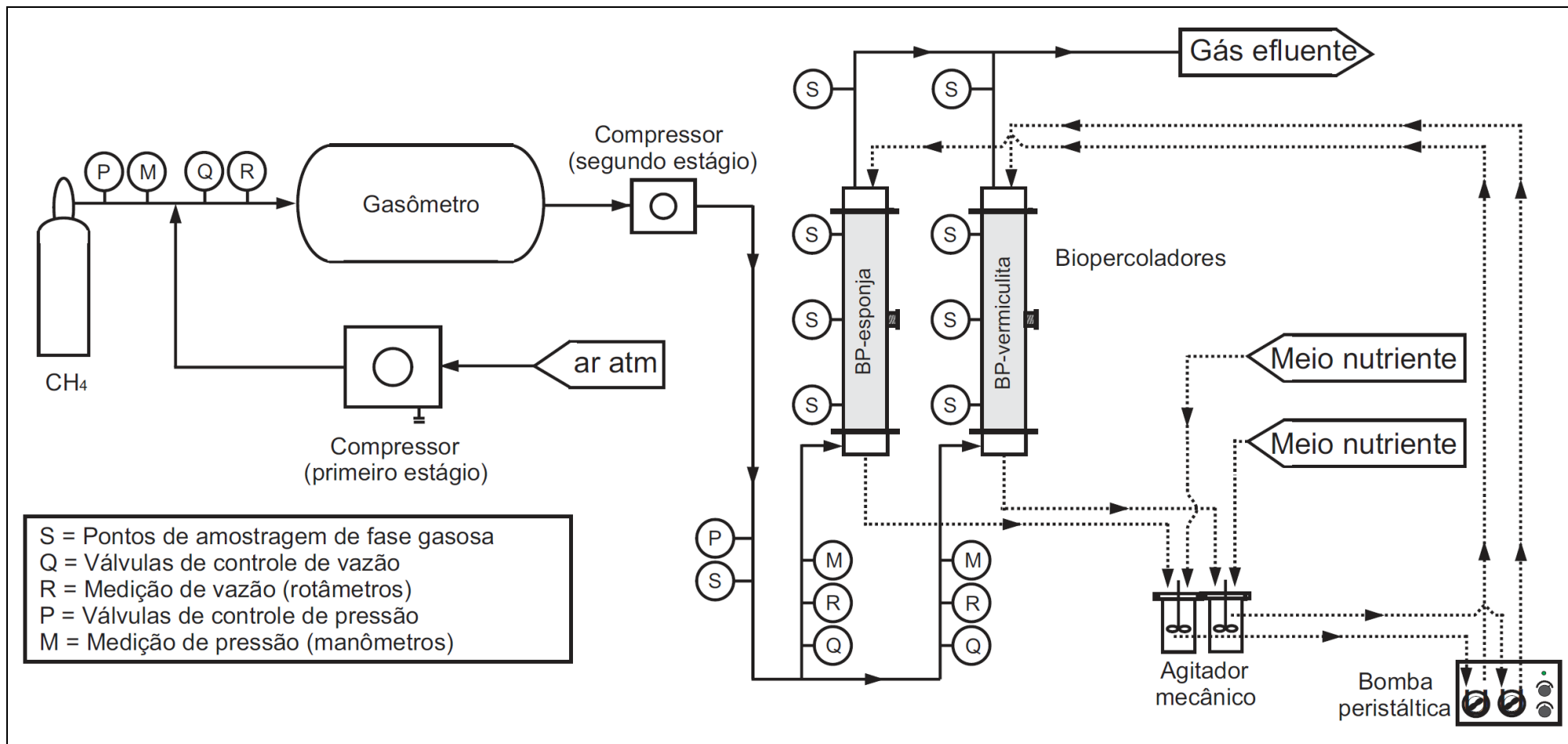
Conforme abordado no capítulo de resultados e discussão (item 5.4), devido aos desempenhos ruins do BP-sil-espuma85 e do BP-soja-vermiculita85, na segunda etapa da pesquisa não foi possível a separação dos períodos operacionais (partida e estacionário) pela relação de conversão do CH<sub>4</sub> em CO<sub>2</sub>, sendo adotado um valor arbitrário de 70 dias para partida dos reatores, balizado na variabilidade das concentrações de CH<sub>4</sub> afluyente/efluente e eficiências de remoção de CH<sub>4</sub>. Após esse período, os reatores foram em uma condição chamada pseudo-estacionária, quando apresentaram baixíssimas performances no abatimento do CH<sub>4</sub>, não sendo possível dizer que era uma condição de mineralização estável e completa do CH<sub>4</sub> (estacionária). Nesse período, os biopercoladores foram submetidos às condições operacionais nominais previstas na Tabela 4.4 para o TDLV de 29,5 min. Por questões de disponibilidade de tempo, optou-se pela avaliação do desempenho dos biopercoladores submetidos somente a um TDLV e, devido aos resultados obtidos na primeira etapa da pesquisa, optou-se pela escolha do TDLV de 29,5 min (menor TDLV em que foram verificadas as maiores eficiências de remoção de CH<sub>4</sub>). Ao final de todo o período operacional (89 dias), foram tomadas amostras de aproximadamente 400 mL dos leitos filtrantes dos biofiltros (5% do volume útil) para realização de ensaios de atividade metanotrófica (item 4.7.1) e identificação/determinação da comunidade e diversidade microbiana (item 4.7.4). Além disso, foram tomadas amostras das fases líquidas dos biopercoladores, objetivando também a realização de testes de atividade metanotrófica nessas frações. Esses ensaios balizaram a escolha da fase líquida do BP-sil-espuma85 como inóculo para a partida dos reatores utilizados na terceira etapa da pesquisa, conforme discutido no item 5.6.5 a seguir.

#### 4.6.5 Operação dos biopercoladores preenchidos com diferentes materiais de enchimento

Na terceira etapa da pesquisa, os leitos filtrantes dos reatores foram completamente substituídos por novos leitos constituídos unicamente de Biobob<sup>®</sup> ou de vermiculita expandida. O objetivo dessa etapa foi avaliar o desempenho dos materiais na biopercolação do CH<sub>4</sub> e permitir a comparação com os resultados da etapa de biofiltração (primeira etapa), contribuindo para o melhor entendimento de questões ainda controversas na literatura, como é o caso dos efeitos antagônicos advindos da aplicação de elevadas TAS de fase líquida nos biopercoladores (a favor da dissolução do CH<sub>4</sub> no meio líquido e contra a difusividade do CH<sub>4</sub> no biofilme) (vide item 2.5).

Nessa etapa, a fase líquida dos biopercoladores era composta exclusivamente pela solução de meio nutriente de Girard *et al.* (2011) (Tabela 2.4), aplicada constantemente no BP-espuma numa elevada TAS, e intermitentemente no BP-vermiculita numa TAS virtualmente muito baixa, próxima às TAS comumente empregadas em biofiltros (ver item 2.3.4.4 do capítulo de revisão da literatura). O baixo fluxo de meio nutriente aplicado no BP-vermiculita (mais baixo até que o fluxo usado na segunda etapa da pesquisa) foi necessário para se evitar excessivas perdas de carga e a compactação do leito filtrante, sendo esse parâmetro determinado empiricamente por medições de perda de carga durante a fase de partida do reator (para procedimento de medição de perda de carga, reportar ao item 4.7.2).

Para a partida dos biopercoladores na terceira etapa da pesquisa, foram aplicadas concentrações intermediárias e constantes de CH<sub>4</sub>, já que na primeira etapa da pesquisa aparentemente não se verificou vantagens na aplicação de concentrações progressivas de CH<sub>4</sub> para a partida dos reatores. O período de partida dos reatores durou 31 dias, determinado a partir da observação dos desempenhos dos reatores (variabilidade das concentrações de CH<sub>4</sub> afluente/efluente e eficiências de remoção de CH<sub>4</sub>) e das relações de conversão molar ou mássica do CH<sub>4</sub> em CO<sub>2</sub>. Após o período de partida, os biopercoladores foram operados no estado estacionário por 42 dias (perfazendo um total de 73 dias de operação). Nesse período, os biopercoladores também foram submetidos às condições operacionais nominais previstas na Tabela 4.4 para o TDLV de 29,5 min. A Figura 4.9 apresenta o fluxograma do aparato experimental na terceira etapa da pesquisa.



**Figura 4.9** – Fluxograma do aparato experimental na terceira etapa da pesquisa

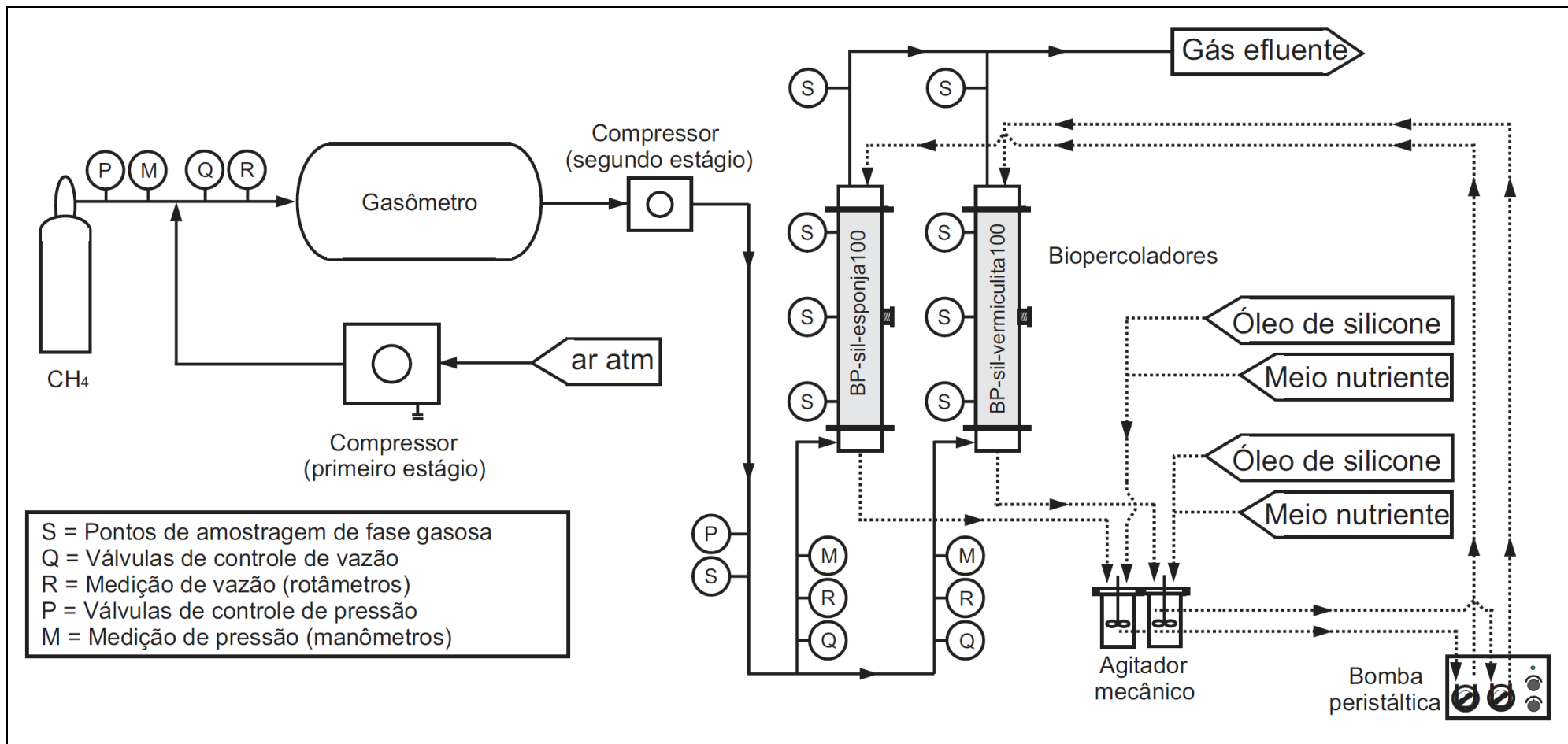
#### **4.6.6 Aplicação dos vetores de transferência de massa nos biopercoladores preenchidos somente com materiais não orgânicos**

Na quarta etapa da pesquisa, o objetivo foi retomar a questão da aplicação dos vetores de transferência de massa tomando como base as lições aprendidas na segunda etapa da pesquisa. Dessa forma, os vetores de transferências de massa foram aplicados em uma concentração muito inferior e misturados ao meio nutriente, necessário pela ausência da fração orgânica nos leitos filtrantes nessa etapa da pesquisa. Os reatores não foram submetidos a um período de partida, tendo em vista que já estavam em operação estável (terceira etapa da pesquisa). Da mesma forma, os biopercoladores foram submetidos às condições operacionais nominais previstas na Tabela 4.4 para o TDLV de 29,5 min, contudo optou-se por não avaliar o desempenho dos reatores no nível de concentração de CH<sub>4</sub> afluente equivalente a 2,8 %<sub>v/v</sub>, devido às reduzidas eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> observadas nas demais faixas de concentração afluente. A Figura 4.10 apresenta o fluxograma do aparato experimental na quarta etapa da pesquisa.

### **4.7 Procedimentos e análises complementares**

#### **4.7.1 Ensaios de atividade metanotrófica das culturas enriquecidas e dos materiais de enchimento**

Ao final da primeira e da segunda etapa da pesquisa, foram coletadas amostras de cerca de 400 mL dos leitos filtrantes dos biofiltros/biopercoladores (5% do volume útil) para a realização de ensaios de atividade metanotrófica. Para essas amostras, foram determinados os teores de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e umidade (APHA, 2012). Além disso, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 1,5 g (base seca), as quais foram adicionadas a frascos de antibiótico de 120 mL, que em sequência foram hermeticamente fechados com septos de PTFE/silicone e lacres de alumínio. As alíquotas foram mantidas com a umidade natural das amostras coletadas nos biofiltros/biopercoladores.



**Figura 4.10** – Fluxograma do aparato experimental na quarta etapa da pesquisa

Em seguida, foram realizadas injeções de volumes pré-definidos de CH<sub>4</sub> (99%) no *headspace* dos frascos, a fim de se obter concentrações iniciais de cerca de 2,5 %<sub>v/v</sub>, 5 %<sub>v/v</sub>, 10 %<sub>v/v</sub>, 15 %<sub>v/v</sub>, e 20 %<sub>v/v</sub>. Os ensaios foram realizados em duplicata. As pressões nos frascos foram ajustadas para aproximadamente 101,8 kPa ou aprox. 10.400 mm c.a. As variações nas pressões internas dos frascos foram insignificantes durante os ensaios. As atividades metanotróficas foram calculadas com base no consumo do CH<sub>4</sub> no *headspace* em função dos tempos dos ensaios, de acordo com a Equação 4.3. As concentrações iniciais de CH<sub>4</sub> no *headspace* foram medidas 2 min após as injeções de CH<sub>4</sub> (99%). Para isso, foram coletadas amostras de 250 µL que foram submetidas a análises cromatográficas de acordo com o procedimento descrito no item 4.7.3. As demais medições foram realizadas em amostras tomadas em intervalos de 2,5 h, obtendo-se ao menos três valores de atividade metanotrófica para cada duplicata. Todos os testes foram realizados a 20 °C, durando um dia cada um.

$$r = (K_H \cdot \Delta p \cdot V / M \cdot \Delta t) \cdot 1000 \quad (4.3)$$

Em que:

$r$  = atividade metanotrófica [gCH<sub>4</sub>.gSTV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>]

$K_H$  = constante de Henry (23,6 mg.L<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> a 20 °C e pressão parcial = 101,3 kPa (PERRY e GREEN, 2007))

$\Delta p$  = variação da pressão parcial de CH<sub>4</sub> no *headspace* [atm]

$V$  = volume da fase aquosa, estimada a partir da umidade da amostra [L]

$M$  = massa de amostra [gSTV]

$\Delta t$  = tempo decorrido entre as medições das concentrações de CH<sub>4</sub> [h]

As taxas máximas de biodegradação do CH<sub>4</sub> ( $r_{m\acute{a}x}$  em gCH<sub>4</sub>.gSTV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) e as constantes de saturação ( $K_S$  em g.m<sup>-3</sup>) foram determinadas traçando as curvas de saturação de substrato (atividade metanotrófica vs. concentração inicial de CH<sub>4</sub>) e ajustando os dados à função de Michaelis-Menten. O ajuste matemático foi feito usando software Origin® 6.0.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos sob condições de transferência de massa não limitantes, já que em todos os testes o decaimento do CH<sub>4</sub> no *headspace* dos frascos pôde ser ajustado a uma regressão linear ( $R^2 > 0,998$ ). A atividade metanotrófica das culturas enriquecidas foi determinada de maneira semelhante, mas em vez de um sólido, foram adicionados aos frascos 50 mL de das culturas líquidas (aprox. 5,5 gSTV.L<sup>-1</sup>). O volume da

amostra e a massa de biomassa (base em STV) representaram os termos V e M da equação 4.3.

#### **4.7.2 Avaliação das perdas de carga e permeabilidade dos leitos filtrantes**

As perdas de carga foram monitoradas por meio de medidores de pressão diferencial em U, utilizando água como o fluido manométrico. Para obter a permeabilidade dos leitos filtrantes, foram aplicadas regressões lineares às variações da pressão em função das variações dos fluxos de gás afluentes, de acordo com a Equação de Darcy (Equação 2.13). Para os cálculos, utilizou-se a viscosidade do ar a 20 °C igual a  $1,81 \times 10^{-4} \text{ g.s}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  (FOX *et al.*, 1985).

#### **4.7.3 Procedimentos de coleta e análise de amostras**

No aparato experimental, as amostras gasosas foram coletadas na linha de gás afluentes e nas saídas dos reatores biológicos, conforme indicado na Figura 4.2. Adicionalmente, na primeira etapa da pesquisa foram coletadas amostras ao longo dos perfis dos biofiltros (100 mm, 500 mm e 900mm de profundidade nos leitos filtrantes). Nos testes de adsorção, as amostras foram coletadas na entrada e na saída da coluna de adsorção, conforme indicado na Figura 4.5.

Para a coleta das amostras, foram utilizadas bolsas confeccionadas em Tedlar® (5 L) ou Supel™ *multi-layer foil* (2 L) (Sigma-Aldrich, U.S.A.). As bolsas de Tedlar® foram utilizadas na primeira etapa da pesquisa, enquanto que as bolsas *multi-layer foil* foram utilizadas nas etapas dois, três e quatro da pesquisa, bem como nos testes de adsorção de CH<sub>4</sub>. Cada bolsa de coleta possuía um arranjo que incluía uma válvula para a coleta do gás e um septo para extração da amostra em laboratório com o auxílio de uma seringa do tipo *gas tight*. Na coleta, as válvulas das bolsas eram conectadas aos pontos de coleta por meio de mangueiras de silicone 1/8", sendo gradativamente preenchidas com o fluxo gasoso.

Em sequência ao procedimento de coleta, as bolsas eram levadas ao laboratório de análises instrumentais do DESA/UFMG e mantidas a temperatura controlada em incubadora a 20 °C por um período mínimo de 30 min, até serem analisadas por cromatografia gasosa, em duplicata.

Até o 171º dia de operação dos biofiltros (primeira etapa da pesquisa), as concentrações de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> nas amostras coletadas com as bolsas foram determinadas em um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC2014) equipado com um detector de termo condutividade (TCD) em série com um detector de ionização em chama (FID). As temperaturas do injetor e dos detectores foram 75 °C e 150 °C, respectivamente. A temperatura inicial da coluna foi de 35 °C, com gradiente de temperatura de 60 °C.min<sup>-1</sup> aplicado entre 6 e 7,6 min de corrida (temperatura final = 130 °C). A injeção das amostras foi feita com *insert* manual, utilizando hélio como gás de arraste a um fluxo de 60,0 mL.min<sup>-1</sup>. Empregou-se uma coluna CARBOXEN1000 PerkinElmer (Compr.: 4,5 m; Diâm. Int.: 2,1 mm). A corrente elétrica no detector TCD foi de 170 mA. O tempo de corrida foi de 13 min. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o CH<sub>4</sub> variaram de 0,02 %<sub>v/v</sub> a 0,05 %<sub>v/v</sub>, e de 0,03 %<sub>v/v</sub> a 0,09 %<sub>v/v</sub>, respectivamente. Os LD e LQ para o CO<sub>2</sub> variaram de 0,09 %<sub>v/v</sub> a 0,12 %<sub>v/v</sub>, e de 0,14 %<sub>v/v</sub> a 0,17 %<sub>v/v</sub>.

As curvas analíticas foram construídas com uma frequência determinada a partir de injeções diárias do padrão analítico para confirmação da calibração do equipamento (em geral, mensalmente). Os LD e LQ foram estimados a partir dos intervalos de confiança das curvas analíticas, de acordo com os métodos de estimativa de figuras de mérito descritos por Ribeiro *et al.* (2008).

Do 172º dia em diante, incluído as etapas dois, três e quatro da pesquisa, as concentrações de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram determinadas por outro método, devido à substituição da coluna utilizada no cromatógrafo gasoso. Nesse período, as concentrações de CH<sub>4</sub> nas amostras coletadas com as bolsas foram determinadas no mesmo cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC2014), porém utilizando-se apenas o detector FID. As seguintes alterações foram feitas no método cromatográfico: as temperaturas do injetor, da coluna e do detector FID foram de 60 °C, 60 °C e 100 °C, respectivamente. O fluxo de gás de arraste (hélio) foi alterado para 20 mL.min<sup>-1</sup>. Empregou-se uma coluna Chromosorb102 60/80 Supelco (Compr.: 2,0 m; Diâm. Int.: 3,0 mm). O tempo de corrida foi de 3,5 min. Os LD e de LQ para o CH<sub>4</sub> variaram de 0,03 %<sub>v/v</sub> a 0,07 %<sub>v/v</sub>, e de 0,03 %<sub>v/v</sub> a 0,10 %<sub>v/v</sub>, respectivamente. Já os teores de CO<sub>2</sub> foram determinados *in loco* utilizando-se, analisador LANDTEC GEM5000, com capacidade de detecção de CO<sub>2</sub> em uma resolução de ± 0,3%<sub>v/v</sub>.

O analisador LANDTEC GEM5000 também foi utilizado no controle operacional do sistema como um todo, por exemplo, auxiliando a formulação do gás residual em campo.

As concentrações de ST e STV nas amostras sólidas e líquidas foram determinadas de acordo com os preceitos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). A umidade dos materiais de enchimento foi determinada secando as amostras em estufa a 65 °C durante 24 h e pesando as amostras e os materiais secos em balança analítica.

#### 4.7.4 Caracterização da comunidade bacteriana

A investigação da comunidade bacteriana foi realizada por meio de métodos moleculares. A Tabela 4.7 apresenta a identificação das amostras e os períodos de coleta, bem como os procedimentos realizados da técnica molecular da PCR-DGGE utilizada para a caracterização do microrganismos. Detalhes da técnica usada são descritos nos itens a seguir.

**Tabela 4.7** – Amostras e metodologias empregadas para a caracterização microbiana

Nº	Amostra	Data da coleta	Etapa da pesquisa	Técnicas
I	Inóculo	Dia 0 do período operacional	Início da primeira	
II	Biomassa do BF-espuma	283 dias operacionais	Final da primeira	
III	Biomassa do BF-escória	283 dias operacionais	Final da primeira	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extração de DNA</li> <li>• PCR-DGGE</li> <li>• Sequenciamento</li> </ul>
IV	Biomassa do BF-vermiculita	283 dias operacionais	Final da primeira	
V	Biomassa do BP-sil-espuma85	378 dias operacionais	Final da segunda	
VI	Biomassa do BP-soja-vermiculita85	378 dias operacionais	Final da segunda	

Para a extração de DNA as amostras de biomassa foram centrifugadas a 4000 rpm por 20 minutos e lavadas por três vezes sucessivas com tampão fosfato-salino (PBS 1X, NaCl, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH = 7,2-7,4). As amostras foram pesadas e armazenadas a -20C°, conforme descrito por Garcia e Araújo (2012). Posteriormente, o DNA genômico foi extraído a partir de 0,5 g de todas as amostras com o kit de extração *FastDNATM Spin for Soil (MP Biomedicals)*, de acordo com as instruções do fabricante.

Para a verificação do resultado da extração, alíquotas de 5,0µl do DNA extraído das amostras foram submetidas à eletroforese em gel de agarose a 1,0% (100 volts, 30 minutos). O DNA foi quantificado em espectrofotômetro *Nanodrop 1000 (Thermo Scientific)*.



Os produtos da PCR foram primeiramente analisados por eletroforese em gel de agarose 2% e quantificados por meio da comparação com o marcador de peso molecular *Low DNA Mass Ladder* (Invitrogen). Para a quantificação dos produtos utilizou-se o processador de imagens *ImageJ* 1.6.0 e com os valores das respectivas áreas do *Low Mass Ladder* foi estimado 400ng de DNA para cada amostra que seria aplicada na canaleta do gel de DGGE.

Os produtos resultantes da amplificação da PCR foram adicionados ao gel de poliacrilamida (acrilamida-bisacrilamida) contendo agentes desnaturantes (ureia e formamida) para separação dos diferentes fragmentos de DNA. O gel de DGGE continha 8% de acrilamida e gradiente desnaturante de 60% a 80%. O gel foi preparado a partir de soluções estoques com 0% e 100% de ureia e formamida.

Para a polimerização do gel foram utilizadas soluções de persulfato de amônio (APS) 10% (volume/volume) e tetrametiletilenodiamina (TEMED) 0,1% (volume/volume). O DGGE foi realizado nas seguintes condições: temperatura de 60°C, 75V, tempo de eletroforese de 16,5 horas e tampão TAE 0,5X (TAE 1X: 0,04M Tris base; 0,02M Acetato de sódio; 10 mM EDTA; pH ajustado para 7,4) no sistema *DCode* (BioRad Universal Mutation Detection, Hercules, CA, USA). Após a eletroforese, o gel foi corado com *SybrGold* (Life Technologies) por 35 minutos e visualizado em um transluminador *LED Nippon Genetics*. As bandas foram excisadas com o auxílio de um cortador de bandas, eluídas em 50 µL de TE (Tris 10mM e EDTA 1mM, pH 8,0) e conservadas a 4 °C por 48 horas. O DNA eluído foi novamente amplificado com os iniciadores 1055F/1392R, porém sem o grampo GC, nas mesmas condições da primeira reação. Os produtos da PCR foram quantificados (conforme descrito na primeira reação) e enviados para purificação e sequenciamento unidirecional (realizado pela empresa *Macrogen Inc.*, em um Sequenciador 3730XL).

As sequências foram comparadas com aquelas presentes nas bases de dados do *Ribosomal Database Project* através do *RDP Classifier* (<https://rdp.cme.msu.edu/classifier/classifier.jsp>), com um nível de confiança de 80% (WANG *et al.*, 2007) e do NCBI (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>), através do *Blastn* (ALTSCHUL *et al.*, 1990).

Os perfis de banda do DGGE foram analisados com o programa *Bionumerics 7.1* (*Applied Maths*), com o objetivo de verificar a similaridade entre as amostras. Os perfis foram comparados usando o coeficiente de similaridade *Dice* e o dendograma foi gerado através do método UPGMA (*Unweighted Pair Group with Mathematical Averages*).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Testes de adsorção do metano nos materiais de enchimento

A Tabela 5.1 seguinte apresenta os resultados das concentrações de CH<sub>4</sub> afluente e efluente à coluna utilizada nos ensaios exploratórios sobre a adsorção do CH<sub>4</sub> no Biobob<sup>®</sup>, na escória de alto-forno e na vermiculita expandida.

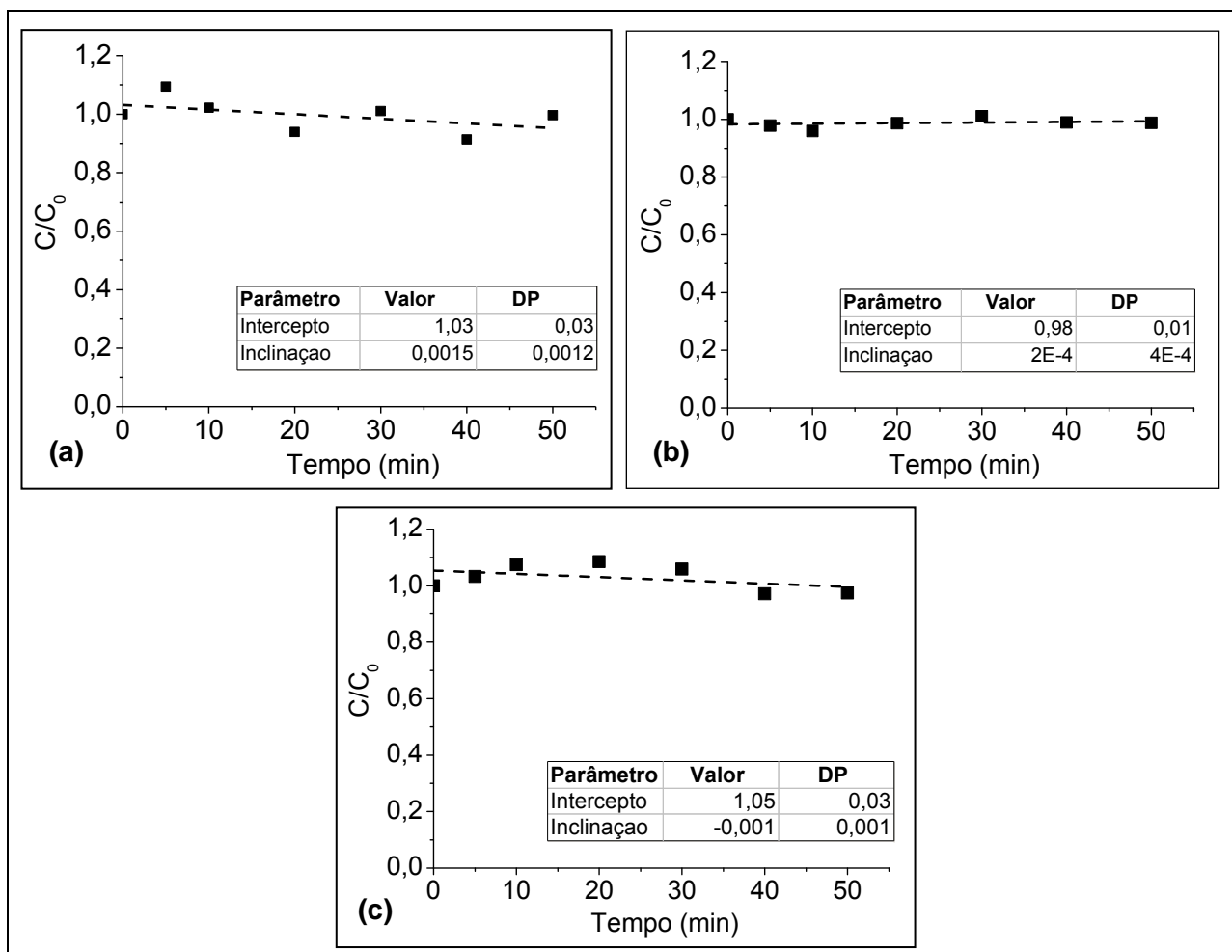
**Tabela 5.1** – Resultados obtidos nos ensaios exploratórios sobre a adsorção do metano nos materiais de enchimento (Q = 30 NL.h<sup>-1</sup> e P = 102,1 kPa ou aprox. 10.400 mm c.a.)

<b>Biobob<sup>®</sup></b>				
<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de CH<sub>4</sub> afluente (%<sub>v/v</sub>)</b>		<b>Concentração de CH<sub>4</sub> efluente (%<sub>v/v</sub>)</b>	
	<b>Replicata</b>	<b>Média</b>	<b>Replicata</b>	<b>Média</b>
0	0,437 / 0,419	0,428	-	-
5	-	-	0,447 / 0,449	0,448
10	-	-	0,418 / 0,419	0,418
20	-	-	0,374 / 0,395	0,384
30	-	-	0,412 / 0,422	0,417
40	-	-	0,378 / 0,370	0,374
50	-	-	0,416 / 0,400	0,408
55	0,384 / 0,398	0,391	-	-
<b>Escória de alto-forno</b>				
<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de CH<sub>4</sub> afluente (%<sub>v/v</sub>)</b>		<b>Concentração de CH<sub>4</sub> efluente (%<sub>v/v</sub>)</b>	
	<b>Replicata</b>	<b>Média</b>	<b>Replicata</b>	<b>Média</b>
0	0,323 / 0,326	0,325	-	-
5	-	-	0,317 / 0,313	0,315
10	-	-	0,308 / 0,310	0,309
20	-	-	0,316 / 0,319	0,318
30	-	-	0,326 / 0,325	0,325
40	-	-	0,319 / 0,318	0,319
50	-	-	0,317 / 0,319	0,318
55	0,319 / 0,319	0,319	-	-
<b>Vermiculita expandida</b>				
<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de CH<sub>4</sub> afluente (%<sub>v/v</sub>)</b>		<b>Concentração de CH<sub>4</sub> efluente (%<sub>v/v</sub>)</b>	
	<b>Replicata</b>	<b>Média</b>	<b>Replicata</b>	<b>Média</b>
0	0,429	0,429	-	-
5	-	-	0,462 / 0,463	0,463
10	-	-	0,486 / 0,476	0,481
20	-	-	0,485 / 0,487	0,486
30	-	-	0,476 / 0,472	0,474
40	-	-	0,435 / 0,435	0,435
50	-	-	0,438 / 0,434	0,436
55	0,462 / 0,452	0,457	-	-

Conforme pode ser apreendido na Tabela 5.1, foram observadas variações nas concentrações de CH<sub>4</sub> nas amostras afluentes, coletadas no início e no término dos testes. No entanto, essas variações podem ser atribuídas à precisão do método analítico. Na faixa inferior da curva analítica (concentração = 0,202 %<sub>v/v</sub>), observou-se um desvio padrão relativo (DPR) de 3,58% em oito medições do padrão analítico (precisão intra-corrída determinada na construção da curva analítica). Dessa forma, estimando-se o mesmo DPR para os resultados das amostras afluentes dos testes de adsorção, as dispersões observadas podem ser consideradas dentro dos limites de precisão do método analítico.

Na Figura 5.1 são apresentados os gráficos de adsorção do CH<sub>4</sub> nos materiais de enchimento ( $C/C_0$  vs. tempo), em que  $C$  é a concentração de adsorvato (CH<sub>4</sub>) na corrente de saída do adsorvedor (coluna) e  $C_0$  é a concentração de adsorvato na corrente de entrada do adsorvedor. Os gráficos obtidos não se assemelharam às curvas de ruptura tipicamente obtidas em ensaios de adsorção. Na realidade, em todos os ensaios foi possível estabelecer um ajuste linear dos dados em torno de  $C_0$  (linhas tracejadas na Figura 5.1), demonstrando a saturação dos materiais com o CH<sub>4</sub> antes de 5 minutos de teste. As variações de  $C/C_0$  em torno de 1 podem ser atribuídas às dispersões das medidas de CH<sub>4</sub> afluente e efluente, porém ainda dentro dos limites de precisão do método analítico, conforme discutido anteriormente.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção do CH<sub>4</sub> demonstraram que o materiais de enchimento utilizados na pesquisa possuem baixa capacidade adsorvente, podendo-se afirmar que, na operação dos biorreatores em longo-prazo, o efeito da adsorção do CH<sub>4</sub> nos leitos filtrantes foi desprezível.



**Figura 5.1** – Gráficos de adsorção do metano nos materiais de enchimento

(a) Biobob®; (b) escória de alto-forno; (c) vermiculita expandida.

C = concentração de CH<sub>4</sub> efluente.

C<sub>0</sub> = concentração de CH<sub>4</sub> afluente.

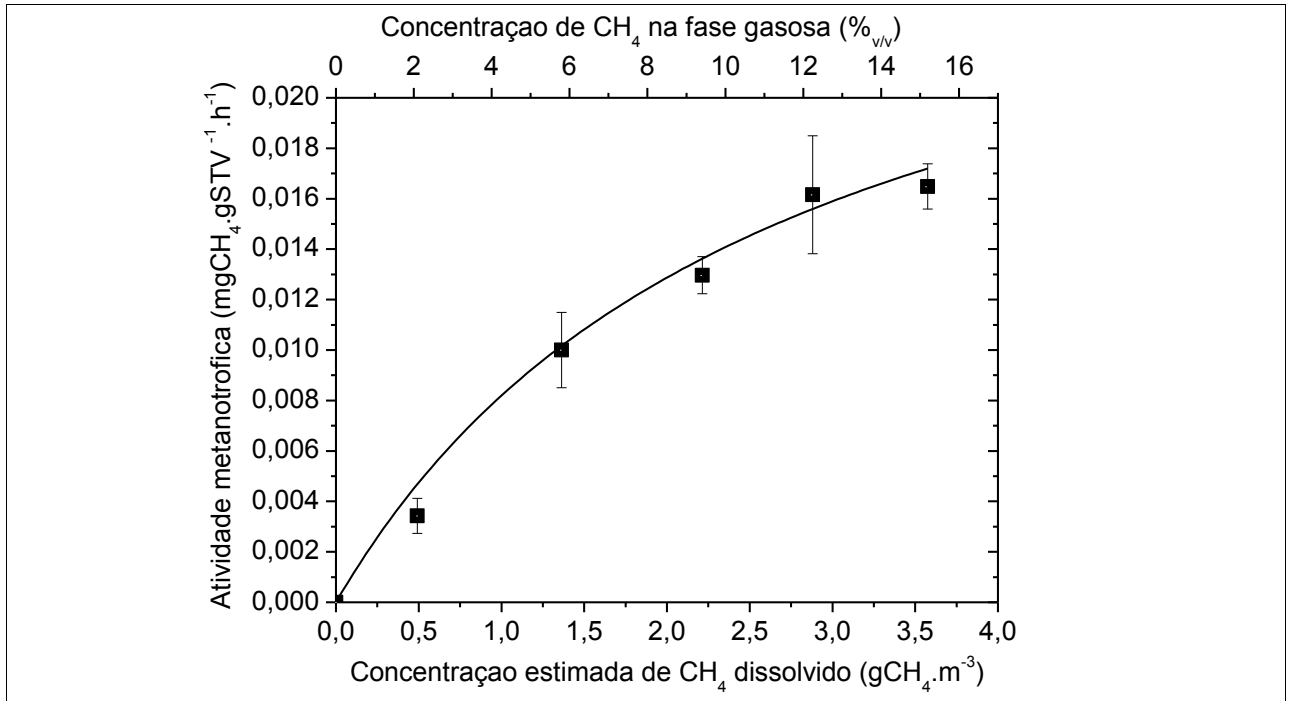
DP = desvio padrão.

## 5.2 Efeito do uso de diferentes materiais de enchimento sobre o desempenho dos biofiltros na remoção de metano

### 5.2.1 Enriquecimento de culturas para a inoculação dos biofiltros

A Figura 5.2 mostra a curva de saturação de substrato (consumo de CH<sub>4</sub> vs. concentração inicial de CH<sub>4</sub>) obtida no ensaio da atividade metanotrófica da cultura enriquecida utilizada para inoculação dos biofiltros. A figura mostra tanto as concentrações iniciais de CH<sub>4</sub> medidas no *headspace* dos frascos utilizados no ensaio, quanto as concentrações iniciais de CH<sub>4</sub> dissolvido na cultura enriquecida de metanotróficas, estimadas a partir da constante de Henry para o CH<sub>4</sub> (pressão parcial = 101,3 kPa) em água a 20 °C. As concentrações iniciais de CH<sub>4</sub> dissolvido foram utilizadas para os cálculos dos parâmetros da cinética de Michaelis-

Menten:  $r_{m\acute{a}x} = 0,030 \pm 0,005 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{gSTV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  e  $K_s = 2.661 \pm 112 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$  ( $K_s$  correspondente a 11,3 %<sub>v/v</sub> de CH<sub>4</sub> na fase gasosa em equilíbri). Ressalta-se que nesse caso os parâmetros cinéticos devem ser analisados com cautela, uma vez que foram obtidos a partir da projeção da curva da cinética, estando fora da faixa dos dados experimentais.



**Figura 5.2** – Curva de saturação de substrato obtida no ensaio de atividade metanotrófica da cultura enriquecida utilizada para a inoculação dos biofiltros

Numero de dados: 4 para cada concentração inicial de CH<sub>4</sub>. As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados. A linha contínua indica o ajuste dos dados à equação da cinética de Michaelis-Menten.

Em culturas puras de bactérias dos gêneros *Methylosinus* e *Methylococcus* (metanotróficas tipo II e X, respectivamente), Bewersdorff e Dostálek (1971); Harwood e Pirt (1972); Joergensen e Degn (1983) reportaram valores de  $r_{m\acute{a}x}$  e  $K_s$  variando de 160 mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> a 496 mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, e 13 mgCH<sub>4</sub>·m<sup>-3</sup> a 32 mgCH<sub>4</sub>·m<sup>-3</sup>, respectivamente.

Já em culturas enriquecidas a partir de amostras ambientais, os parâmetros cinéticos da oxidação biológica do CH<sub>4</sub> podem ser bem diferentes. Em amostras de solo incubadas por três semanas em colunas recebendo ar atmosférico e CH<sub>4</sub> (20 %<sub>v/v</sub>), Bender e Conrad (1992) relataram atividade metanotrófica bem menor, com valores de  $r_{m\acute{a}x}$  variando de 0,004 mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> a 0,059 mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, e de  $K_s$  variando de 28 mgCH<sub>4</sub>·m<sup>-3</sup> a 446 mgCH<sub>4</sub>·m<sup>-3</sup>, indicando a presença de bactérias com baixa afinidade pelo CH<sub>4</sub>. Também utilizando amostras de solo com reconhecida capacidade de oxidação do CH<sub>4</sub> ( $r_{m\acute{a}x} = 0,0016 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ),

Brusseau *et al.* (1994) enriqueceram bactérias metanotróficas dos gêneros *Methylocystis*, *Methylosinus*, *Methylobacterium*, *Methylobacter*, *Methylococcus*, *Methylomonas*, *Methylobacillus* e *Methylophilus* (tipos I, II e X) incubando as amostras por um mês em frascos com *headspace* contendo ar atmosférico e CH<sub>4</sub> (25 %<sub>v/v</sub>), obtendo valores de  $r_{máx} = 0,08 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  nas amostras enriquecidas.

Em culturas enriquecidas a partir de um inóculo constituído de uma mistura de amostras de lodos ativados, solo de cobertura de aterro e lodo de lagoa de polimento (pós-reator anaeróbio), López *et al.* (2014) relataram valores de  $r_{máx}$  variando de  $0,110 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  a  $0,480 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , e de  $K_s$  variando de  $77 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$  a  $256 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$ , dependendo principalmente do tempo de incubação das culturas (3,5 e 5 meses) e da concentração de CH<sub>4</sub> no *headspace* dos frascos utilizados no cultivo (3,0 %<sub>v/v</sub>, 0,3 %<sub>v/v</sub> e 0,03 %<sub>v/v</sub>).

Em contrapartida, Cantera *et al.* (2016) reportaram maiores valores de  $K_s$  (de  $272 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$  a  $3.040 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$ ) para culturas de bactérias metanotróficas enriquecidas a partir de lodos ativados e esterco, usando um meio nutriente apropriado e uma atmosfera controlada de CH<sub>4</sub> (1 %<sub>v/v</sub> a 8 %<sub>v/v</sub>).

Nesse viés, comparando os resultados obtidos na presente pesquisa com os dados da literatura (Tabela 5.2), pode-se concluir que a cultura enriquecida utilizada como inóculo nos biofiltros continha microrganismos com baixa afinidade pelo CH<sub>4</sub> (elevadíssimo valor de  $K_s$ ) e também com limitada taxa de biodegradação do CH<sub>4</sub> ( $r_{máx}$  comparável ao de amostras de solo enriquecidas), o que pode ter contribuído para o prolongamento do período de partida dos biofiltros (conforme discutido no item seguinte). No início da operação dos biofiltros, as concentrações de CH<sub>4</sub> na fase gasosa sempre estiveram muito abaixo da concentração correspondente à  $K_s$  do inóculo, o que pode justificar as baixas taxas iniciais de degradação biológica (vide discussão no item seguinte).

Portanto, o método utilizado para o enriquecimento das bactérias metanotróficas parece não ter sido eficiente, provavelmente em função de limitações de transferência de massa e disponibilidade de substrato para o crescimento dos microrganismos. O CH<sub>4</sub> injetado no *headspace* dos frascos de cultura deveria primeiramente se dissolver na superfície do meio nutriente para então ser difundido na massa líquida (pela agitação) e assimilado pelos microrganismos metanotróficos, sendo esse processo dependente do tempo de equilíbrio da dissolução do CH<sub>4</sub>. Ademais, como o *headspace* dos frascos não era renovado

constantemente, o decaimento da pressão parcial do CH<sub>4</sub> na fase gasosa pode ter limitado a disponibilidade de substrato para as bactérias metanotróficas (CH<sub>4</sub> dissolvido) nos períodos compreendidos entre os dias de renovação do *headspace* dos frascos.

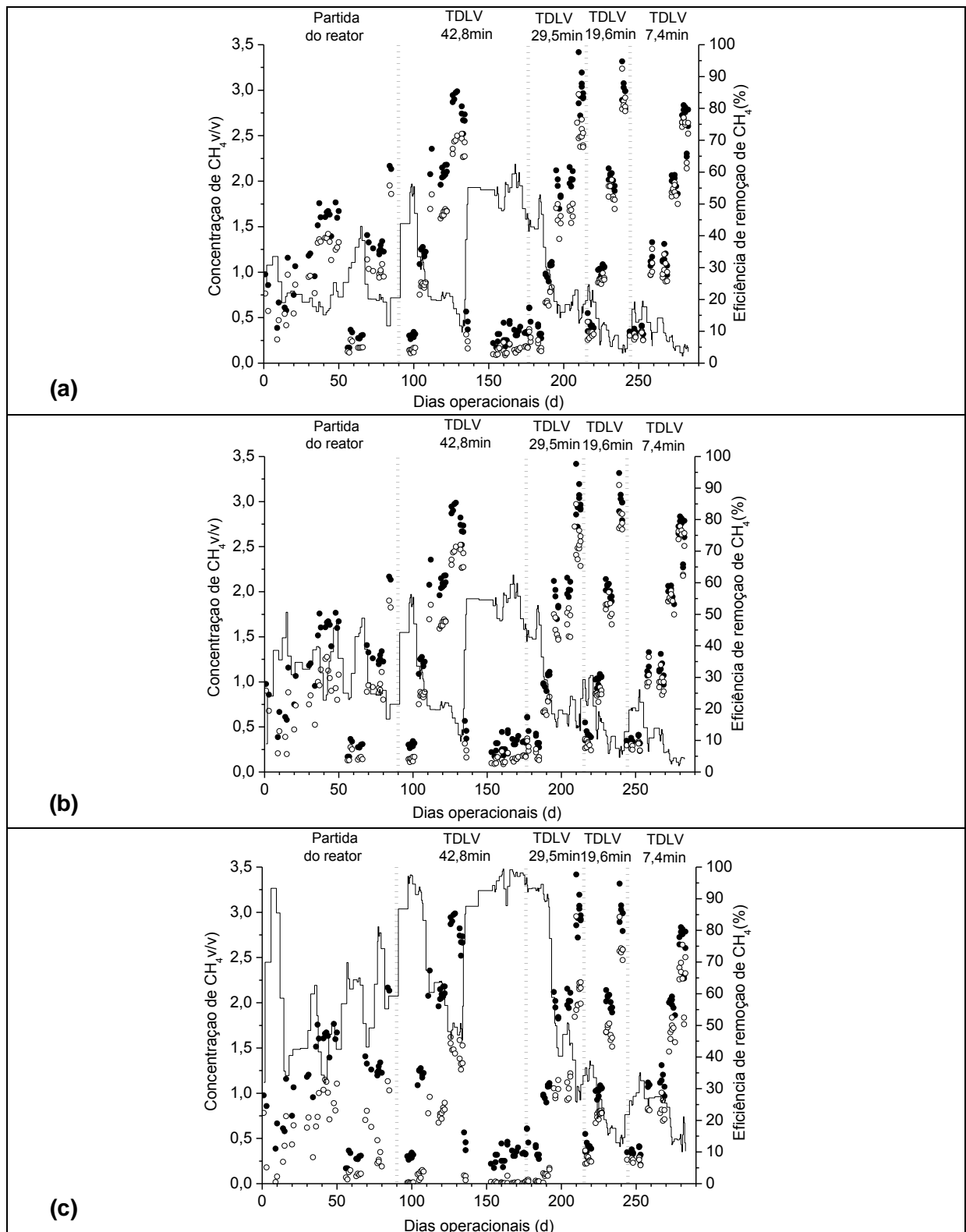
**Tabela 5.2** – Comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos em ensaios de atividade metanotrófica realizados em estudos anteriores e obtidos na presente pesquisa para o inóculo dos biofiltros

<b>Matriz</b>	<b>Taxa máxima de consumo de metano - <math>r_{máx}</math> (mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Constante de saturação - <math>K_s</math> (mgCH<sub>4</sub>·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Culturas puras de <i>Methylosinus</i> e <i>Methylococcus</i>	160 - 496	13 - 32	Bewersdorff e Dostálek (1971); Harwood e Pirt (1972); Joergensen e Degn (1983)
Solo incubado por três semanas com CH <sub>4</sub> a 20 % <sub>v/v</sub>	0,004 - 0,059	28 - 446	Bender e Conrad (1992)
Solo incubado por quatro semanas com CH <sub>4</sub> a 25 % <sub>v/v</sub>	0,080	-	Brusseau <i>et al.</i> (1994)
Culturas enriquecidas a partir de lodos ativados, solo de cobertura de aterro sanitário e lodo de lagoa de polimento	0,110 - 0,480	77 - 256	López <i>et al.</i> (2014)
Culturas enriquecidas a partir de lodos ativados e esterco	-	272 - 3.040	Cantera <i>et al.</i> (2016)
<b>Culturas enriquecidas a partir de lodos ativados e substrato da compostagem de resíduos verdes</b>	<b>0,030</b>	<b>2.661</b>	<b>Este estudo</b>

Assim, em trabalhos futuros, o método de enriquecimento com adição constante de misturas ar/CH<sub>4</sub> à cultura (ROCHA-RIOS *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2013; LÓPEZ *et al.*, 2014) deve ser priorizado em relação ao método de renovação do *headspace* em bateladas (ESTRADA *et al.*, 2014). Seria razoável que os frascos fossem agitados pelo revolvimento vertical e não horizontal ou orbital como feito na presente pesquisa. Virados de cabeça para baixo, de modo a inverter a posição do *headspace* a cada movimento e favorecer a passagem do CH<sub>4</sub> pela solução, de baixo para cima.

### 5.2.2 Partida e operação dos biofiltros no estado estacionário

Após a inoculação, os biofiltros foram operados por um período de 85 dias para crescimento e estabilização da biomassa, quando foram aplicadas cargas volumétricas de CH<sub>4</sub> sucessivamente maiores (Figuras 5.3-a a 5.3-c). Nesse período observou-se uma grande variabilidade de eficiências de remoção de CH<sub>4</sub>.



**Figura 5.3** – Séries históricas das concentrações afluente e efluente e das eficiências de remoção de metano nos biofiltros

(a) biofiltro preenchido com mistura de composto e Biobob®; (b) biofiltro preenchido com mistura de composto e escória de alto-forno; (c) biofiltro preenchido com mistura de composto e vermiculita expandida  
 ● concentração afluente; ○ concentração efluente; — média móvel de dois resultados de eficiência de remoção de CH<sub>4</sub>. TDLV = tempo de detenção em leito vazio.

Entre o 2º e o 14º dia de operação, foi observado um aumento súbito na eficiência de tratamento do BF-vermiculita (Figura 5.3-c), seguido de decréscimos sucessivos. Esse efeito também foi observado por alguns autores e foi atribuído à alta taxa de crescimento de bactérias metanotróficas e consequente formação de EPS, que em excesso pode limitar a transferência de massa e comprometer a capacidade de tratamento do CH<sub>4</sub> (HILGER *et al.*, 2000; NIKIEMA *et al.*, 2009a; NIKIEMA *et al.*, 2009b). Dessa forma, descartando-se a possibilidade de adsorção do CH<sub>4</sub> na vermiculita expandida (vide item 5.1) é provável que tal fenômeno também tenha ocorrido no BF-vermiculita.

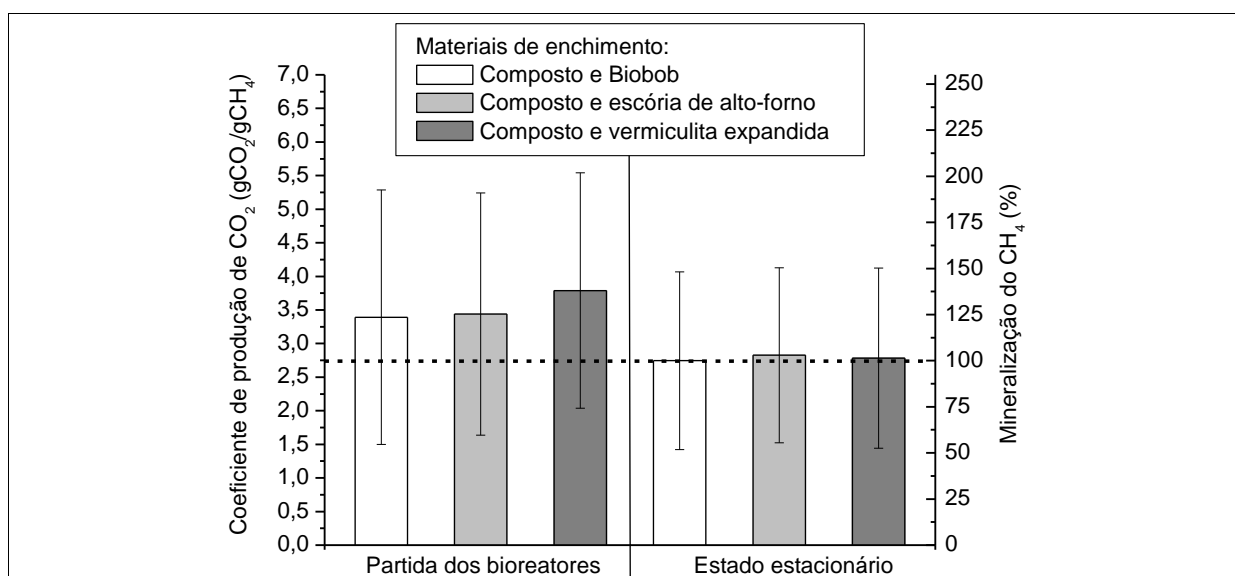
Além disso, ao longo dos primeiros 85 dias de operação dos biofiltros observou-se uma gradual compactação dos materiais de enchimento, de modo que ao final desse período foram registrados 163, 102 e 224 mm de compactação dos materiais de enchimento no BF-espuma, BF-escória e BF-vermiculita, respectivamente. Dessa forma, no 85º dia operacional os leitos filtrantes de cada biofiltro foram completados com novas porções de material de enchimento e a operação dos reatores foi reiniciada. Aproximadamente dez dias após esse procedimento, os reatores apresentaram eficiências de remoção relativamente estáveis e, então, a partir do 97º dia operacional deu-se início à primeira etapa da pesquisa (condições operacionais apresentadas na Tabela 4.4).

Além dos desempenhos dos reatores, para a definição das fases de partida e de estado estacionário dos biofiltros, foram observadas as relações de conversão molar do CH<sub>4</sub> em CO<sub>2</sub>. O principal metabolismo das bactérias metanotróficas é a oxidação do CH<sub>4</sub> por meio da rota de formação do metanol em formaldeído, que serve como um intermediário no catabolismo (resultando na sua oxidação completa a CO<sub>2</sub>) e o anabolismo (resultando em biomassa) (Jiang *et al.*, 2010). Em um sistema em estado estacionário, supondo que nenhuma biomassa é gerada, a relação de conversão molar teórica de CH<sub>4</sub> em CO<sub>2</sub> é de 1: 1 (coeficiente ou razão mássica de produção de CO<sub>2</sub>- YCO<sub>2</sub> = 2,75).

Neste sentido, a Figura 5.4 apresenta a razão de CO<sub>2</sub> produzido por CH<sub>4</sub> convertido (expressa em g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>), bem como a percentagem de mineralização (conversão molar) para cada biofiltro. Os resultados foram separados entre “período de partida” e “estado estacionário”. Na fase de partida dos biorreatores, o YCO<sub>2</sub> variou de 3,39 ± 1,90 gCH<sub>4</sub>.gCO<sub>2</sub><sup>-1</sup> para o BF-espuma a 3,79 ± 1,75 gCH<sub>4</sub>.gCO<sub>2</sub><sup>-1</sup> para o BF-vermiculita, valores esses em média superiores ao YCO<sub>2</sub> teórico. Por outro lado, no estado estacionário, o YCO<sub>2</sub> variou de 2,75 ± 1,32 gCH<sub>4</sub>.gCO<sub>2</sub><sup>-1</sup> para o BF-espuma a 2,83 ± 1,30 gCH<sub>4</sub>.gCO<sub>2</sub><sup>-1</sup> para o BF-escória, aproximando-se em média

do  $Y_{CO_2}$  teórico. Os resultados obtidos para o período de partida dos biofiltros podem indicar a presença de microrganismos não relacionados à oxidação do  $CH_4$ , por exemplo bactérias envolvidas na oxidação aeróbia da matéria orgânica (produtoras de  $CO_2$ ). Esses microrganismos podem ter desempenhado papel importante na compactação dos leitos filtrantes dos biofiltros, bem como na instabilidade dos sistemas como um todo, representada pela grande variabilidade nos valores do  $Y_{CO_2}$ .

Após esse período, uma provável mineralização estável do  $CH_4$  foi observada, sugerindo baixa produção de biomassa (típico de sistemas no estado estacionário, assumindo que não existe biomassa deixando o sistema) e menor presença de microrganismos não-específicos, embora o  $Y_{CO_2}$  também tenha variado fortemente no estado estacionário. Contudo, ressalta-se que tal hipótese só poderia ser confirmada a partir de um estudo mais aprofundado, envolvendo a identificação de espécies intermediárias do processo de oxidação biológica do  $CH_4$  pelas bactérias metanotróficas.

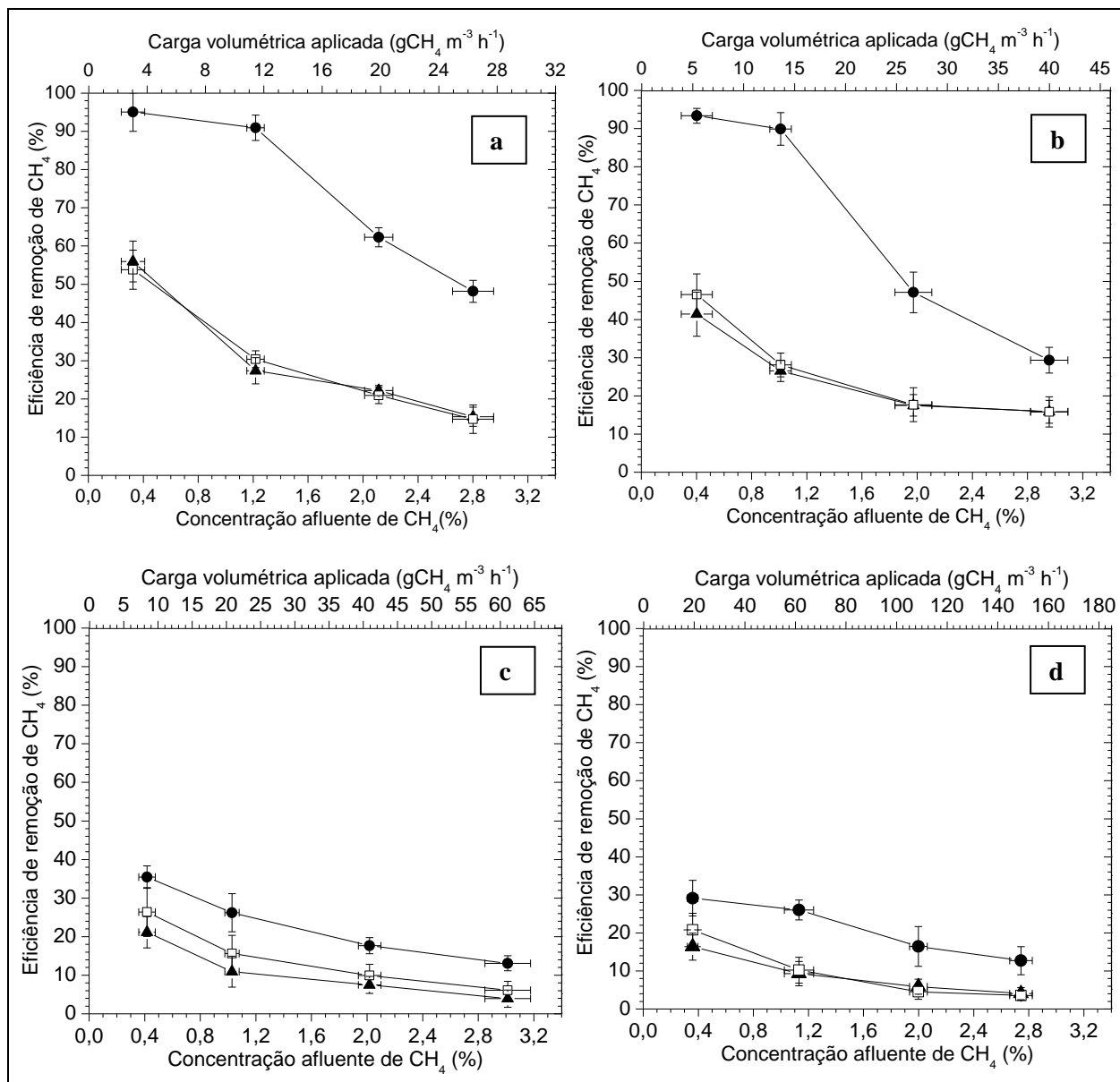


**Figura 5.4** – Produção de  $CO_2$  em função do  $CH_4$  convertido (coeficiente de produção de  $CO_2$  -  $Y_{CO_2}$ ) e porcentagem de mineralização de  $CH_4$  (base molar) para o período de partida e para o estado estacionário dos biofiltros

Numero de dados: 32 para cada biofiltro durante a partida; 182 para cada biofiltro no estado estacionário. As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados. A linha pontilhada indica o  $Y_{CO_2}$  teórico.

### 5.2.3 Desempenho dos biofiltros no estado estacionário

A Figura 5.5 apresenta as eficiências de conversão de  $\text{CH}_4$  em função das concentrações de  $\text{CH}_4$  de entrada e das cargas aplicadas em cada biofiltro para os quatro TDLV investigados. Os resultados são de 188 dias operacionais, após o estado estacionário ter sido alcançado, conforme discutido no item anterior.



**Figura 5.5** – Porcentagem de conversão de  $\text{CH}_4$  em função da concentração afluyente de  $\text{CH}_4$  e da carga volumétrica aplicada nos biofiltros preenchidos com diferentes materiais

Tempo de detenção em leito vazio: (a) 42,8 min; (b) 29,5 min; (c) 19,6 min; (d) 7,4 min. Materiais de enchimento: composto e ▲ Biobob; □ escória de alto-forno; e ● vermiculita expandida. Número de dados: 182 para cada biofiltro. As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados.

As porcentagens de remoção de CH<sub>4</sub> reduziram gradualmente com o aumento das cargas aplicadas de CH<sub>4</sub>, que variaram de  $3,0 \pm 0,8 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  a  $148,8 \pm 4,4 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ . Os biofiltros BF-espuma e BF-escória apresentaram padrões de eficiência muito semelhantes, descritos por um perfil de declínio de  $56,0 \pm 5,4\%$  e  $53,8 \pm 5,1\%$  a  $4,0 \pm 1,6\%$  e  $3,5 \pm 1,2\%$ , respectivamente. Por outro lado, o biofiltro BF-vermiculita mostrou um desempenho muito superior, sendo observado um perfil de declínio de eficiência de  $95,0 \pm 5,0\%$  a  $12,7 \pm 3,7\%$  com o aumento das cargas aplicadas de CH<sub>4</sub>. Esses resultados mostram que as frações não-orgânicas dos leitos filtrantes podem ter exercido um papel importante no desempenho dos biofiltros.

Comparando os grupos de dados de eficiência de remoção de CH<sub>4</sub> dos três biofiltros em condições operacionais semelhantes (TDLV e concentrações afluentes de CH<sub>4</sub>), as eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> apresentadas pelo biofiltro BF-vermiculita foram sempre estatisticamente diferentes das conversões de CH<sub>4</sub> dos demais biofiltros ( $\alpha = 0,05$ ), que por sua vez não mostraram diferença estatística entre si (exceto quando o TDLV foi de 29,5 min e a concentração de CH<sub>4</sub> de entrada cerca de 0,4 %<sub>v/v</sub>).

A partir desses resultados, levantou-se a hipótese de que a vermiculita expandida poderia fornecer um ambiente atraente para o crescimento de bactérias metanotróficas, devido à sua elevada capacidade de retenção de água e maior área específica (em relação aos demais materiais de enchimento). Posteriormente, tal hipótese foi confirmada com o auxílio dos ensaios de atividade metanotrófica dos materiais de enchimento (item 5.2.5), bem como pela aplicação das técnicas moleculares de caracterização/identificação da comunidade bacteriana em amostras dos leitos filtrantes (item 5.2.6).

A respeito do efeito do TDLV e da concentração afluente de CH<sub>4</sub> sobre o desempenho dos biofiltros, os seguintes comentários podem ser tecidos a partir das Figuras 5.5-a e 5.5-b anteriores (TDLV = 42,8 min e 29,5 min, respectivamente):

- i) No biofiltro BF-vermiculita, a aplicação de cargas volumétricas de  $3,0 \pm 0,8 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  a  $13,7 \pm 1,1 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  e de concentrações afluentes de CH<sub>4</sub> de  $0,33 \pm 0,09 \text{ \%}_{v/v}$  a  $1,22 \pm 0,06 \text{ \%}_{v/v}$  resultou em eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> estatisticamente iguais ( $\alpha = 0,05$ ), permanecendo estáveis e sistematicamente acima de 90%;

- ii) Para cargas volumétricas variando de  $3,0 \pm 0,8 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  a  $26,7 \pm 1,8 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ , as eficiências de remoção de  $\text{CH}_4$  geralmente foram estatisticamente diferentes nos biofiltros BF-espuma e BF-escória ( $\alpha = 0,05$ ), e variações na concentração de  $\text{CH}_4$  afluyente tiveram maior impacto na remoção do  $\text{CH}_4$  do que variações no TDLV. Esse efeito pode ser melhor entendido a partir das Figuras 5.6-a e 5.6-b, que mostram modelos<sup>4</sup> de interpolação das porcentagens de conversão de  $\text{CH}_4$  nos três biofiltros em função das concentrações de  $\text{CH}_4$  afluyente e dos TDLV, aplicados para o período do estado estacionário.

Por outro lado, decréscimos no TDLV abaixo do limiar de 19,6 min (Figuras 5.5-c e 5.5-d) causaram também decréscimos significativos nas eficiências remoção de  $\text{CH}_4$  para todos os biofiltros avaliados, ao passo que acréscimos nas concentrações de  $\text{CH}_4$  de entrada causaram apenas pequenos decréscimos nas conversões de  $\text{CH}_4$ . Esse efeito também pode ser melhor visualizado nos gráficos de contorno apresentados na Figura 5.6.

Alguns autores relataram grande influência do TDLV e da velocidade superficial do gás na conversão do  $\text{CH}_4$  em biofiltros (NIKIEMA e HEITZ, 2009; NIKIEMA *et al.*, 2009b). No entanto, de acordo com Estrada *et al.* (2014), a transferência de massa do  $\text{CH}_4$  no biofilme é pouco sensível às variações das velocidades superficiais do gás, notadamente para o caso da aplicação de baixas velocidades superficiais ( $15$  a  $20 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ), de certa forma próximas às velocidades superficiais aplicadas nos biofiltros utilizadas no presente estudo ( $1,4$  a  $8,2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

De fato, de acordo com a teoria dos dois filmes (transferência de massa através de interfaces gás-líquido), o  $\text{CH}_4$ , em função de suas constantes da lei de Henry, se situa em um grupo de compostos em que o fluxo de massa entre fases é controlado pela resistência no filme líquido. Dessa forma, o principal mecanismo a influenciar o transporte do  $\text{CH}_4$  na interface gás-líquido é a agitação/turbulência na fase líquida (CUSSLER, 2009; SOUZA, 2010).

---

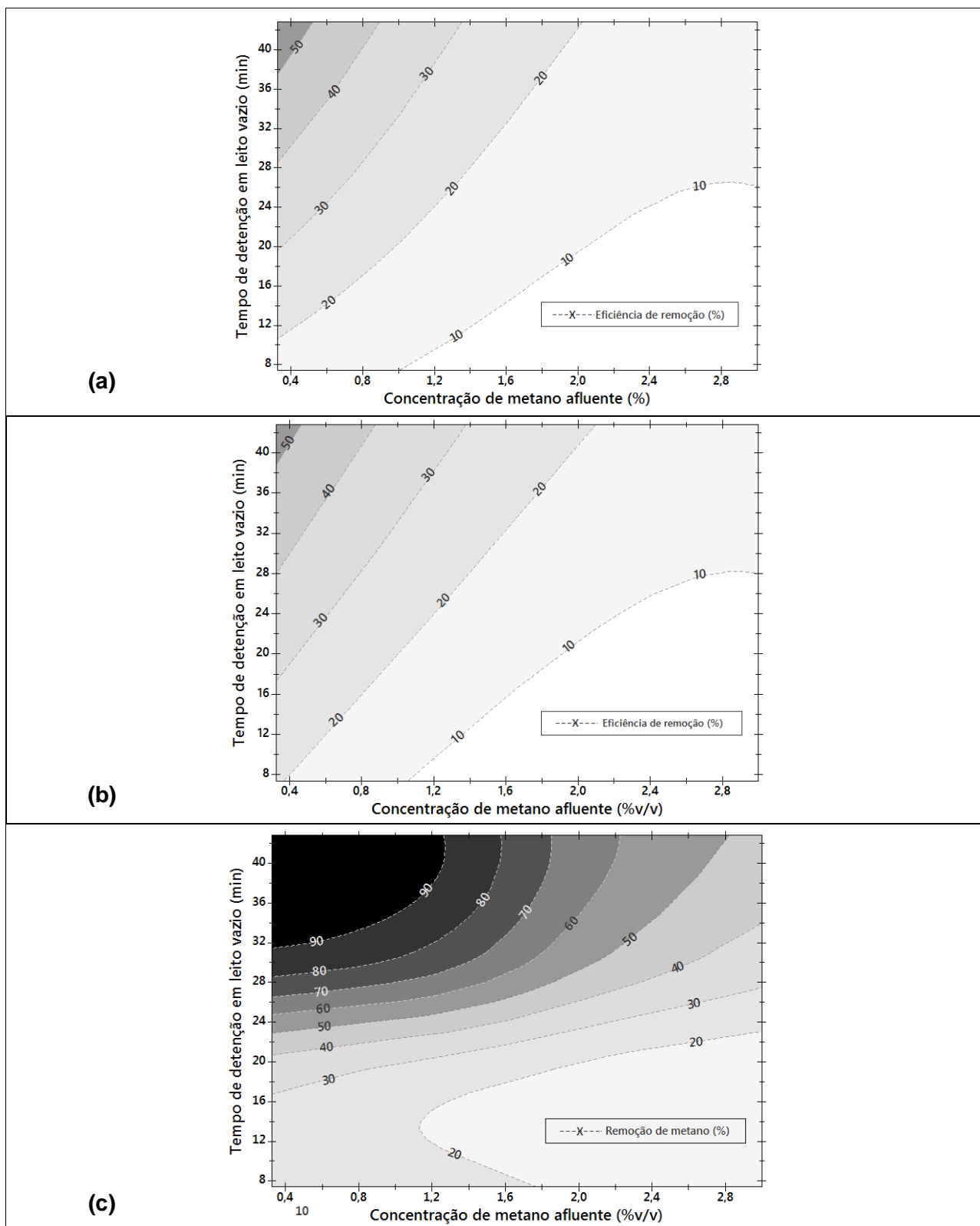
<sup>4</sup> A análise foi feita utilizando o método de interpolação por ponderação das distâncias utilizando o software Minitab 17<sup>®</sup>.

Portanto, o fluxo de substrato ( $\text{CH}_4$ ) para o biofilme é o mesmo, independentemente da velocidade superficial do gás no sistema, uma vez que a concentração de substrato na fase gasosa, e por consequência, no biofilme (governada pela lei de Henry), é a mesma, e a cinética de biodegradação do  $\text{CH}_4$  não será afetada (KENNES e VEIGA, 2001).

Portanto, o aumento da velocidade superficial do gás a uma concentração de substrato constante leva à diminuição do gradiente de concentração na fase gasosa ao longo da profundidade dos materiais de enchimento. Este gradiente pode levar a uma queda na eficiência global do sistema se a profundidade dos materiais de enchimento for insuficiente para garantir o mesmo ou semelhante gradiente de concentração entre a entrada e a saída do sistema. A esse respeito, a Figura 5.7 mostra os perfis de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{CO}_2$  ao longo da profundidade de cada biofiltro para concentrações de  $\text{CH}_4$  afluyente semelhantes ( $0,34 \pm 0,07 \text{ \%}_{\text{v/v}}$ ) e um TDLV fixo (42,8 min). A partir da análise da Figura 5.7, presume-se que seriam necessárias maiores alturas de leito filtrante para a manutenção dos desempenhos dos biofiltros a partir da aplicação de TDLV inferiores a 42,8 min.

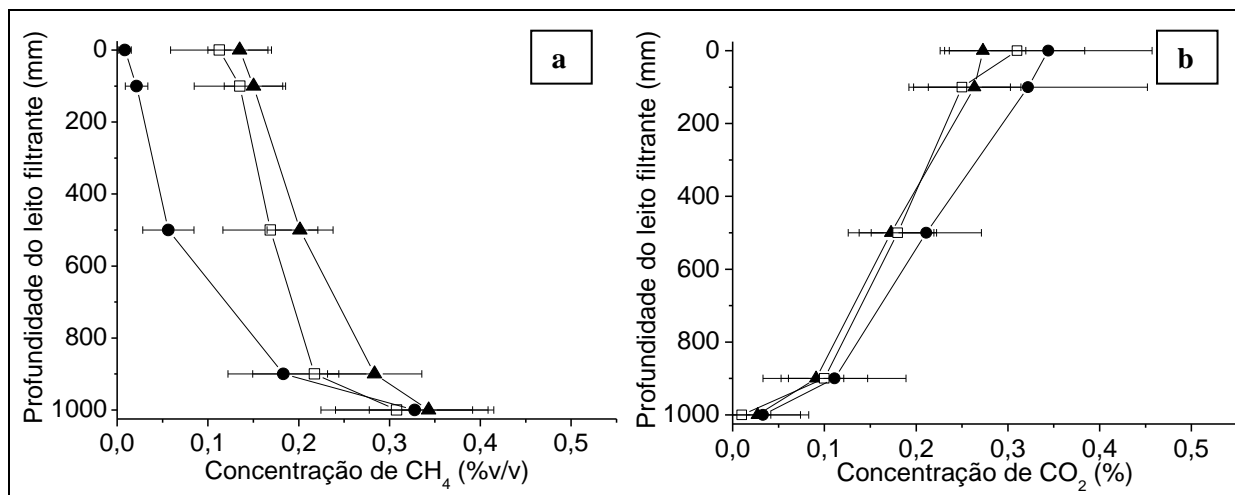
Avaliando-se os modelos de previsão dos desempenhos dos biofiltros (Figuras 5.6-a a 5.6-c) e os dados da literatura (Tabela 2.9), os seguintes comentários podem ser feitos:

- i) Comparado ao biofiltro de Melse e van der Werf (2005), o biofiltro BF-vermiculita utilizado nessa pesquisa poderia apresentar desempenho superior na remoção do  $\text{CH}_4$  quando submetido a uma condição operacional semelhante à empregada pelos autores numa carga volumétrica de  $25 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  (TDLV = 7 min e  $[\text{CH}_{4\text{afl}}] = 0,85 \text{ \%}_{\text{v/v}}$ ), enquanto que, nas mesmas condições, os biofiltros BF-espuma e BF-escória proporcionariam desempenhos semelhantes. Para a menor carga volumétrica aplicada por Melse e van der Werf (2005) ( $0,1 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ; a um TDLV = 80 min e uma  $[\text{CH}_{4\text{afl}}] = 0,075 \text{ \%}_{\text{v/v}}$ ), estima-se que o BF-vermiculita apresentaria desempenho maior que 95% na remoção de  $\text{CH}_4$ , contra o desempenho de 86% relatado pelos autores. Como o biofiltro utilizado por Melse e van der Werf (2005) apresentava características muito semelhantes aos biofiltros utilizados na presente pesquisa, diferindo basicamente em relação ao material utilizado na fração não-orgânica dos leitos filtrantes (perlita expandida e composto numa proporção volumétrica de 40:60), os resultados reforçam o potencial da vermiculita expandida para ser empregado na biofiltração de gases residuais contendo  $\text{CH}_4$ .



**Figura 5.6** – Gráfico de contorno das eficiências de remoção de metano nos biofiltros em função da concentração de metano afluente e do tempo de detenção em leito vazio

(a) biofiltro preenchido com mistura de composto e Biobob®; (b) biofiltro preenchido com mistura de composto e escória de alto-forno; (c) biofiltro preenchido com mistura de composto e vermiculita expandida. A análise foi feita utilizando o método de interpolação por ponderação das distâncias utilizando o software Minitab 17®.



**Figura 5.7** – Perfis das concentrações de metano e dióxido de carbono na fase gasosa ao longo da profundidade dos leitos filtrantes dos biofiltros

(a) perfis de  $\text{CH}_4$ ; (b) perfis de  $\text{CO}_2$ . Materiais de enchimento: composto e  $\blacktriangle$  Biobob<sup>®</sup>;  $\square$  escória de alto-forno; e  $\bullet$  vermiculita expandida. Tempo de detenção em leito vazio = 42,8min. Número de dados: 12 para cada biofiltro. As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados.

- ii) A partir do gráfico de contorno da Figura 5.6-c, é possível estimar que o biofiltro BF-vermiculita apresentaria eficiência de remoção de  $\text{CH}_4$  acima de 95% nas condições operacionais impostas por Pawłowska *et al.* (2011) em seus biofiltros (TDLV = 80 min e  $[\text{CH}_{4\text{af}}] = 0,75 \text{ \%}_{\text{v/v}}$  a  $1,00 \text{ \%}_{\text{v/v}}$ ), sendo essa eficiência de remoção igual ou superior ao desempenho obtido pelos autores (80% a aprox. 100%) utilizando biofiltros preenchidos com misturas de composto e diferentes materiais (perlita expandida, carbonato de cálcio, bentonita e zeólita). A mesma análise não pode ser feita para os biofiltros BF-espuma e BF-escória.
- iii) Se tomados os resultados da pesquisa de Gomez-Cuervo *et al.* (2016), em que foi utilizado um biofiltro preenchido com lascas de madeira, perlita, e composto (numa proporção volumétrica de 50:35:15), o BF-vermiculita apresentaria eficiência de remoção de  $\text{CH}_4$  semelhante (na ordem de 30% ou mais) em uma condição operacional análoga à utilizada pelos autores (TDLV = 8 min e  $[\text{CH}_{4\text{af}}] = 0,2 \text{ \%}_{\text{v/v}}$ ). Já os biofiltros BF-espuma e BF-escória utilizados na presente pesquisa proporcionariam desempenhos inferiores no abatimento do  $\text{CH}_4$ , na ordem de 20%.
- iv) Por outro lado, comparando os resultados das pesquisas realizadas por Nikiema *et al.* (2009a); Nikiema e Heitz (2009); Girard *et al.* (2011); Veillette *et al.* (2012) aos

modelos das Figuras 5.6-a a 5.6-c, pode-se dizer que os biofiltros utilizados na presente pesquisa apresentaram desempenhos inferiores. Porém, é importante destacar que os biofiltros utilizados pelos pesquisadores supracitados eram empacotados somente com material inorgânico (inclusive não revelado pelos autores por questões de confidencialidade), sendo necessária a adição constante de nutrientes ao leito filtrante.

Esses resultados chamam a atenção para o potencial uso da mistura de composto e vermiculita expandida para o tratamento de gases residuais gerados em reatores UASB utilizados para o tratamento de esgoto doméstico, especialmente em países onde os reatores anaeróbios são amplamente utilizados para o tratamento de esgoto.

Se considerado o uso do biofiltro BF-vermiculita para tratar o CH<sub>4</sub> desprendido a partir dos efluentes líquidos gerados em todos os reatores UASB atualmente em operação no Brasil, seria evitada a emissão diária de cerca de 1.580 tCO<sub>2</sub> equivalente. Esse cenário foi estimado considerando as seguintes premissas: i) atualmente cerca de 26,8 milhões de habitantes são atendidos por estações de tratamento de esgoto que empregam reatores UASB no fluxograma de tratamento (são 4.556.000 m<sup>3</sup> de esgoto tratado por dia) (CHERNICHARO *et al.*, submetido); ii) a concentração de CH<sub>4</sub> dissolvido no efluente dos reatores UASB é da ordem de 20 mg.L<sup>-1</sup> (SOUZA *et al.*, 2011); iii) câmaras de dessorção podem transferir cerca de 73% do CH<sub>4</sub> dissolvido para o gás residual (GLÓRIA *et al.*, 2016); iv) o biofiltro BF-vermiculita pode oxidar 95% do CH<sub>4</sub> contido no gás residual (melhor desempenho mostrado na Figura 5.5 com cargas volumétricas de aprox. 3 a 5 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>).

Considerando a utilização de câmaras de dissipação de energia para promover a dessorção do CH<sub>4</sub> dissolvido nos efluentes de reatores UASB (por queda hidráulica e turbilhonamento com ar forçado) e, considerando as dimensões e os parâmetros operacionais típicos utilizados no dimensionamento de câmaras de dissipação de energia destinadas à dessorção de gases dissolvidos (taxa de aplicação superficial = 1,0m<sup>3</sup><sub>esgoto</sub>.m<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>; altura útil = 1m; número de renovações da atmosfera = 12renovações.h<sup>-1</sup>), o BF-vermiculita (operado nas condições supramencionadas) ocuparia área equivalente a 0,4 m<sup>2</sup>.1.000hab<sup>-1</sup> (0,1% da área tipicamente ocupada por um reator UASB), o que chama a atenção para o potencial uso da vermiculita expandida em biofiltros empregados na mitigação de emissões fugitivas de GEE em ETEs.

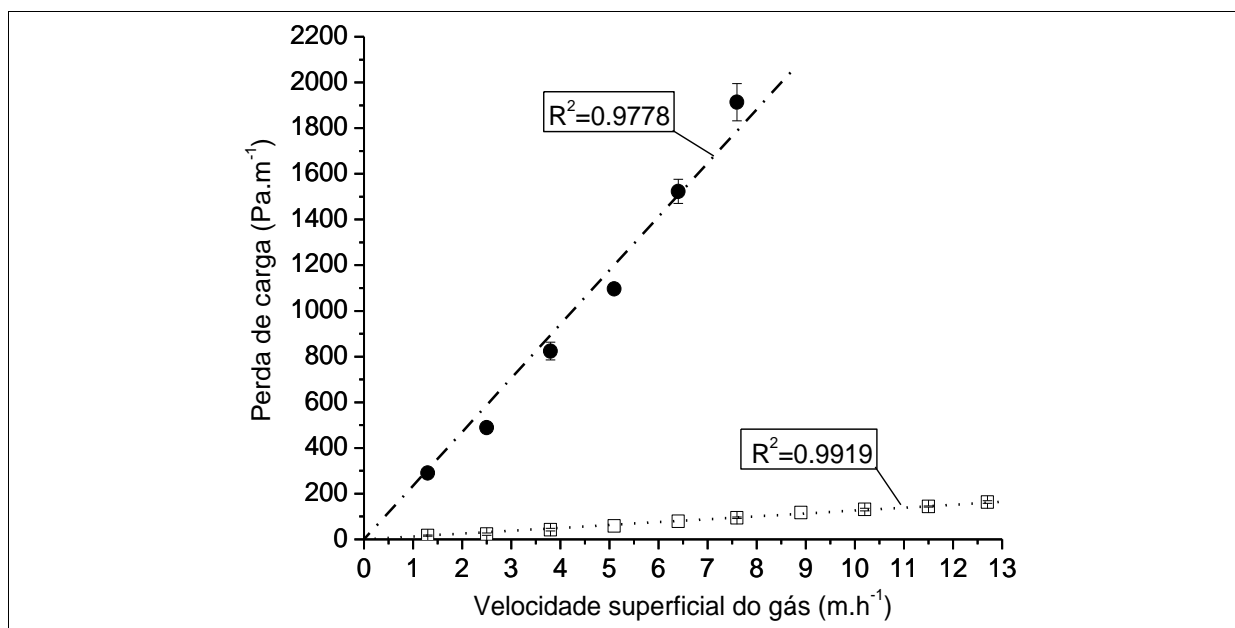
Porém, ressalta-se que para o co-tratamento do CH<sub>4</sub> e do H<sub>2</sub>S (também presente nos gases residuais gerados em reatores UASB), ainda é necessário maior aprofundamento científico. A limitação da transferência de massa do CH<sub>4</sub> no biofilme resulta no uso de TDLV maiores quando comparados aos TDLV aplicados em biofiltros utilizados para o abatimento de odores, o que implica na construção de biofiltros com maiores áreas superficiais. É bastante provável que o maior TDLV seria suficiente para permitir o abatimento de compostos odorantes em biofiltros projetados para a remoção do CH<sub>4</sub> residual. Porém, ainda não se sabe quais seriam as consequências da acidificação do leito filtrante sobre a atividade metanotrófica, sendo essa acidificação recorrente em biofiltros utilizados para abatimento de odores (LEE *et al.*, 2005; SERCU *et al.*, 2005; DUAN *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2006; CHAIPRAPAT *et al.*, 2011).

#### 5.2.4 Perda de carga e compactação dos materiais de enchimento

Ao longo dos 283 dias operacionais foi observada uma compactação gradual dos leitos filtrantes. No final de todo o experimento, foram registrados valores de compactação de 163, 102 e 224mm para os biofiltros BF-espuma, BF-escória e BF-vermiculita, respectivamente. A compactação dos leitos filtrantes não teve relação direta com a perda de carga, uma vez que não foi possível registrar perda de carga no biofiltro BF-espuma ao final do período operacional (medidor de pressão não foi sensível para exibir variações no fluido manométrico), enquanto que para os outros materiais de enchimento um aumento na perda de carga foi observado a partir do aumento do fluxo de gás (Figura 5.8). Pelas mesmas razões mencionadas acima, não foi possível monitorar a perda de carga nos biofiltros no período de partida. Ajustando regressões lineares para os dados representados na Figura 5.8 e aplicando a equação de Darcy, foi possível obter a permeabilidade dos leitos filtrantes (K):  $(3,99 \pm 0,04) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$  para o BF-escória e  $(2,14 \pm 0,05) \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$  para o BF-vermiculita. A menor permeabilidade obtida para o BF-vermiculita provavelmente tem relação com a hidratação da vermiculita e consequente compactação do leito filtrante.

Em biofiltros preenchidos com materiais orgânicos/naturais como composto, turfa e solo, alguns autores relataram perdas de carga variando de 147 Pa.m<sup>-1</sup> (15 mm c.a.m<sup>-1</sup>) a 11.768 Pa.m<sup>-1</sup> (1.200 mm c.a.m<sup>-1</sup>) (CARLSON e LEISER, 1966; MORAES JUNIOR, 1991; WEBSTER *et al.*, 1997; WEF, 2004). Comparando esses dados da literatura com os resultados obtidos no presente trabalho, é possível concluir que os materiais não-orgânicos utilizados na presente

pesquisa proporcionaram melhores propriedades hidrodinâmicas para o leito filtrante dos biofiltros, notadamente para o caso do Biobob® e da escória de alto-forno. No entanto, é importante notar que ainda foram registradas compactações significativas dos materiais de enchimento, o que pode causar dificuldades operacionais caso os materiais sejam usados na mesma proporção em biopercoladores recebendo fase líquida contínua (Ex.: vetores de transferência de massa, biorreatores com duas fases contínuas etc.).

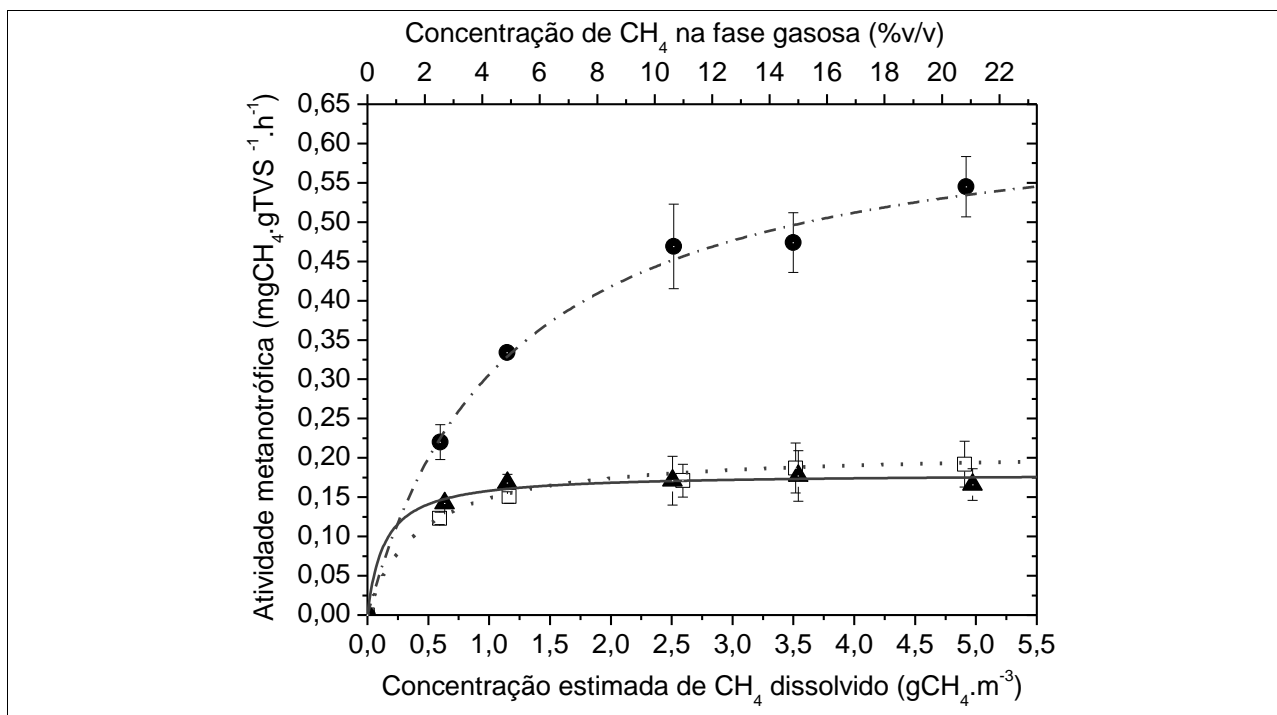


**Figura 5.8** – Perdas de carga nos diferentes leitos filtrante dos biofiltros após 283 dias operacionais em função da velocidade superficial do gás através dos leitos filtrantes.

Materiais de enchimento: - - □ - - composto orgânico e escória de alto forno, e - ● - composto orgânico e vermiculita expandida. Os seguimentos indicam o ajuste linear à equação de Darcy. As barras de erro indicam os desvios padrão. Número de dados: 3 para cada grupo de dados. O medidor de pressão não foi sensível o suficiente para acusar variações no fluido manométrico para o biofiltro preenchido com composto orgânico e Biobob®.

### 5.2.5 Atividade metanotrófica da biomassa presente nos biofiltros

A Figura 5.9 mostra as curvas de saturação de substrato (atividade metanotrófica vs. concentração inicial de CH<sub>4</sub>) representativas de cada material de enchimento no final do período de operação dos biofiltros no estado estacionário. A figura indica tanto as concentrações iniciais de CH<sub>4</sub> medidas na fase gasosa dos frascos utilizados nos ensaios de atividade metanotrófica, quanto apresenta uma estimativa das concentrações iniciais de CH<sub>4</sub> dissolvido na fase aquosa ou no biofilme dos leitos filtrantes (valores que foram efetivamente usados para obter os parâmetros a cinética de Michaelis-Menten).



**Figura 5.9** – Curvas de saturação de substrato obtida nos ensaios de atividade metanotrófica de amostras dos leitos filtrantes dos biofiltros após 283 dias operacionais.

—▲— composto orgânico e Biobob®; - -□- - composto orgânico e escória de alto-forno; -●- composto orgânico e vermiculita expandida. Número de dados: 6 para cada material de enchimento e cada concentração inicial de CH<sub>4</sub>. As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados. As linhas indicam o ajuste dos dados à equação da cinética de Michaelis-Menten.

As taxas máximas de oxidação de CH<sub>4</sub> ( $r_{m\acute{a}x}$ ) e as constantes de saturação ( $K_s$ ) obtidas para os materiais de enchimento foram: i)  $r_{m\acute{a}x} = 0,18 \pm 0,01$  mgCH<sub>4</sub>.gSTV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e  $K_s = 139 \pm 69$  mgCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup> para o biofiltro BF-espuma, ii)  $r_{m\acute{a}x} = 0,21 \pm 0,01$  mgCH<sub>4</sub>.gSTV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e  $K_s = 413 \pm 105$  mgCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup> para o biofiltro BF-escória, iii)  $r_{m\acute{a}x} = 0,66 \pm 0,02$  mgCH<sub>4</sub>.gSTV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e  $K_s = 1.157 \pm 93$  mgCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup> para o biofiltro BF-vermiculita.

Com base nos parâmetros cinéticos obtidos a partir da Figura 5.9, pode-se afirmar que os materiais de enchimento utilizados como leito filtrante forneceram um ambiente adequado para o enriquecimento de bactérias metanotróficas, uma vez que, se comparados aos parâmetros cinéticos obtidos para o inóculo utilizado nos biofiltros (apresentados no item 5.2.1), foram observadas atividades metanotróficas muito superiores ( $r_{m\acute{a}x}$ ).

Tanto o  $r_{m\acute{a}x}$  quanto o  $K_s$  dos materiais de enchimento utilizados nos biofiltros se apresentaram na mesma ordem de grandeza dos parâmetros cinéticos relatados na literatura para biofiltros destinados ao abatimento de CH<sub>4</sub> (LÓPEZ *et al.*, 2013), com destaque para o

$r_{m\acute{a}x}$  do biofiltro BF-vermiculita, que se mostrou acima dos valores comumente relatados na literatura.

Nos biofiltros utilizados por Pawłowska *et al.* (2011), foram relatados valores de  $r_{m\acute{a}x}$  variando de 0,104 mgCH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> a 0,317 mgCH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, enquanto que os valores de  $K_s$  variaram de 1.085 mgCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup> a 3.516 mgCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>. Em amostras de um biofiltro utilizado para o tratamento de CH<sub>4</sub> residual emitido a partir da superfície de um aterro sanitário, Gebert *et al.* (2003) estimaram valor de  $r_{m\acute{a}x}$  equivalente a 0,042 mgCH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e de  $K_s$  igual a 242 mgCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.

Portanto, comparados aos dados da literatura, os resultados do presente estudo mostram que as bactérias metanotróficas existentes nos biofiltros no 283º dia operacional tinham baixa afinidade pelo CH<sub>4</sub> (elevados valores de  $K_s$ ), mas também altas taxas máximas de oxidação de CH<sub>4</sub>, notadamente no material de enchimento constituído pela mistura de composto orgânico e vermiculita. Como pode ser apreendido na Figura 5.9, as bactérias metanotróficas dos materiais de enchimento dos biofiltros BFespuma e BF-escória apresentaram parâmetros cinéticos muito semelhantes, diferindo uns dos outros apenas na afinidade pelo CH<sub>4</sub> (uma menor afinidade para o último). Esses resultados explicam os desempenhos muito semelhantes de ambos os biofiltros e, possivelmente, indicam que as frações não-orgânicas dos leitos filtrantes (Biobob<sup>®</sup> e escória de alto-forno) tiveram a função de proporcionar melhores propriedades mecânicas /hidrodinâmicas para os leitos filtrantes e, secundariamente, a função de fornecer superfície adicional para o crescimento da biomassa. Por outro lado, a taxa de oxidação de CH<sub>4</sub> muito mais elevada no biofiltro BF-vermiculita (cerca de três vezes maior do que dos demais biofiltros) pode explicar o melhor desempenho desse biofiltro e reforça a hipótese de que vermiculita expandida fornece um ambiente atraente para o crescimento microbiano (possivelmente em função da maior capacidade de retenção de água ou facilidade de hidratação).

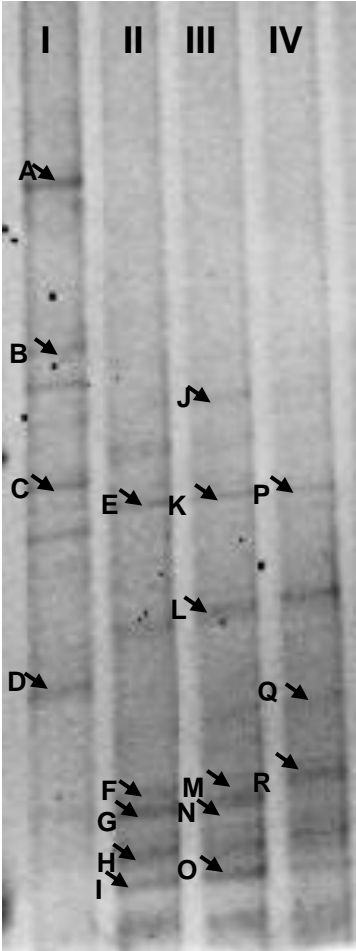
A partir dos testes de atividade metanotrófica também hipostenizou-se que, para a faixa típica das concentrações de CH<sub>4</sub> encontrados nos gases residuais emitidos a partir dos efluentes líquidos de reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico (até 3,2 %<sub>v/v</sub>), uma solubilização adicional do CH<sub>4</sub> no biofilme dos biofiltros (por exemplo, pela adição de vetores de transferência de massa à fase líquida dos biofiltros) não levaria a um aumento imediato e significativo na atividade metanotrófica para os biofiltros BF-espuma e BF-escória. A

quantidade de CH<sub>4</sub> dissolvido no biofilme sem adição de vetor de transferência de massa já era suficiente para assegurar uma taxa de oxidação CH<sub>4</sub> próxima à  $r_{m\acute{a}x}$ . Para aumentar a taxa de oxidação de CH<sub>4</sub>, seria necessário um ajuste da cinética por uma mudança na comunidade das bactérias metanotróficas ou promoção de condições para o aumento da biomassa no meio suporte (uso de materiais com maiores áreas específicas, por exemplo). Por outro lado, uma solubilização adicional do CH<sub>4</sub> gasoso no interior do biofilme do biofiltro BF-vermiculita expandida levaria a um aumento imediato da atividade metanotrófica. Nesse caso, a concentração de CH<sub>4</sub> dissolvido original no biofilme (resultante da concentração de CH<sub>4</sub> gasoso típica dos gases residuais) era menor do que  $K_s$  (ver Figura 5.9). Infelizmente essa hipótese não pôde ser confirmada devido à falha dos sistemas na segunda etapa da pesquisa, conforme tratado no item 5.4.

### 5.2.6 Diversidade bacteriana

A Figura 5.10 apresenta os perfis de DGGE da comunidade bacteriana obtidos para a amostra coletada a partir da cultura previamente enriquecida (utilizada como inóculo), e para as amostras dos leitos filtrantes dos biofiltros, coletadas após 283 dias operacionais. As bandas mais representativas foram identificadas e excisadas, e o DNA foi sequenciado para a identificação dos microrganismos. Os microrganismos identificados foram relacionados na Figura 5.10.

A identificação das bandas isoladas a partir do gel de DGGE revelou que as sequências obtidas estiveram relacionadas com micro-organismos dos filos *Acidobacteria*, *Proteobacteria*, *Chloroflexi*, *Firmicutes*, *Actinobacteria*. Sequências de bactérias metanotróficas relacionadas ao gênero *Methylocystis* foram detectadas em quase todas as amostras, exceto na amostra do inóculo.

Perfil do gel	Banda	RDP Classifier	Blastn	Similaridade <sup>1</sup> (%)	Nº de Acesso
	A	<i>Blastocatella sp</i>	<i>Blastocatella fastidiosa</i>	96	NR_118350.1
	B	<i>Rhodocyclales</i>	<i>Rhodocyclaceae</i> não cultivado	84	HQ834721.1
	C	<i>Anaerolineaceae</i>	<i>Anaerolinea thermolimos</i>	86	NR_040970.1
	D	<i>Burkholderiales</i>	<i>Burkholderiales</i>	94	JN_820030.1
	E	<i>Blastocatella sp</i>	<i>Blastocatella fastidiosa</i>	96	NR_118350.1
	F	<i>Rhizobiales</i>	<i>Methylocystis echinoides</i>	97	NR_025544.1
	G	<i>Methylocystis sp</i>	<i>Methylocystis parvus</i>	96	NR_044946.1
	H	<i>Firmicutes</i>	<i>Peptostreptococcus anaerobius</i>	91	NR_042847.1
	I	<i>Actinobacteria</i>	<i>Nocardioides luteus</i>	90	NR_044982.2
	J	<i>Bellilinea sp</i>	<i>Bellilinea caldifistulae</i>	96	NR_041354.1
	K	<i>Burkholderiales</i>	<i>Methylibium petroleiphilum</i>	95	NR_041768.1
	L	<i>Burkholderiales</i>	<i>Acidovorax wautersii</i>	86	NR_109656.1
	M	<i>Methylocystis sp</i>	<i>Methylocystis echinoides</i>	97	NR_025544.1
	N	<i>Rhizobiales</i>	<i>Methylocystis parvus</i>	95	NR_044946.1
	O	<i>Propionibacteriaceae</i>	<i>Nocardioides luteus</i>	90	NR_044982.2
	P	<i>Burkholderiales</i>	<i>Methylibium petroleiphilum</i>	92	NR_041768.1
	Q	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Methylocystis heyeri</i>	91	NR_125534.1
	R	<i>Rhizobiales</i>	<i>Methylocystis echinoides</i>	93	NR_025544.1

**Figura 5.10** – Perfil do gel de DGGE contendo fragmentos de DNAr 16S amplificados com primers para Bacteria (1055F/1392R-GC) das amostras do inóculo e dos leitos filtrantes dos biofiltros após 283 dias operacionais

As canaletas referem-se às amostras (I) inóculo; (II) BF-espuma (III) BF-escória; (IV) BF-vermiculita. A identificação com as letras A a R refere-se às bandas recortadas e identificadas a partir do sequenciamento. A identificação das bandas de DGGE foi feita a partir do *RDP Classifier* e *Blastn*. As sequências de bactérias envolvidas na oxidação de metano estão em negrito.

<sup>1</sup> As porcentagens representam similaridade entre as sequências das bandas de DNA do DGGE com as sequências mais próximas no *GenBank*.

O índice de diversidade de Shannon-Wiener revelou uma diminuição da diversidade bacteriana durante a operação dos biofiltros, exibindo valores menores nas amostras dos materiais de enchimento (BF-espuma = 0,83; BF-escória = 0,80; BF-vermiculita = 0,74); comparados ao valor obtido para o inóculo (0,87).

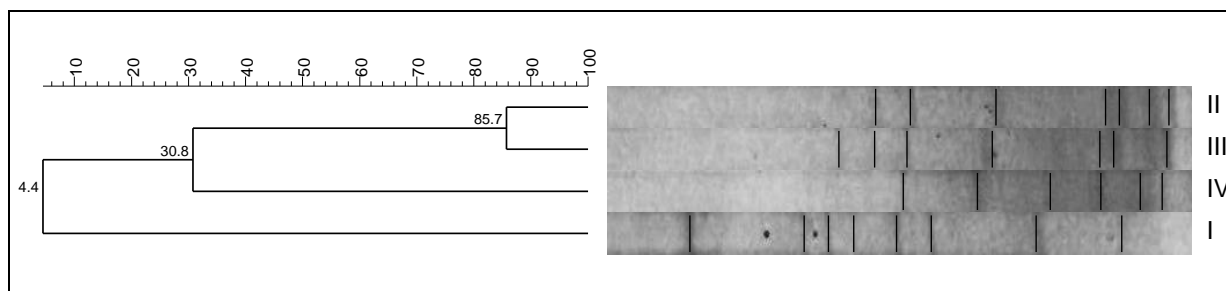
Na amostra do inóculo (canaleta I da Figura 5.10), as bandas isoladas não revelaram a presença de bactérias envolvidas na oxidação de CH<sub>4</sub>, porém elas possivelmente estavam presentes em concentrações muito baixas, já que se observou atividade metanotrófica na amostra, mesmo que baixa (ver item 5.2.1). Ademais, nessa amostra foi observada uma banda de DNA de baixa intensidade e altura, possivelmente relacionada às bandas F, M e R isoladas nas amostras II, III e IV ou às bandas G e N isoladas das amostras II e III (relacionadas às bactérias metanotróficas *Methylocystis echinoides* e *Methylocystis parvus*).

Além disso, na amostra do inóculo foram identificadas bactérias afiliadas com a família *Rhodocyclaceae*, e ordem *Burkholderiales*. Membros dessa família e ordem já foram relatados em lodos ativados e podem estar associados a diversos metabolismos, inclusive bactérias do gênero *Methylibium* pertencente à ordem *Burkholderiales* podem assimilar compostos de carbono contendo um ou mais átomos de carbono (Ex.: metanol, metilamina etc.), como é o caso das bactérias metilotróficas (NAKATSU *et al.*, 2006).

Membros da família *Rhodocyclaceae* são encontrados no solo, em estações de tratamento de esgoto, em águas superficiais naturais ou degradadas, e em raízes de plantas (ROSENBERG *et al.*, 2014); enquanto que as bactérias pertencentes à ordem *Burkholderiales* podem ser encontradas em ambientes aeróbios, anaeróbios e anóxicos (utilizando o nitrato como aceptor final de elétrons), a exemplo da rizosfera de plantas (GARRITY *et al.*, 2006; MADIGAN *et al.*, 2016). Bactérias membros dessa família e dessa ordem são fixadoras de nitrogênio e possivelmente tiveram origem no substrato da compostagem de resíduos verdes utilizado na composição do inóculo.

Os perfis do gel de DGGE das amostras dos materiais de enchimento (canaletas II a IV da Figura 5.10) apresentaram várias bandas em comum, sendo identificadas algumas bandas de bactérias metanotróficas do grupo filogenético tipo II, pertencentes ao gênero *Methylocystis* (bandas F, G, M, N e R). De fato, a similaridade das amostras II (BF-espuma) e III (BF-escória) pôde ser comprovada pelo dendograma dos perfis das bandas do gel de DGGE (Figura 5.11) que revelou 86% de similaridade entre essas amostras. No dendograma, a amostra IV (BF-vermiculita) mostrou-se dissimilar às amostras dos materiais de enchimento dos demais biofiltros (apenas 31% de similaridade), o que de fato demonstra que esse material de enchimento proporcionou um ambiente diferenciado para o enriquecimento da biomassa. A amostra do inóculo se mostrou bastante dissimilar às amostras coletadas nos materiais de

enchimento dos biofiltros, indicando que as condições operacionais dos filtros selecionaram para bactérias metanotróficas e outras presentes na comunidade.



**Figura 5.11**– Dendrograma dos perfis das bandas do gel de DGGE com porcentagem de similaridade entre as amostras do inóculo e dos materiais de enchimento dos biofiltros após 283 dias operacionais

Os valores nos pontos de ramificação do dendrograma referem-se à similaridade. Legenda das amostras: (I) inóculo; (II) BF-espuma (III) BF-escória; (IV) BF-vermiculita.

Importante notar que em nenhuma amostra foram identificadas bactérias metanotróficas pertencentes ao grupo filogenético do tipo I (Ex.: *Methylobacter*, *Methylomonas*, *Methylomicrobium*, *Methylosoma* etc.). Esses resultados são condizentes com as constantes cinéticas encontradas nos ensaios de atividade metanotrófica realizados nas amostras dos materiais de enchimento dos biofiltros (item 5.2.5), em que foram observados elevados valores de  $K_s$ .

A maior expressão da enzima p-MMO (presente em todos os grupos de bactérias metanotróficas) geralmente está relacionada a uma maior afinidade das bactérias pelo  $\text{CH}_4$  (menores valores de  $K_s$ ), enquanto que a expressão da enzima sMMO (presente somente em bactérias metanotróficas do tipo II) relaciona-se a uma menor afinidade pelo  $\text{CH}_4$  (maiores valores de  $K_s$ ) (BÉDARD e KNOWLES, 1989), como foi observado no presente estudo.

A concentração de cobre é um dos fatores que determinam a maior expressão de umas das duas formas da enzima MMO em culturas de bactérias metanotróficas (MURRELL *et al.*, 2000; CANTERA *et al.*, 2016). Concentrações de cobre menores que  $0,8 \mu\text{M}$  podem favorecer a síntese da enzima sMMO, enquanto que a enzima pMMO pode ser sintetizada em qualquer concentração de cobre, sendo a sua expressão mais relevante quanto maior for a concentração de cobre (SEMRAU *et al.*, 2010). Adicionalmente, a concentração de nitrogênio inorgânico e  $\text{CH}_4$  também podem ser fatores determinantes. Bactérias metanotróficas tipo II geralmente são dominantes em ambientes com altas concentrações de  $\text{CH}_4$  e baixas concentrações de

nitrogênio inorgânico, devido à sua capacidade de fixação de nitrogênio (CANTERA *et al.*, 2016).

Dessa forma, é possível que a baixa concentração de cobre do meio nutriente utilizado nesta pesquisa (GIRARD *et al.*, 2011), equivalente a 1,1  $\mu\text{M}$ , aliada à alta concentração do  $\text{CH}_4$  na atmosfera dos frascos de inóculo (10 %<sub>v/v</sub>), tenha favorecido o enriquecimento de bactérias metanotróficas do tipo II nos sistemas. Contudo, é importante destacar que as bactérias metanotróficas enriquecidas nos biofiltros possivelmente não tiveram origem exclusiva no inóculo utilizado, podendo parte ser advindas do composto orgânico utilizado no leito filtrante, onde as concentrações de cobre (não determinadas), nitrogênio e  $\text{CH}_4$  (durante as fases operacionais dos reatores) foram muito diferentes das concentrações utilizadas no preparo das culturas enriquecidas.

Por fim, é importante destacar a banda de DNA indicada pela letra Q no gel de DGGE (Figura 5.10), a qual foi identificada somente na amostra IV. Essa banda correspondeu à espécie *Methylocystis heyeri*, metanotrófica tipo II classe das alfa-proteobactérias. A ocorrência dessa espécie somente no biofiltro BR-vermiculita pode ter sido fator-chave para justificar a melhor performance e maior atividade da biomassa enriquecida nesse biorreator.

Além das bactérias metanotróficas do gênero *Methylocystis*, nas amostras III (BF-escória) e IV (BF-vermiculita) foram identificadas bandas relacionadas à bactéria *Methylibium petroleiphilum* (bandas K e P), membro da ordem *Burkholderiales* (classe das *Betaproteobacteria*). Essa espécie foi identificada e isolada a partir de culturas obtidas em biofiltros utilizados para o tratamento de gases residuais gerados em refinarias de petróleo, sendo o seu metabolismo relacionado à degradação aeróbia do éter metil terc-butílico, de compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos e de hidrocarbonetos de cadeia curta ( $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{12}$ ) (HANSON *et al.*, 1999; NAKATSU *et al.*, 2006; KANE *et al.*, 2007). É uma metilotrófica facultativa, sendo portanto capaz de assimilar metanol e formaldeído como única fonte de carbono e energia (NAKATSU *et al.*, 2006).

Na literatura não foram encontrados registros da presença de bactérias desse gênero em amostras de lodos ativados ou de substratos da compostagem de resíduos verdes, que foram os materiais utilizados na composição do inóculo. Também não foram encontrados registros da presença dessas bactérias em biofiltros ou biopercoladores utilizados no abatimento do CH<sub>4</sub>. Como as bactérias *Methylibium* podem assimilar os produtos do metabolismo das bactérias metanotróficas (metanol e formaldeído), o enriquecimento dessas bactérias nos biofiltros BF-escória e BF-vermiculita pode indicar um processo de sintrofia entre bactérias desse gênero e membros do gênero *Methylocystis*. Ademais, na literatura há registros da presença de estruturas intracelulares típicas de bactérias metanotróficas em espécies de *Methylibium*, incluído a presença da enzima sMMO (HANSON *et al.*, 1999), embora não existam registros de atividade metanotrófica da espécie *Methylibium petroleiphilum*.

Portanto, a identificação de membros do gênero *Methylibium* nos biofiltros utilizados na presente pesquisa pode ser uma importante descoberta para futuros trabalhos sobre a elucidação do metabolismo dessas bactérias. Entretanto, não se descarta a possibilidade de que essas bactérias tenham sido enriquecidas nos biofiltros devido à presença de hidrocarbonetos de baixo peso molecular no gás residual. Como o CH<sub>4</sub> utilizado na formulação do gás residual possuía grau de pureza industrial (99%) e provavelmente foi fabricado a partir do processamento do gás natural ou do petróleo (gás de refinaria), é possível que tenha impurezas advindas desses processos industriais.

Outras bandas do DGGE (bandas A e E) foram identificadas com maior grau de similaridade com sequências do *GenBank*, sendo elas pertencentes às amostras I (inóculo) e II (BF-espuma), e representadas pela espécie *Blastocatella fastidiosa*. Essas bactérias são membros do filo *Acidobacteria*, são abundantes em solo e possuem metabolismo quimioheterotrófico (FOESEL *et al.*, 2013). Nessa pesquisa, tiveram provável origem no substrato da compostagem de resíduos verdes utilizado na composição do inóculo.

## 5.3 Seleção dos vetores de transferência de massa

### 5.3.1 Ensaio de solubilidade do metano nas substâncias candidatas a vetores de transferência de massa

A Tabela 5.3 a seguir mostra os resultados obtidos a partir dos ensaios de solubilidade do CH<sub>4</sub> nos vetores de transferência de massa. Foram avaliadas misturas de óleo de silicone, óleo de soja, Tween 20 (surfactante) e propilenoglicol em diversas proporções, bem como ensaios controle contendo somente água destilada (branco). Para a identificação dos ensaios na Tabela 5.3, utilizou-se como referência os grupos de ensaios apresentados na Tabela 4.6 do capítulo material e métodos.

Para os ensaios controle, observou-se um valor médio da constante de Henry (H) equivalente a  $23,4 \pm 1,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{atm}^{-1}$ , dentro do esperado segundo o valor reportado na literatura para a solubilidade do CH<sub>4</sub> (pressão parcial = 101,3 kPa) em água a 20 °C, que é  $23,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{atm}^{-1}$  (PERRY e GREEN, 2007). Já nos ensaios com os vetores de transferência de massa, o valor médio de H variou em função dos teores das substâncias na mistura em água, conforme mostram os gráficos de superfície nas Figuras 5.12 a 5.14. Os efeitos dos teores dos vetores de transferência de massa e suas interações são também representados graficamente nas Figuras 5.12-a a 5.14-a através dos gráficos de Pareto, que mostram os efeitos significativos na solubilidade do CH<sub>4</sub> (constante de Henry) a um nível de significância de 5%.

Conforme pode ser apreendido na Figura 5-12a, nos ensaios de solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas de óleo de soja (5 %<sub>v/v</sub> a 20 %<sub>v/v</sub>), propilenoglicol (40 %<sub>v/v</sub> a 60 %<sub>v/v</sub>) e surfactante Tween 20 (0,1 %<sub>v/v</sub> a 0,5 %<sub>v/v</sub>), as variações nos teores de óleo de soja e de surfactante Tween 20 exibiram efeitos estatisticamente significativos sobre a solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas líquidas, enquanto que variações nas frações volumétricas do propilenoglicol não acarretaram em mudanças significativas na solubilidade do gás.

**Tabela 5.3** – Sumário dos resultados dos testes de solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas de óleo (de silicone ou de soja), propilenoglicol e Tween 20 em água a 20 °C e 101,8 kPa ou aprox. 10.400 mm c.a.

Ensaio (grupo de ensaio Tabela 4.6)	Óleo de soja (% v/v)	Óleo de silicone (% v/v)	Propilenoglicol (% v/v)	Tween 20 (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] inicial (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] no equilíbrio (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] dissolvido no equilíbrio (g.m <sup>-3</sup> )	Constante de Henry - H		Coef. de partição ou de Ostwald (K <sub>wa</sub> ou L) L x 10 <sup>2</sup>
								(g.m <sup>-3</sup> .atm <sup>-1</sup> )	(adimensional)	
1(branco)	-	-	-	-	3,279	3,201	0,7542	23,00	28,2	3,54
2(branco)	-	-	-	-	3,259	3,179	0,7705	23,64	27,5	3,64
3(branco)	-	-	-	-	3,300	3,230	0,6738	20,42	31,9	3,13
4(branco)	-	-	-	-	3,260	3,178	0,7880	24,18	26,8	3,73
5(branco)	-	-	-	-	1,727	1,685	0,4050	23,46	27,7	3,61
6(branco)	-	-	-	-	1,718	1,674	0,4288	24,96	26,0	3,85
7(branco)	-	-	-	-	1,713	1,671	0,4120	24,05	27,0	3,71
8(grupo I)	-	5	40	0,5	3,162	3,055	1,0269	32,48	19,8	5,05
9(grupo I)	-	20	40	0,1	3,149	2,889	2,5094	79,68	7,7	13,05
10(grupo I)	-	5	60	0,1	3,182	3,021	1,5444	48,53	13,0	7,68
11(grupo I)	-	20	60	0,5	3,124	2,783	3,3049	105,80	5,6	17,85
12(grupo I)	-	5	40	0,5	3,152	3,020	1,2751	40,45	15,8	6,34
13(grupo I)	-	20	40	0,1	3,183	2,896	2,7537	86,51	7,0	14,29
14(grupo I)	-	5	60	0,1	3,155	3,012	1,3720	43,49	14,6	6,84
15(grupo I)	-	20	60	0,5	3,109	2,772	3,2289	103,84	5,7	17,50
16(grupo I)	-	12,5	50	0,3	3,145	2,924	2,1384	67,99	9,1	10,99
17(grupo I)	-	12,5	50	0,3	3,218	3,007	2,0404	63,41	9,8	10,20
18	-	12,5	50	-	3,174	2,978	1,8725	59,00	10,6	9,45
19	-	12,5	50	-	3,183	2,967	2,0904	65,68	9,4	10,59
20(grupo I)	-	5	40	0,5	1,569	1,536	0,3157	20,12	32,4	3,09
21(grupo I)	-	20	40	0,1	1,608	1,472	1,3121	81,58	7,5	13,39
22(grupo I)	-	5	60	0,1	1,620	1,538	0,7795	48,12	13,1	7,61

Ensaio (grupo de ensaio Tabela 4.6)	Óleo de soja (% v/v)	Óleo de silicone (% v/v)	Propilenoglicol (% v/v)	Tween 20 (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] inicial (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] no equilíbrio (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] dissolvido no equilíbrio (g.m <sup>-3</sup> )	Constante de Henry - H (g.m <sup>-3</sup> .atm <sup>-1</sup> )	(adimensional)	Coef. de partição ou de Ostwald (K <sub>wa</sub> ou L) L x 10 <sup>2</sup>
23(grupo I)	-	20	60	0,5	1,595	1,433	1,5646	98,10	6,1	16,40
24(grupo I)	-	5	40	0,5	1,635	1,566	0,6628	40,55	15,7	6,36
25(grupo I)	-	20	40	0,1	1,621	1,471	1,4452	89,13	6,8	14,77
26(grupo I)	-	5	60	0,1	1,613	1,538	0,7172	44,47	14,3	7,01
27(grupo I)	-	20	60	0,5	1,750	1,565	1,7727	101,30	5,9	17,02
28(grupo I)	-	12,5	50	0,3	1,721	1,596	1,2031	69,92	8,8	11,33
29(grupo I)	-	12,5	50	0,3	1,722	1,600	1,1765	68,34	9,1	11,05
30(grupo II)	5	-	40	0,5	3,215	3,093	1,1768	36,60	17,5	5,72
31(grupo II)	20	-	40	0,1	3,166	2,935	2,2224	70,21	8,8	11,38
32(grupo II)	5	-	60	0,1	3,123	2,952	1,6225	51,96	12,1	8,26
33(grupo II)	20	-	60	0,5	3,154	2,957	1,9074	60,48	10,3	9,69
34(grupo II)	5	-	40	0,5	3,184	3,075	1,0590	33,26	19,3	5,18
35(grupo II)	20	-	40	0,1	3,194	2,946	2,3762	74,40	8,3	12,12
36(grupo II)	5	-	60	0,1	3,209	3,040	1,6297	50,78	12,4	8,06
37(grupo II)	20	-	60	0,5	3,210	2,996	2,0534	63,96	9,7	10,30
38(grupo II)	12,5	-	50	0,3	3,196	2,964	2,2391	70,05	8,8	11,35
39(grupo II)	12,5	-	50	0,3	3,165	2,959	1,9987	63,14	9,9	10,15
40	12,5	-	50	-	2,939	2,737	1,9522	66,42	9,3	10,72
41	12,5	-	50	-	3,062	2,876	1,8084	59,06	10,6	9,45
42(grupo II)	5	-	40	0,5	1,701	1,625	0,7262	42,70	14,9	6,71
43(grupo II)	20	-	40	0,1	1,642	1,531	1,0638	64,79	9,6	10,44
44(grupo II)	5	-	60	0,1	1,715	1,637	0,7355	42,90	14,8	6,75
45(grupo II)	20	-	60	0,5	1,655	1,540	1,1151	67,37	9,2	10,88
46(grupo II)	5	-	40	0,5	1,701	1,628	0,7023	41,28	15,4	6,48

Ensaio (grupo de ensaio Tabela 4.6)	Óleo de soja (% v/v)	Óleo de silicone (% v/v)	Propilenoglicol (% v/v)	Tween 20 (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] inicial (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] no equilíbrio (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] dissolvido no equilíbrio (g.m <sup>-3</sup> )	Constante de Henry - H (g.m <sup>-3</sup> .atm <sup>-1</sup> )	(adimensional)	Coef. de partição ou de Ostwald (K <sub>wa</sub> ou L) L x 10 <sup>2</sup>
47(grupo II)	20	-	40	0,1	1,684	1,574	1,0602	62,95	9,9	10,12
48(grupo II)	5	-	60	0,1	1,684	1,594	0,8736	51,87	12,1	8,24
49(grupo II)	20	-	60	0,5	1,696	1,587	1,0433	61,52	10,1	9,88
50(grupo II)	12,5	-	50	0,3	1,688	1,605	0,7996	47,37	13,4	7,49
51(grupo II)	12,5	-	50	0,3	1,689	1,597	0,8937	52,91	11,9	8,41
52(grupos III e IV)	-	50	-	-	3,214	2,648	5,4510	169,61	3,2	30,94
53(grupos III e IV)	-	50	-	-	3,226	2,665	5,4164	167,89	3,3	30,54
54(grupo III)	-	50	50	-	3,155	2,568	5,6055	177,65	3,0	32,80
55(grupo III)	-	50	50	-	3,139	2,554	5,6584	180,28	3,0	33,29
56(grupo III)	-	25	25	-	3,236	2,862	3,6087	111,53	5,3	18,95
57(grupo III)	-	25	25	-	3,237	2,865	3,5650	110,14	5,3	18,70
58(grupo III)	-	-	50	-	3,255	3,122	1,2757	39,19	16,3	6,14
59(grupo III)	-	-	50	-	3,272	3,121	1,4527	44,39	14,3	7,00
60(grupo IV)	50	-	-	-	3,258	2,896	3,4862	107,02	5,5	18,09
61(grupo IV)	50	-	-	-	3,248	2,858	3,7723	116,14	5,0	19,83
62(grupo IV)	50	-	50	-	3,012	2,576	4,1638	138,23	4,1	24,29
63(grupo IV)	50	-	50	-	3,229	2,751	4,6350	143,54	3,9	25,32
64(grupo IV)	25	-	25	-	3,205	2,975	2,2286	69,53	8,9	11,26
65(grupo IV)	25	-	25	-	3,067	2,851	2,0880	68,08	9,1	11,00
66(grupo III)	-	50	-	-	1,498	1,216	2,7130	181,14	3,0	33,53
67(grupo III)	-	50	-	-	1,495	1,216	2,6957	180,31	3,0	33,32
68(grupo III)	-	50	50	-	1,460	1,192	2,5559	175,06	3,1	32,22
69(grupo III)	-	50	50	-	1,445	1,168	2,6849	185,82	2,9	34,55
70(grupo III)	-	25	25	-	1,713	1,499	2,0497	119,66	4,9	20,55

Ensaio (grupo de ensaio Tabela 4.6)	Óleo de soja (% v/v)	Óleo de silicone (% v/v)	Propilenoglicol (% v/v)	Tween 20 (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] inicial (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] no equilíbrio (% v/v)	[CH <sub>4</sub> ] dissolvido no equilíbrio (g.m <sup>-3</sup> )	Constante de Henry - H (g.m <sup>-3</sup> .atm <sup>-1</sup> )	(adimensional)	Coef. de partição ou de Ostwald (K <sub>wa</sub> ou L) L x 10 <sup>2</sup>
71(grupo III)	-	25	25	-	1,679	1,498	1,7473	104,06	5,7	17,53
72(grupos III e IV)	-	-	50	-	1,660	1,603	0,5505	33,16	19,4	5,16
73(grupos III e IV)	-	-	50	-	1,534	1,455	0,7545	49,20	12,8	7,79
74(grupo IV)	50	-	-	-	1,689	1,511	1,6939	100,30	5,9	16,84
75(grupo IV)	50	-	-	-	1,661	1,491	1,6497	99,32	6,0	16,63
76(grupo IV)	50	-	50	-	1,652	1,416	2,2838	138,22	4,1	24,24
77(grupo IV)	50	-	50	-	1,655	1,411	2,3403	141,40	4,0	24,92
78(grupo IV)	25	-	25	-	1,683	1,553	1,2504	74,29	8,3	12,10
79(grupo IV)	25	-	25	-	1,713	1,579	1,2848	75,02	8,2	12,23

A partir do modelo de solubilidade obtido nos ensaios (Equação 5.1), foi possível observar um efeito negativo da presença do surfactante e um incremento de até três vezes na solubilidade do CH<sub>4</sub> quando utilizadas misturas de 20 %<sub>v/v</sub> de óleo de soja, 60 %<sub>v/v</sub> de propilenoglicol e 0,1 %<sub>v/v</sub> de surfactante Tween20 (se comparada à solubilidade do gás em água).

$$H = 28,5 + 3,03 \times [\text{óleo de soja}] + 0,154 \times [\text{propilenoglicol}] - 19,59 \times [\text{Tween20}] - 0,0632 \times [\text{óleo de soja}]^2 \quad (5.1)$$

Em que:

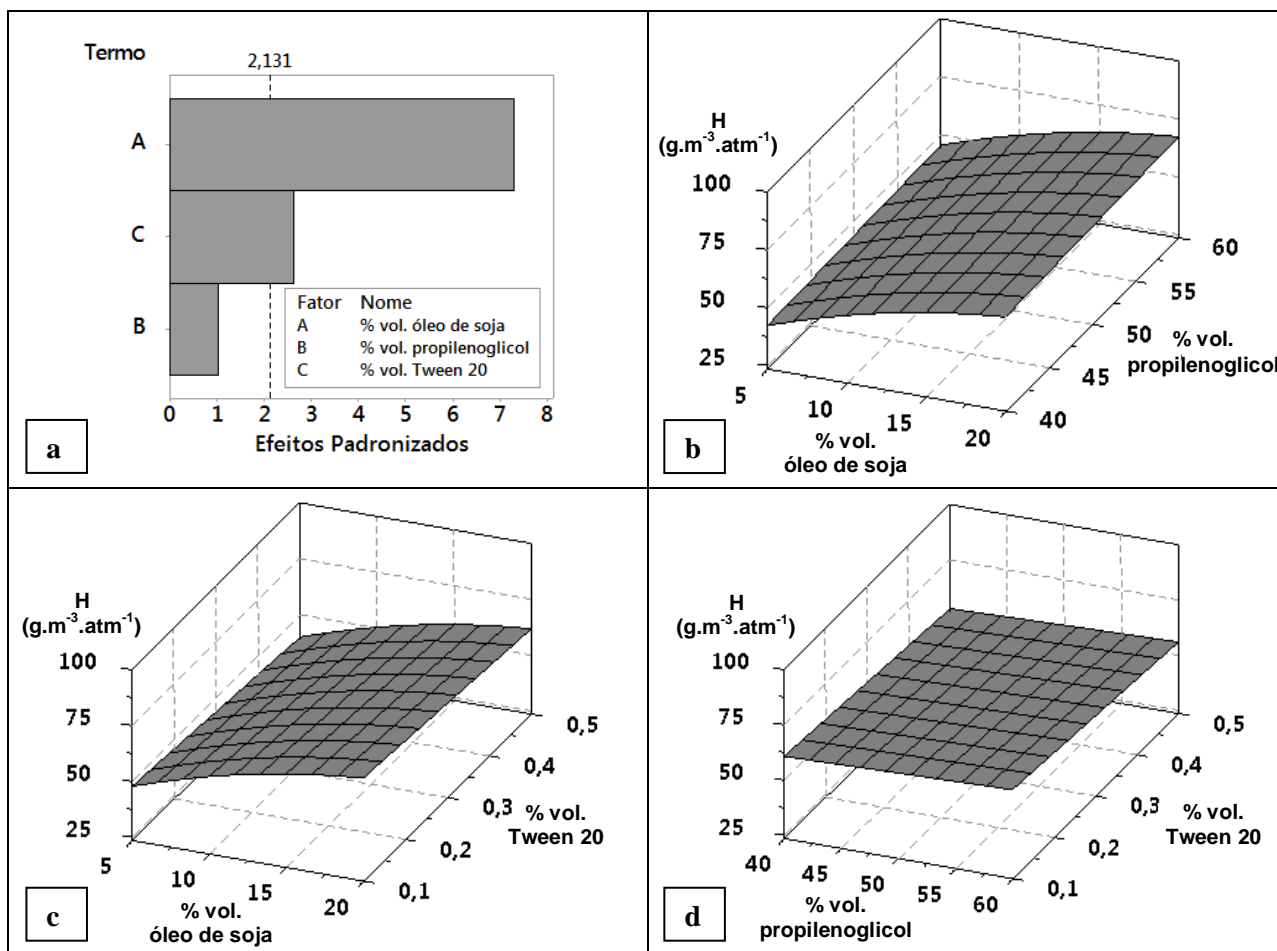
$H$  = constante de Henry [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ]

$[\text{óleo de soja}], [\text{propilenoglicol}], [\text{Tween20}]$  = fração volumétrica das substâncias [%<sub>v/v</sub>]

Observação: para a elaboração da equação de regressão foram excluídos os valores atípicos obtidos nos ensaios 38 e 39 da Tabela 5.3.

Apesar de estatisticamente significativa, as variações nas concentrações do surfactante não causaram grandes efeitos práticos na diminuição da solubilidade do CH<sub>4</sub>, conforme pode ser observado na Figura 5.12-d, em que visualmente os efeitos das variações dos teores de propilenoglicol e surfactante Tween 20 não se mostraram importantes, notadamente se comparados aos efeitos das variações dos teores de óleo de soja (Figuras 5.12-b e 5.12-c). A fim de se verificar a real importância do surfactante Tween 20 na solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas, foram realizados dois ensaios de solubilidade do CH<sub>4</sub> em misturas de óleo de soja (12,5 %<sub>v/v</sub>) e propilenoglicol (50 %<sub>v/v</sub>), sem a adição do surfactante (ensaios 40 e 41 da Tabela 5.3). Comparando os coeficientes de Henry obtidos nesses ensaios ( $62,7 \pm 3,7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ) com os coeficiente obtidos nos ensaios 38, 39, 50 e 51 (Tabela 5.3) realizados com os mesmos teores de óleo de soja e propilenogliol, mas na presença do surfactante Tween 20 (0,3 %<sub>v/v</sub>) ( $58,4 \pm 8,8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ), não foi possível verificar diferenças na solubilidade do CH<sub>4</sub> em termos práticos.

Já nos ensaios de solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas de óleo de silicone (5 %<sub>v/v</sub> a 20 %<sub>v/v</sub>), propilenoglicol (40 %<sub>v/v</sub> a 60 %<sub>v/v</sub>) e surfactante Tween 20 (0,1 %<sub>v/v</sub> a 0,5 %<sub>v/v</sub>) (Figura 5.13), as variações nos teores de óleo de silicone e de propilenoglicol exibiram efeitos estatisticamente significativos sobre a solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas líquidas, enquanto que variações nas frações volumétricas do surfactante Tween 20 não acarretaram em mudanças significativas na solubilidade do gás (Figura 5.13-a).



**Figura 5.12** – Variação da solubilidade do  $\text{CH}_4$  (representada pela constante de Henry –  $H$ ) em função da variação dos teores de óleo de soja (5% a 20%), propilenoglicol (40% a 60%) e surfactante Tween 20 (0,1 a 0,5%) em mistura com água

(a) gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (a resposta é  $H$ ;  $\alpha = 0,05$ ); (b) gráfico de superfície para os fatores óleo de soja e propilenoglicol; (c) gráfico de superfície para os fatores óleo de soja e surfactante Tween 20; (d) gráfico de superfície para os fatores propilenoglicol e surfactante Tween 20.

A partir do modelo de solubilidade obtido nos ensaios (Equação 5.2), foi possível observar efeitos positivos na solubilidade do  $\text{CH}_4$  pela presença do óleo de silicone (principalmente) e do propilenoglicol, e um incremento de mais de quatro vezes na solubilidade do  $\text{CH}_4$  quando utilizadas misturas de 20 %<sub>v/v</sub> de óleo de soja, 60 %<sub>v/v</sub> de propilenoglicol e 0,5 %<sub>v/v</sub> de surfactante Tween20 (se comparada à solubilidade do gás em água).

$$H = -20,12 + 3,97 \times [\text{óleo de silicone}] + 0,770 \times [\text{propilenoglicol}] + 6,60 \times [\text{Tween20}] - 0,0161 \times [\text{óleo de silicone}]^2 \quad (5.2)$$

Em que:

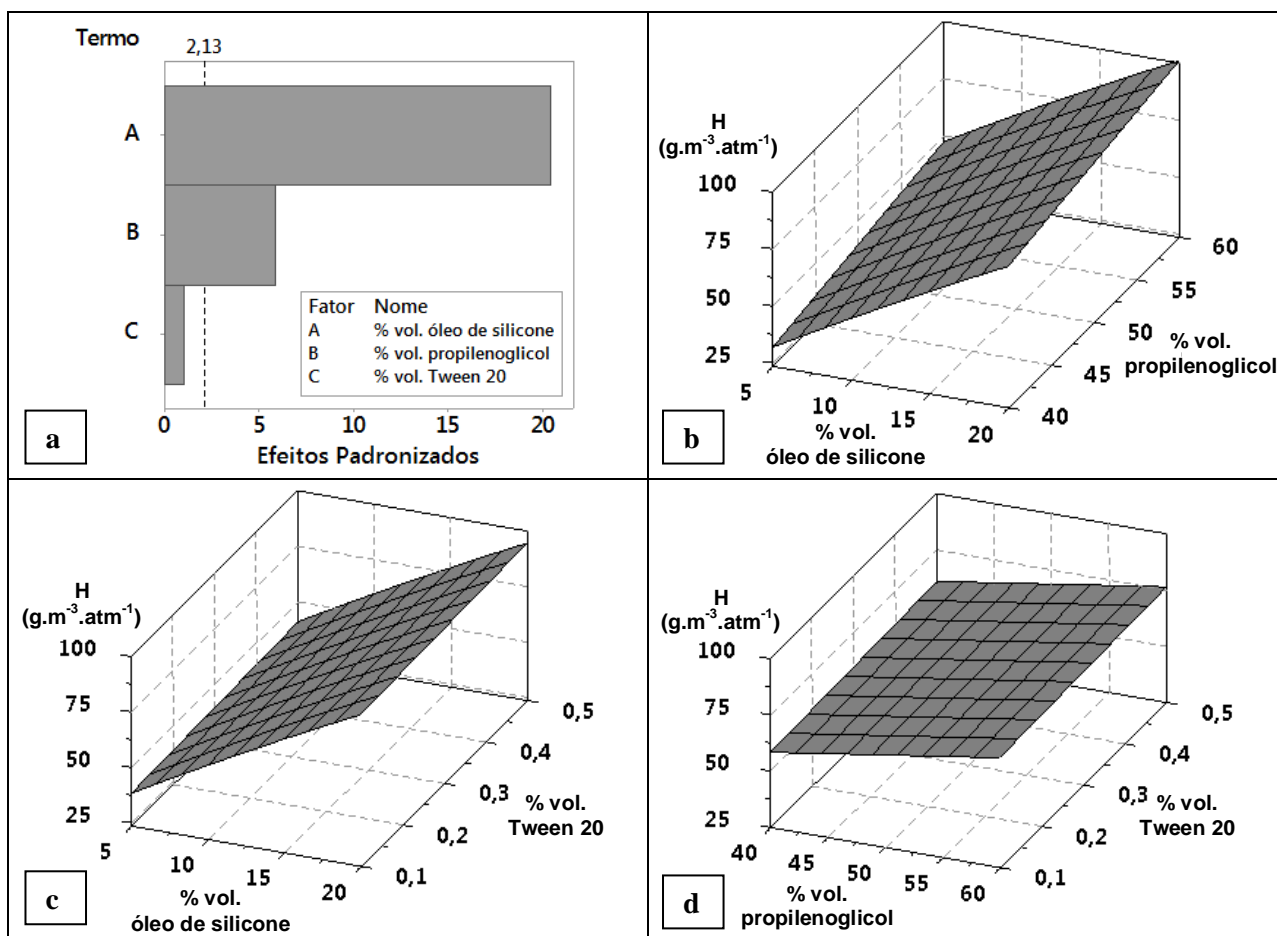
$H$  = constante de Henry [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ]

$[\text{óleo de silicone}]$ ,  $[\text{propilenoglicol}]$ ,  $[\text{Tween20}]$  = fração volumétrica das substâncias [%<sub>v/v</sub>]

Observação: para a elaboração da equação de regressão foram excluídos os valores atípicos obtidos no ensaio 20 da Tabela 5.3.

Comparando as Figuras 5.13-a, 5.13-b e 5.13-c, o óleo de silicone demonstrou claramente um efeito muito mais expressivo sobre a solubilidade do CH<sub>4</sub> do que o propilenoglicol (possivelmente por ser mais hidrofóbico e imiscível em água), enquanto que variações nas frações volumétricas do surfactante não causaram grandes efeitos práticos no aumento da solubilidade do CH<sub>4</sub>. Assim como realizado nos ensaios das misturas contendo óleo de soja, a fim de se verificar a real importância do surfactante Tween 20 na solubilidade do CH<sub>4</sub>, foram realizados dois ensaios de solubilidade do gás em misturas de óleo de silicone (12,5 %<sub>v/v</sub>) e propilenoglicol (50 %<sub>v/v</sub>) sem a adição do surfactante (ensaios 18 e 19 da Tabela 5.3). Comparando os coeficientes de Henry obtidos nesses ensaios ( $62,3 \pm 3,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ) com os coeficientes obtidos nos ensaios 16, 17, 28 e 29 (Tabela 5.3) realizados com os mesmos teores de óleo de silicone e propilenoglicol, mas na presença do surfactante Tween 20 (0,3 %<sub>v/v</sub>) ( $67,4 \pm 2,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ), não foi possível verificar diferenças na solubilidade do CH<sub>4</sub> em relação à presença ou ausência do surfactante.

Na presente pesquisa, o efeito desprezível do surfactante Tween 20 sobre a solubilidade do CH<sub>4</sub> em soluções aquosas de até 0,5 %<sub>v/v</sub> vai ao encontro dos resultados reportados por García-Aguilar *et al.* (2011), que avaliando soluções aquosas de Brij 35 (outro surfactante) em concentrações de 0,5 %<sub>m/m</sub> a 2,0 %<sub>m/m</sub> não observaram efeitos significativos do surfactante sobre a solubilidade do CH<sub>4</sub>. Em outro estudo realizado por King (1992), foram observadas variações na solubilidade do CH<sub>4</sub> de  $24,80 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  a  $25,75 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  em soluções aquosas de Brij 35 (0 %<sub>m/m</sub> a 2 %<sub>m/m</sub>) saturadas com CH<sub>4</sub>, sendo essa variação também pouco significativa. Por outro lado, os resultados obtidos na presente pesquisa e nos estudos supracitados podem ser confrontados aos resultados reportados por , que adicionando Tween 20 e Brij 35 (0,5 %<sub>p/p</sub>) à fase líquida de biopercoladores utilizados para o tratamento do CH<sub>4</sub> observaram incrementos de até 20 pontos percentuais nas eficiências de remoção do gás.



**Figura 5.13** – Variação da solubilidade do CH<sub>4</sub> (representada pela constante de Henry – H) em função da variação dos teores de óleo de silicone (5% a 20%), propilenoglicol (40% a 60%) e surfactante Tween 20 (0,1 a 0,5%) em mistura com água

(a) gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (a resposta é H;  $\alpha = 0,05$ ); (b) gráfico de superfície para os fatores óleo de silicone e propilenglicol; (c) gráfico de superfície para os fatores óleo de silicone e surfactante Tween 20; (d) gráfico de superfície para os fatores propilenoglicol e surfactante Tween 20.

Nesse viés, o efeito do uso dos surfactantes nos biopercoladores pode não estar relacionado ao aumento da solubilidade ou biodisponibilidade do CH<sub>4</sub> na mistura em si, mas a outros efeitos ligados à ação detergente, como aumento da taxa de desprendimento de biofilme (lavagem de excesso de biomassa) e remoção de EPS (RAMIREZ *et al.*, 2012a).

Com base nas observações dos efeitos pouco significativos do surfactante Tween 20 na solubilidade do CH<sub>4</sub>, foram preparados novos ensaios de solubilidade abrangendo uma faixa mais ampla dos teores das substâncias candidatas a vetores de transferência de massa (0 %<sub>v/v</sub> a 50 %<sub>v/v</sub>), porém excluindo-se o surfactante da análise. Os resultados demonstraram efeitos significativos sobre a solubilidade do CH<sub>4</sub> pelo uso de todas as substâncias (óleo de soja, óleo

de silicone e propilenoglicol), notadamente para o caso do uso dos óleos de soja e de silicone (Figura 5.14).

Segundo os resultados dos modelos de solubilidade obtidos nos ensaios (Equação 5.3 para a mistura óleo de soja + propilenoglicol e Equação 5.4 para a mistura óleo de silicone + propilenoglicol), uma variação na fração volumétrica de óleo de soja de 0 %<sub>v/v</sub> a 50 %<sub>v/v</sub> pode aumentar a solubilidade do CH<sub>4</sub> em mais de quatro vezes em relação à solubilidade do gás em água e, para o caso do óleo de silicone, a mesma variação pode gerar um incremento ainda maior na solubilidade do CH<sub>4</sub>, de mais de sete vezes.

$$H = 23,54 + 1,160 \times [\text{óleo de soja}] + 0,3590 \times [\text{propilenoglicol}] + 0,00966 \times [\text{óleo de soja}]^2 + 0,00668 \times [\text{óleo de soja}] \times [\text{propilenoglicol}] \quad (5.3)$$

Em que:

$H$  = constante de Henry [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ]

$[\text{óleo de soja}]$ ,  $[\text{propilenoglicol}]$  = fração volumétrica das substâncias [%<sub>v/v</sub>]

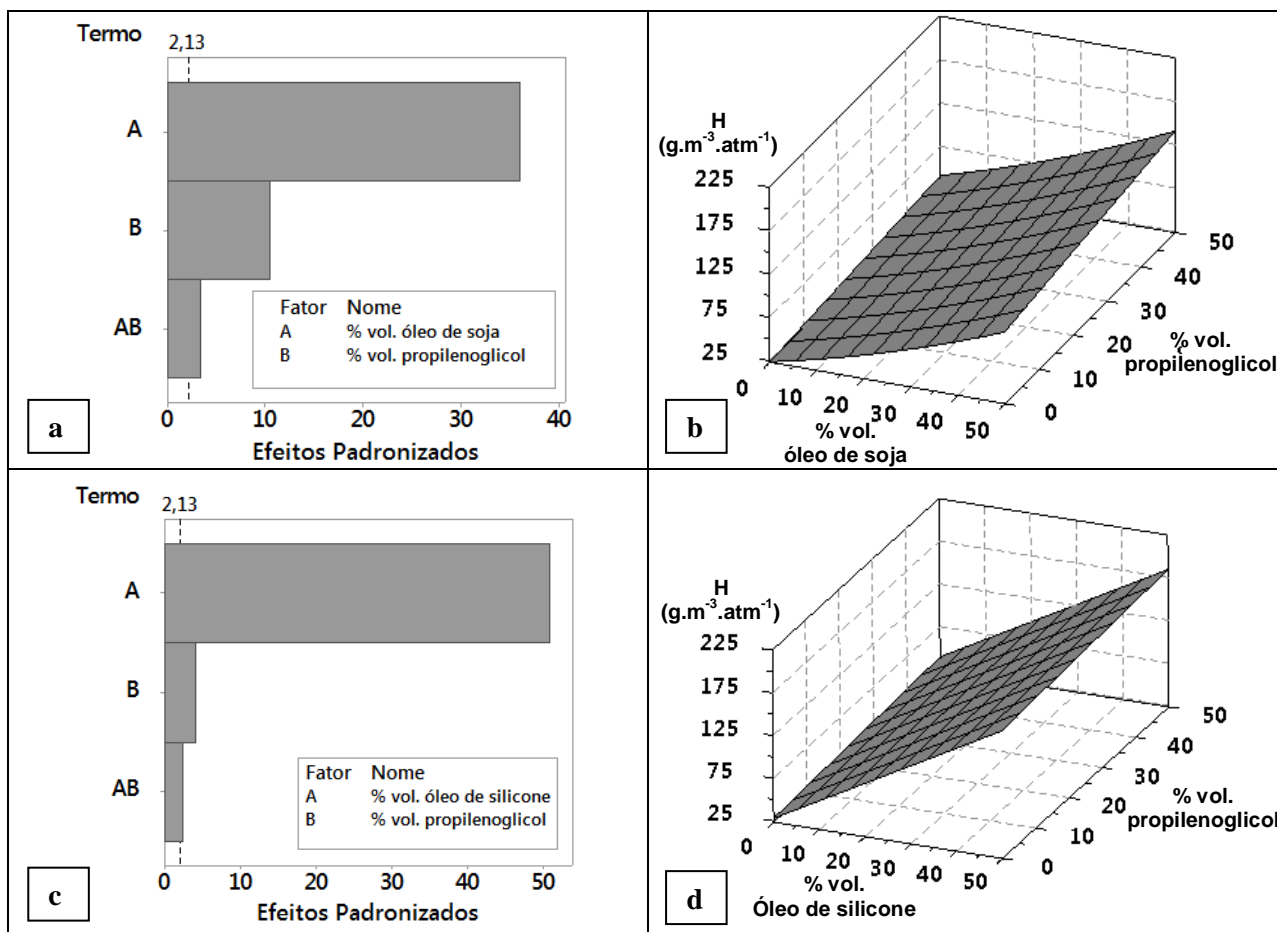
Observação: para a elaboração da equação de regressão foram excluídos os valores atípicos obtidos no ensaio 61 da Tabela 5.3.

$$H = 23,40 + 3,548 \times [\text{óleo de silicone}] + 0,3617 \times [\text{propilenoglicol}] - 0,01043 \times [\text{óleo de silicone}]^2 - 0,00525 \times [\text{óleo de silicone}] \times [\text{propilenoglicol}] \quad (5.4)$$

Em que:

$H$  = constante de Henry [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ ]

$[\text{óleo de silicone}]$ ,  $[\text{propilenoglicol}]$  = fração volumétrica das substâncias [%<sub>v/v</sub>]

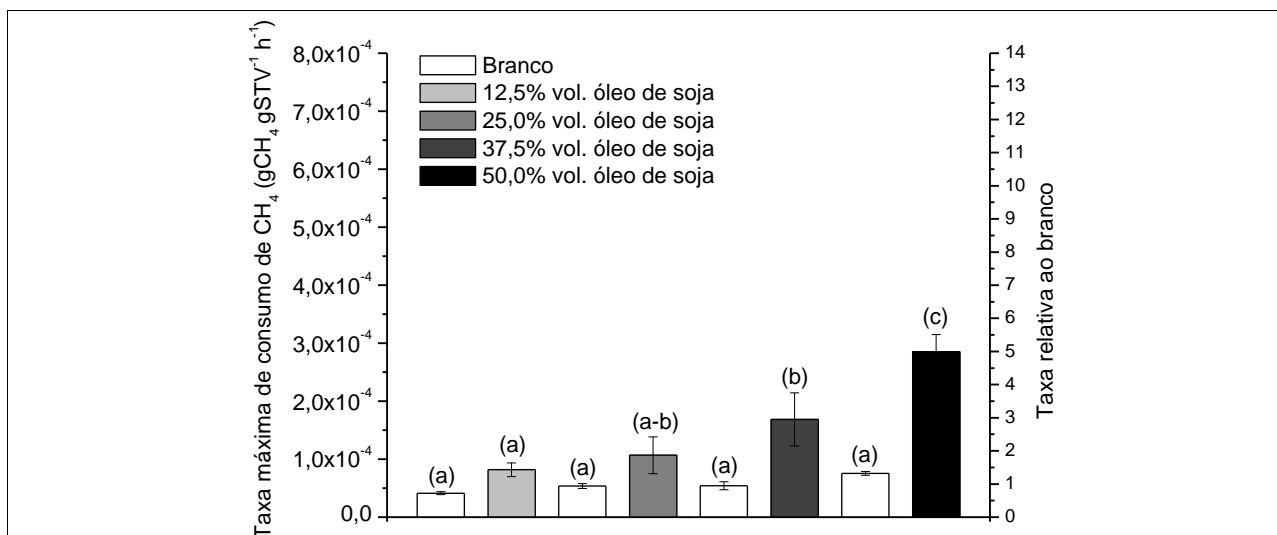


**Figura 5.14** – Variação da solubilidade do  $\text{CH}_4$  (representada pela constante de Henry –  $H$ ) em função da variação dos teores de óleo de soja (0% a 50%), óleo de silicone (0% a 50%) e propilenoglicol (0% a 50%) em mistura com água

(a) gráfico de Pareto dos efeitos padronizados da interação entre óleo de soja e propilenoglicol (a resposta é  $H$ ;  $\alpha = 0,05$ ); (b) gráfico de superfície para os fatores óleo de soja e propilenoglicol; (c) gráfico de Pareto dos efeitos padronizados da interação entre óleo de silicone e propilenoglicol (a resposta é  $H$ ;  $\alpha = 0,05$ ); (d) gráfico de superfície para os fatores óleo de silicone e propilenoglicol.

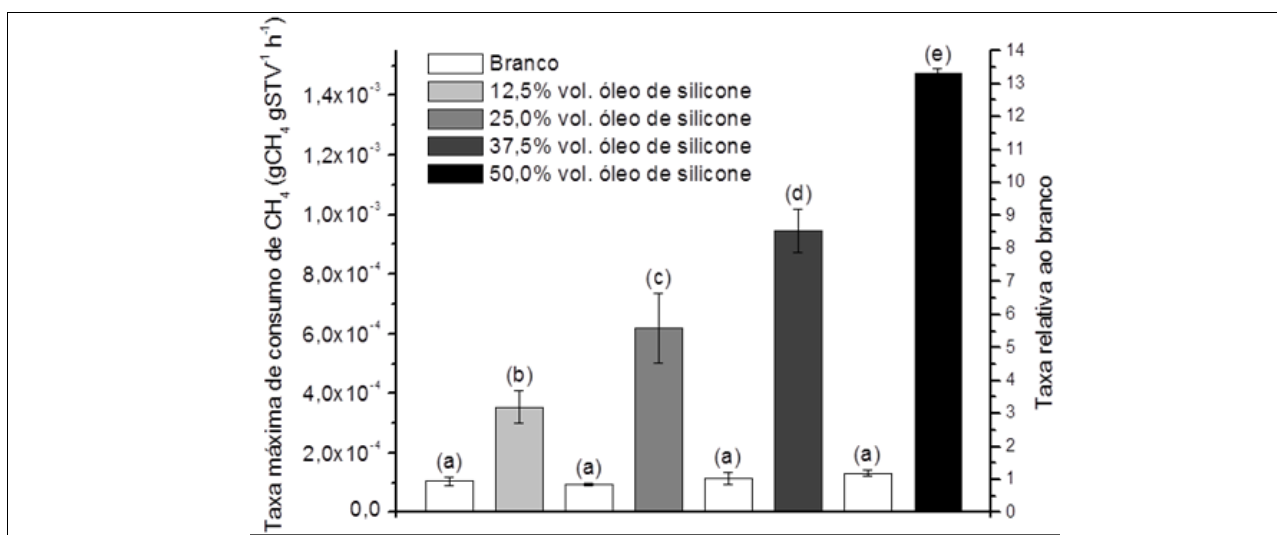
### 5.3.2 Ensaios de atividade metanotrófica em misturas contendo vetores de transferência de massa

A partir dos resultados dos ensaios de solubilidade, selecionou-se o óleo de soja e o óleo de silicone como candidatos a vetores de transferência de massa na biopercolação no  $\text{CH}_4$ . Dessa forma, a fim de se verificar possíveis efeitos adversos desses óleos sobre a atividade dos microrganismos metanotróficos, foram preparados ensaios de atividade metanotrófica em misturas contendo proporções variadas dessas substâncias em cultura de bactérias previamente enriquecidas (12,5 %<sub>v/v</sub>, 25,0 %<sub>v/v</sub>, 37,5 %<sub>v/v</sub> e 50,0 %<sub>v/v</sub>). As Figuras 5.15 e 5.16 mostram os resultados dos ensaios realizados para as misturas contendo óleo de soja e de silicone, respectivamente.



**Figura 5.15** – Taxa máxima de consumo de metano de culturas de bactérias metanotróficas enriquecidas e submetidas a diferentes concentrações de óleo de soja

Branco = 0% de óleo de soja. As letras indicam os valores estatisticamente iguais ou diferentes (análise de variância – ANOVA seguida do teste Turkey de comparações múltiplas;  $\alpha = 0,05$ ).



**Figura 5.16** – Taxa máxima de consumo de metano de culturas de bactérias metanotróficas enriquecidas e submetidas a diferentes concentrações de óleo de silicone

Branco = 0% de óleo de soja. As letras indicam os valores estatisticamente iguais ou diferentes (análise de variância – ANOVA seguida do teste Turkey de comparações múltiplas;  $\alpha = 0,05$ ).

Conforme pode ser observado nas figuras, nenhuma substância avaliada causou efeito negativo à atividade metanotrófica. Ao contrário, nas misturas contendo óleo de soja em teores de 37,5 %<sub>v/v</sub> e 50,0 %<sub>v/v</sub>, e nas misturas contendo óleo de silicone em todos os teores avaliados, foram observadas taxas máximas de consumo de CH<sub>4</sub> estatisticamente maiores do

que as taxas apresentadas pelas amostras de referência, que continham somente a cultura de bactérias metanotróficas (branco).

Utilizando-se a Equação 5.3, que define a constante de Henry no equilíbrio termodinâmico entre o CH<sub>4</sub> gasoso e dissolvido em misturas de óleo de soja e água (até 50 %<sub>v/v</sub>), pode-se observar que a solubilidade do CH<sub>4</sub> em misturas contendo teores de óleo de soja iguais a 37,5 %<sub>v/v</sub> e 50,0 %<sub>v/v</sub> é 2,8 e 3,4 vezes maior que a solubilidade do gás em água, respectivamente. Observando-se as taxas máximas de consumo de CH<sub>4</sub> representadas na Figura 5.15, depreende-se que o incremento na atividade metanotrófica causado pelo óleo de soja em teores de 37,5 %<sub>v/v</sub> e 50,0 %<sub>v/v</sub> (3,0 e 5,0 vezes, respectivamente) não foi diretamente proporcional ao aumento da concentração de CH<sub>4</sub> dissolvido no meio líquido.

Como a concentração de CH<sub>4</sub> dissolvido na cultura enriquecida (estimada a partir da Equação 5.3 em aprox. 800 mg·m<sup>-3</sup>) foi muito inferior ao valor de  $K_s$  (2.661 mg·m<sup>-3</sup>), a expressão de Michaelis-Menten provavelmente conduziu a uma cinética de primeira ordem, em que a taxa de reação foi proporcional à concentração de CH<sub>4</sub> (substrato) na cultura de bactérias. Esse efeito explica a relação não linear observada entre a concentração de CH<sub>4</sub> dissolvido e a taxa de consumo de CH<sub>4</sub>.

O mesmo ocorreu para as misturas contendo óleo de silicone, em que o incremento na taxa de consumo de CH<sub>4</sub> (3,2; 5,5; 8,5; 13,5 vezes de acordo com a Figura 5.16) não foi diretamente proporcional ao aumento da solubilidade do CH<sub>4</sub> no meio líquido (2,75; 4,4; 5,9; 7,3 vezes, dada pela Equação 5.4) quando aplicados teores de óleo de silicone equivalentes a 12,5 %<sub>v/v</sub>, 25,0 %<sub>v/v</sub>, 37,5 %<sub>v/v</sub> e 50,0 %<sub>v/v</sub>. Em um estudo conduzido por Ordaz *et al.* (2014), culturas de bactérias metanotróficas da espécie *Methylosinus sporium* submetidas ao óleo de silicone 10 %<sub>v/v</sub> apresentaram taxa de consumo de CH<sub>4</sub> aproximadamente 5 vezes maior quando comparadas a culturas não enriquecidas com o óleo de silicone, demonstrando efeito semelhante ao observado na presente pesquisa.

Considerando os resultados promissores obtidos nos ensaios de solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas contendo óleo de silicone e óleo de soja, e considerando o incremento na atividade metanotrófica proporcionado por esses óleos, optou-se por avaliar o uso de ambas as substância como vetores de transferência de massa nos biopercoladores (segunda e quarta etapas da pesquisa). O óleo de soja, apesar de solubilizar uma menor quantidade de CH<sub>4</sub> e proporcionar uma menor atividade metanotrófica em culturas enriquecidas, é um produto que

pode ser adquirido facilmente no mercado a um custo dez vezes menor do que o óleo de silicone.

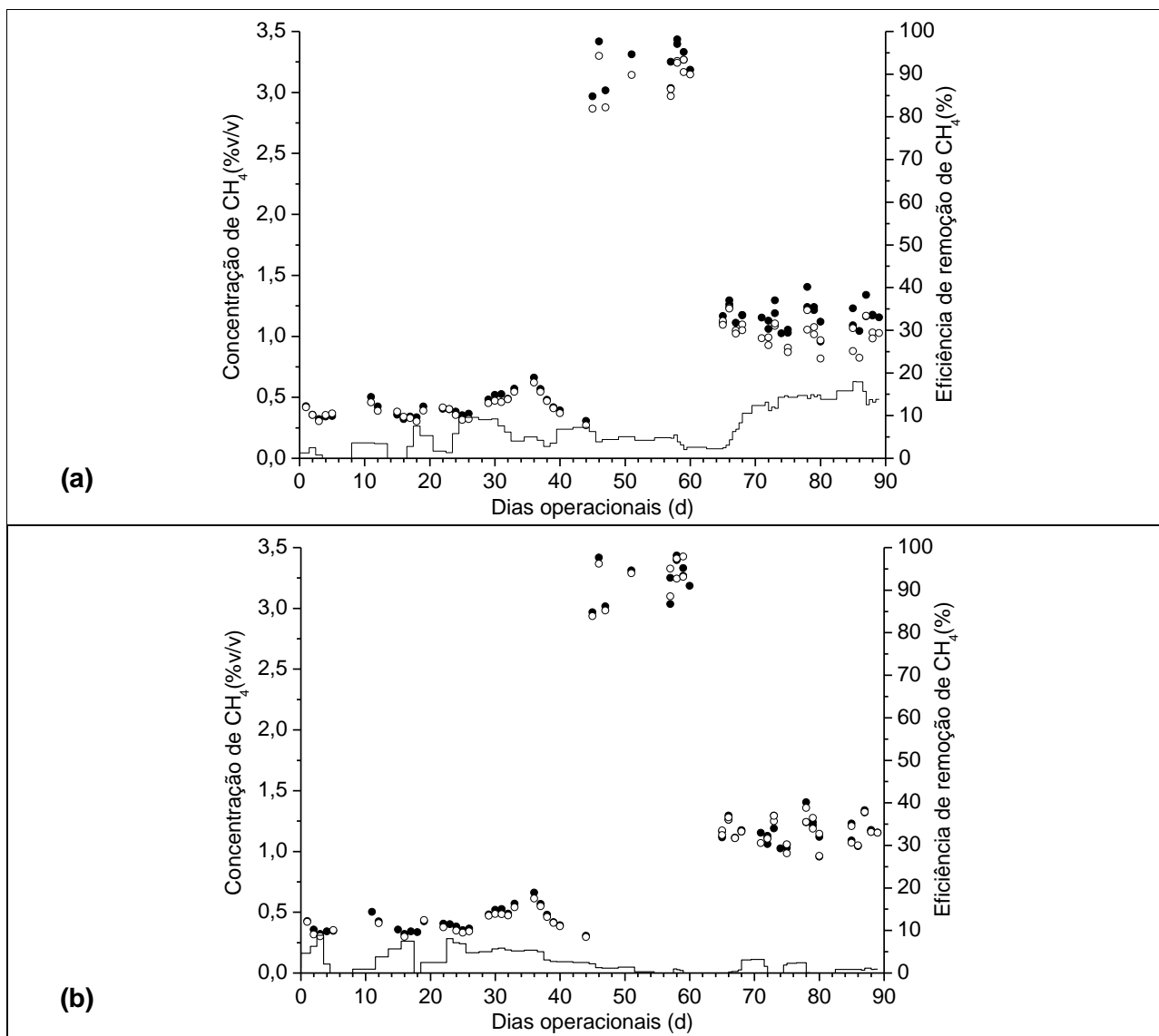
## **5.4 Aplicação dos vetores de transferência de massa nos biopercoladores preenchidos com misturas de materiais orgânicos e não-orgânicos**

### **5.4.1 Partida, operação e performance dos biopercoladores**

Na segunda etapa da pesquisa, os biorreatores foram operados como biopercoladores com fase líquida composta por misturas contendo água e vetores de transferência de massa a um teor de 50 %<sub>v/v</sub> (maior teor avaliado na etapa de seleção dos vetores e que apresentou resultados promissores). Por não haver adição de nutrientes à fase líquida, fez-se necessária a manutenção de parte da fração orgânica dos leitos filtrantes (15%) dos biorreatores operados na etapa anterior da pesquisa.

Conforme pode ser apreendido na Figura 5.17-a, o biopercolador BP-sil-espuma85 apresentou baixa eficiência de remoção de CH<sub>4</sub> em todo período operacional (-2,7% a 21,1%), sendo observada uma grande variabilidade dos dados, notadamente nos primeiros 70 dias operacionais. Em determinados dias foram observadas eficiências negativas de remoção do CH<sub>4</sub>, que podem ser atribuídas à precisão do método analítico (pequenas dispersões entre as concentrações de entrada e saída do reator).

Nos primeiros 60 dias operacionais, o biopercolador BP-sil-espuma85 foi submetido a duas condições operacionais, sendo uma com concentração afluyente de CH<sub>4</sub> equivalente a  $0,42 \pm 0,09$  %<sub>v/v</sub> (carga volumétrica =  $5,7 \pm 1,2$  gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>) e outra com concentração afluyente de CH<sub>4</sub> equivalente a  $3,29 \pm 0,24$  %<sub>v/v</sub> (carga volumétrica =  $44,6 \pm 3,3$  gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>), mas na comparação entre as duas fases operacionais não foi observada diferença estatística das eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> ( $\alpha = 0,05$ ), que foram  $4,2 \pm 5,7\%$  e  $3,9 \pm 1,7\%$ , respectivamente. A partir do 65º dia operacional, quando o biopercolador foi submetido a uma concentração afluyente de CH<sub>4</sub> equivalente a  $1,17 \pm 0,11$  %<sub>v/v</sub> (carga volumétrica =  $15,8 \pm 1,4$  gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>), as porcentagens de remoção de CH<sub>4</sub> aumentaram gradualmente até  $14,2 \pm 2,7\%$ , tornando-se estáveis a partir do 70º dia operacional.



**Figura 5.17** – Série histórica das concentrações afluyente e efluente e das eficiências de remoção de metano nos biopercoladores preenchidos com misturas de materiais orgânicos e não-orgânicos, e contendo vetores de transferência de massa na fase líquida

(a) biopercolador preenchido com composto (15%) e Biobob® (85%) com fase líquida composta por água e óleo de silicone (50 %<sub>v/v</sub>); (b) biopercolador preenchido com composto (15%) e vermiculita expandida (85%) com fase líquida composta por água e óleo de soja (50 %<sub>v/v</sub>). ● concentração afluyente; ○ concentração efluente; — média móvel de dois resultados da eficiência de remoção de CH<sub>4</sub>. Taxa de aplicação superficial de 2,0 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. Tempo de detenção em leito vazio = 29,5 min.

De fato, o biopercolador BP-sil-espuma85 só apresentou uma relação de conversão mássica do CH<sub>4</sub> em CO<sub>2</sub> próxima ao valor teórico ( $Y_{CO_2} = 2,75 \text{ gCH}_4.\text{gCO}_2^{-1}$ ) a partir do 70º dia operacional (Figura 5.18-a), atingindo uma condição de estado estacionário a partir desse período. A ampla variação dos valores de  $Y_{CO_2}$  até o 70º dia operacional ( $11,8 \pm 9,2 \text{ gCH}_4.\text{gCO}_2^{-1}$ ) pode indicar a atividade de bactérias envolvidas na estabilização da matéria orgânica (produtoras de CO<sub>2</sub>), em detrimento da atividade metanotrófica. Após o 70º dia

operacional, os valores de  $Y_{CO_2}$  ( $3,3 \pm 0,8 \text{ gCH}_4.\text{gCO}_2^{-1}$ ) estiveram mais próximos do valor teórico, indicando o estabelecimento da atividade das bactérias metanotróficas.

Comparando o desempenho do biopercolador BP-sil-espuma85 no período considerado estacionário (após o 70º dia operacional) com o desempenho do biofiltro BF-espuma ( $26,5 \pm 2,8\%$ ) e do biopercolador BP-espuma ( $20,5 \pm 2,9\%$ ) nas mesmas condições operacionais (TDLV = 29,5 min e  $[\text{CH}_4]$  afluyente = aprox.  $1,1 \text{ \%}_{\text{v/v}}$ ), observou-se que a adição do óleo de silicone ( $50 \text{ \%}_{\text{v/v}}$ ) à fase líquida do reator foi prejudicial à performance da biopercolação do  $\text{CH}_4$ , apesar dos resultados promissores obtidos nos ensaios de atividade metanotrófica realizados em misturas com o vetor de transferência de massa (item 5.3.2). Ademais, utilizando um biopercolador com fase líquida contendo  $10 \text{ \%}_{\text{v/v}}$  de óleo de silicone e operado sob condições operacionais mais intensas (carga volumétrica =  $157 \text{ gCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ; TDLV = 4,8;  $[\text{CH}_4]$  afluyente = 1,66), Rocha-Rios *et al.* (2009) relataram eficiências de remoção de  $\text{CH}_4$  muito superiores ( $40 \pm 4\%$ ).

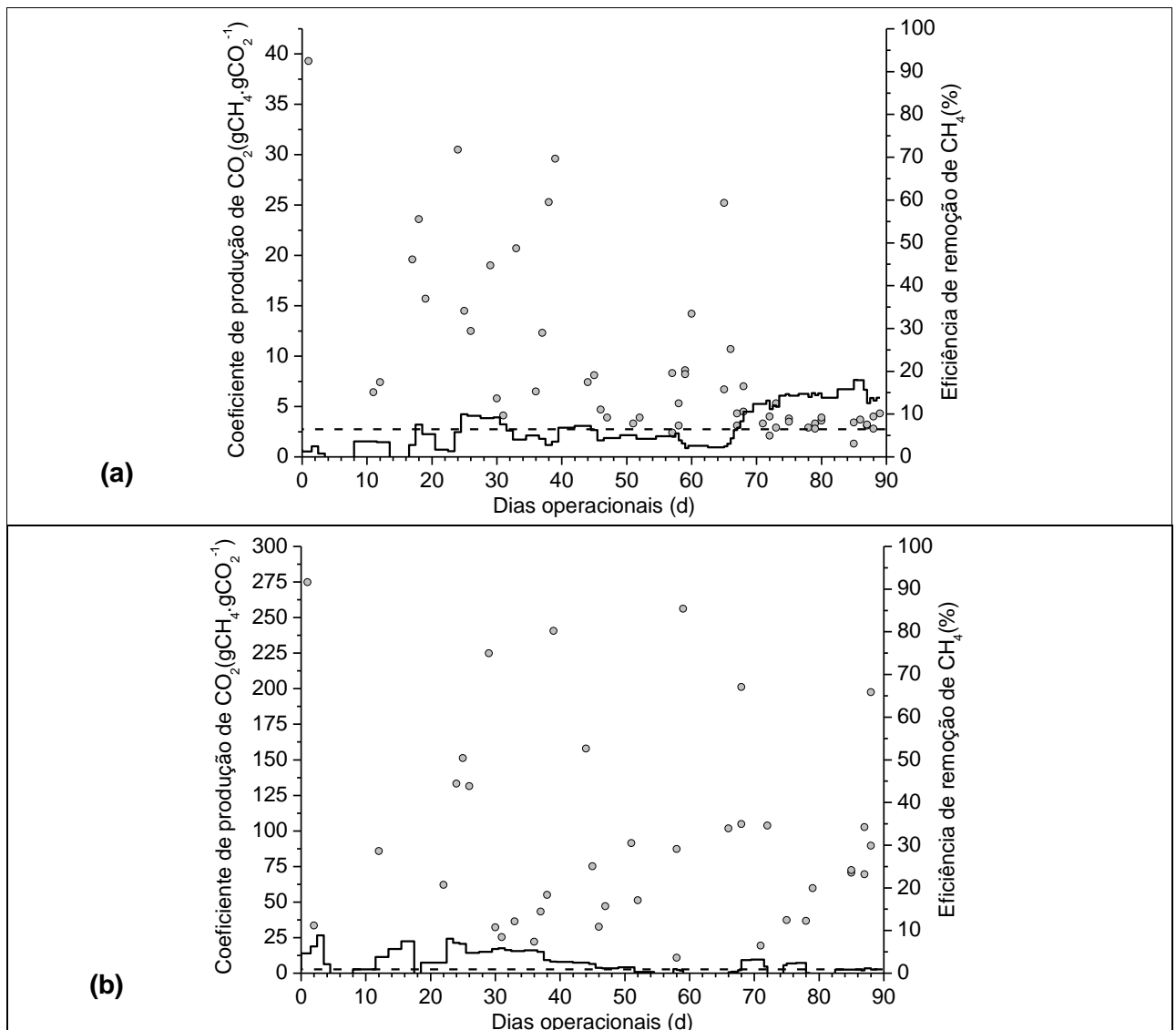
Durante a operação do biopercolador BP-sil-espuma85, observou-se o acúmulo de óleo de silicone nos poros da fração orgânica do leito filtrante. Assim, levantou-se a hipótese de que o uso do óleo de silicone em uma proporção elevada, somado ao emprego de uma fração orgânica no leito filtrante, causou a impregnação dessa fração do leito filtrante com o óleo e dificultou o transporte dos nutrientes para a fase líquida ou para o biofilme, causando prejuízos à atividade metanotrófica e à performance do biopercolador como um todo. Essa hipótese foi fundamentada em um estudo recente desenvolvido por Lebrero *et al.* (2015), em que um biopercolador inoculado com uma comunidade de bactérias metanotróficas hidrofóbicas (capazes de se desenvolver dentro do óleo de silicone) e operado com uma fase líquida contendo óleo de silicone a  $25 \text{ \%}_{\text{v/v}}$  não se mostrou eficiente no abatimento do  $\text{CH}_4$  em relação ao um biopercolador operado nas mesmas condições, mas inoculado com uma cultura convencional de bactérias metanotróficas. A pior performance do biopercolador inoculado com culturas hidrofóbicas foi atribuída à limitação da difusão dos nutrientes no óleo de silicone, sendo que em estudos anteriores o grupo de pesquisa havia demonstrado a baixa taxa de transferência de nitrato ou de fósforo a partir de uma solução aquosa para o óleo de silicone (LEBRERO *et al.*, 2015).

Em relação à operação do biopercolador BP-soja-vermiculita85, a Figura 5-17-b mostra que durante todo o período operacional (89 dias) foi observado um baixíssimo desempenho no

abatimento do CH<sub>4</sub> (-4,8 a 11,5%). Além disso, observou-se a falha completa do biorreator a partir do 50º dia operacional. A falha do sistema foi atribuída a diversos fatores, quais sejam:

- i) Observou-se o acúmulo de óleo de soja em todo o leito filtrante, o que causou excessivas perdas de carga e diversos problemas operacionais (vide item 5.4.2 seguinte) e também possivelmente limitou o transporte dos nutrientes a partir da fração orgânica do leito filtrante para o biofilme ou para a fase aquosa do reator, conforme discutido anteriormente para o caso do biopercolador BP-sil-espuma<sup>85</sup>.
- ii) Apesar dos resultados promissores obtidos nos ensaios de atividade metanotrófica realizados nas misturas contendo óleo de soja com teores acima de 37,5 %<sub>v/v</sub> (item 5.3.2), o uso do óleo de soja no biopercolador operado em longo-prazo favoreceu a atividade heterotrófica em detrimento à atividade metanotrófica, possivelmente em função do óleo ser biodegradável. Esse efeito pode ser claramente observado na Figura 5.18-b, que mostra elevadíssimos coeficientes de produção de CO<sub>2</sub> em todo o período operacional, superando em várias ordens de grandeza o valor teórico da conversão mássica do CH<sub>4</sub> em CO<sub>2</sub> pela atividade das bactérias metanotróficas, que é de 2,75 gCH<sub>4</sub>.gCO<sub>2</sub><sup>-1</sup>.

As hipóteses anteriores foram posteriormente confirmadas pela inexistência de atividade metanotrófica no leito filtrante do biopercolador BP-soja-vermiculita<sup>85</sup> (vide item 5.4.3) e pela dominância das bactérias heterotróficas no perfil do gel de DGGE contendo fragmentos de DNA amplificados a partir de uma amostra coletada ao final do período operacional do biopercolador (vide item 5.4.4).



**Figura 5.18** – Série histórica da produção de dióxido de carbono em função do metano convertido e eficiência de remoção do metano nos biopercoladores preenchidos com misturas de materiais orgânicos e não-orgânicos, e contendo vetores de transferência de massa na fase líquida

(a) biopercolador preenchido com composto (15%) e Biobob® (85%) com fase líquida composta por água e óleo de silicone (50 %<sub>v/v</sub>); (b) biopercolador preenchido com composto (15%) e vermiculita expandida (85%) com fase líquida composta por água e óleo de soja (50 %<sub>v/v</sub>). ○ coeficiente de produção de CO<sub>2</sub> - YCO<sub>2</sub>; — média móvel de dois resultados da eficiência de remoção de CH<sub>4</sub>; ---- YCO<sub>2</sub> teórico. Taxa de aplicação superficial de 2,0 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. Tempo de detenção em leito vazio = 29,5 min.

#### 5.4.2 Perda de carga e compactação dos materiais de enchimento

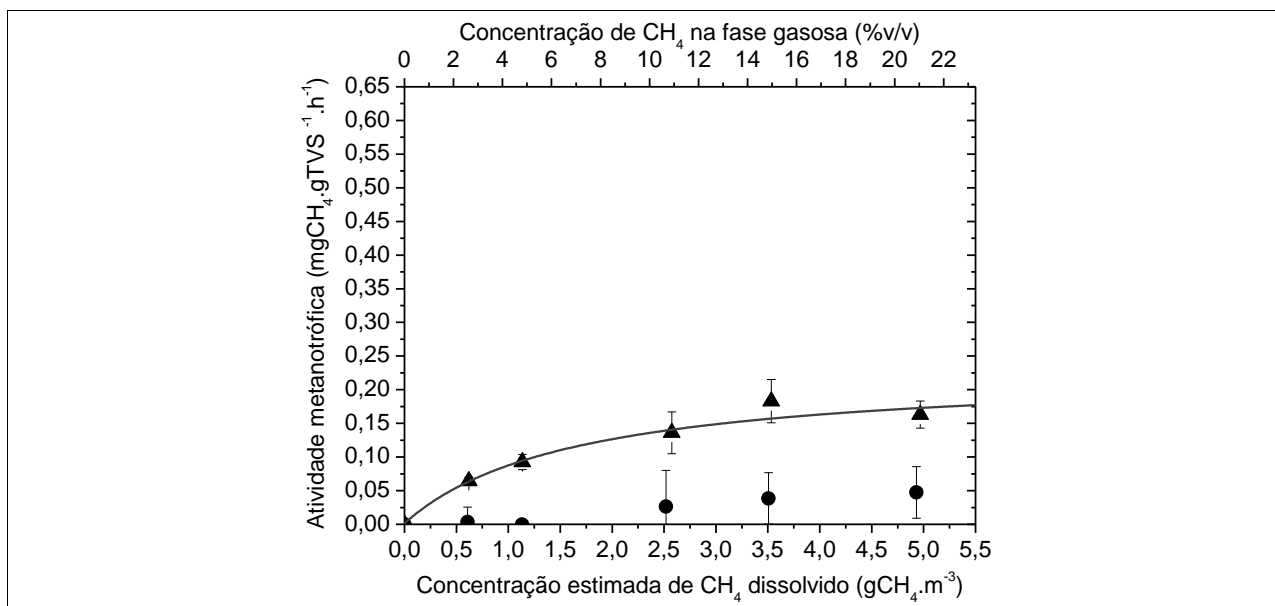
Ao final da segunda etapa da pesquisa (89 dias operacionais), registrou-se compactação de 90 mm e de 160 mm nos leitos filtrantes dos biopercoladores BP-sil-espuma85 e BP-soja-vermiculita85, respectivamente. Operando os reatores a uma velocidade superficial constante

e equivalente a  $2,0 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$  (TDLV = 29,5min), foram observadas perdas de carga que variaram de 0 a  $304 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $17 \pm 44 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ou  $1,7 \pm 4,5 \text{ mm c.a.}\cdot\text{m}^{-1}$ ) para o biopercolador BP-sil-espuma85, e de 0 a  $1.373 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $146 \pm 225 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ou  $14,9 \pm 22,9 \text{ mm c.a.}\cdot\text{m}^{-1}$ ) para o biopercolador BP-soja-vermiculita85. Assim como ocorrido na terceira etapa da pesquisa, por diversas vezes (em aprox. 16 coletas) na operação do biopercolador BP-soja-vermiculita85 a perda de carga proporcionada pelo leito filtrante superou a coluna d'água do reservatório de fase líquida, causando o desvio do fluxo do gás residual e a inativação temporária do reator. As perdas de carga foram causadas principalmente pelo acúmulo de óleo e água na vermiculita expandida, mas também pela compactação do leito filtrante. Para combater o excesso de perda de carga, adotou-se como rotina diária a inversão do fluxo de gás aflente por cerca de 2 min, fazendo com que tanto o gás quanto a fase líquida fluíssem em corrente, em sentido descendente, auxiliando na drenagem do líquido retido no leito filtrante e no restabelecimento das pressões normais de operação do reator. Nesse viés, a vermiculita expandida demonstrou ser um material inapropriado para o uso na biopercolação do  $\text{CH}_4$  com o uso de fase líquida contendo elevados teores de óleo.

#### 5.4.3 Atividade metanotrófica da biomassa presente nos biopercoladores

A Figura 5.19 mostra os resultados dos ensaios de atividade metanotrófica realizados para as amostras dos materiais de enchimento dos biopercoladores BP-sil-espuma85 e BP-soja-vermiculita85, coletadas ao final da segunda etapa da pesquisa (89º dia operacional). A figura mostra tanto as concentrações iniciais de  $\text{CH}_4$  medidas no *headspace* dos frascos utilizados nos ensaios, quanto uma estimativa das concentrações iniciais de  $\text{CH}_4$  dissolvido na fase aquosa ou no biofilme dos materiais coletados (valores que foram efetivamente usados para obter os parâmetros a cinética de Michaelis-Menten).

Para o material de enchimento do biopercolador BP-soja-vermiculita85, foram mensuradas baixíssimas taxas de consumo de  $\text{CH}_4$ , sendo inclusive registradas taxas negativas indicativas de produção de  $\text{CH}_4$  (provavelmente em função da decomposição anaeróbia do óleo de soja). Dessa forma, para as amostras desse biopercolador não foi possível ajustar os resultados do ensaio à equação da cinética de Michaelis-Menten. Esses resultados confirmaram o colapso da comunidade das bactérias metanotróficas a partir da aplicação do óleo de soja à fase líquida do biopercolador.



**Figura 5.19** – Curvas de saturação de substrato obtida nos ensaios de atividade metanotrófica de amostras dos leitos filtrantes dos biopercoladores após 89 dias operacionais

—▲— Biobob®; —●— vermiculita expandida. Número de dados: 6 para cada material de enchimento e cada concentração inicial de CH<sub>4</sub>. As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados. As linhas indicam o ajuste dos dados à equação da cinética de Michaelis-Menten.

Já para as amostras do material de enchimento do biopercolador BP-sil-espuma85, as taxas máximas de oxidação de CH<sub>4</sub> ( $r_{máx}$ ) e as constantes de saturação ( $K_s$ ) obtidas a partir do ajuste da curva de saturação de substrato foram: i)  $r_{máx} = 0,13 \pm 0,01 \text{ mgCH}_4.\text{gSTV}^{-1}.\text{h}^{-1}$  e  $K_s = 3.631 \pm 728 \text{ mgCH}_4.\text{m}^{-3}$ . Comparando esses parâmetros cinéticos com aqueles obtidos a partir de amostras do material de enchimento do biofiltro BF-vermiculita coletadas ao final da primeira etapa da pesquisa ( $r_{máx} = 0,66 \pm 0,02 \text{ mgCH}_4.\text{gSTV}^{-1}.\text{h}^{-1}$  e  $K_s = 1.157 \pm 93 \text{ mgCH}_4.\text{m}^{-3}$ ), observou-se que a aplicação do óleo de silicone em elevados teores à fase líquida do biopercolador levou a uma redução significativa na atividade da comunidade de bactérias metanotróficas, selecionando grupos pouco específicos para a oxidação do CH<sub>4</sub> (elevados valores de  $K_s$ ). Não obstante, ainda assim os valores de  $r_{máx}$  e  $K_s$  para o material de enchimento do biopercolador BP-sil-espuma85 estiveram na mesma ordem de grandeza dos parâmetros cinéticos estimados a partir de ensaios de atividade metanotrófica realizados em amostras de diversas fontes (LÓPEZ *et al.*, 2013; CANTERA *et al.*, 2016):  $r_{máx}$  de  $0,04 \text{ mgCH}_4.\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  em amostras de um biofiltro utilizado para o tratamento de emissões fugitivas em superfície de aterro sanitário a  $500 \text{ mgCH}_4.\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  em culturas puras de bactérias metanotróficas;  $K_s$  de  $16 \text{ mgCH}_4.\text{m}^{-3}$  em culturas puras de bactérias metanotróficas a  $3.040 \text{ mgCH}_4.\text{m}^{-3}$  em culturas enriquecidas a partir de amostras de lodos ativados e esterco.

#### 5.4.4 Diversidade bacteriana

A Figura 5.20 apresenta os perfis de DGGE da comunidade bacteriana obtidos para as amostras dos materiais de enchimentos dos biopercoladores BP-sil-espuma85 e BP-soja-vermiculita85, coletadas ao final da segunda etapa da pesquisa (89º dia operacional). Para facilitar a comparação com os resultados da etapa anterior da pesquisa, na Figura 5.20 também são apresentados os perfis de DGGE obtidos a partir de amostras do inóculo dos biofiltros e dos leitos filtrantes dos biofiltros BF-espuma, BF-escória e BF-vermiculita. As bandas mais representativas foram identificadas e excisadas, e o DNA foi sequenciado para a identificação dos microrganismos. Os microrganismos identificados também foram relacionados na Figura 5.20.

A identificação das bandas de DNA das amostras dos biopercoladores isoladas a partir do gel de DGGE revelou que as sequências obtidas estiveram relacionadas com micro-organismos dos filos *Proteobacteria*, *Firmicutes* e *Actinobacteria*, assim como identificado em algumas amostras da etapa anterior da pesquisa. Adicionalmente, na canaleta da amostra V (BP-sil-espuma85) foi identificada uma banda de DNA relacionada a membros do filo *Verrucomicrobia*, não identificada em amostras anteriores.

Apesar da baixa atividade da comunidade de bactérias metanotróficas e dos elevados valores de  $K_s$ , o uso do óleo de silicone no biopercolador preenchido com espuma selecionou um grupo de bactérias metanotróficas tipo I (que em geral possuem maior afinidade pelo  $CH_4$ ), conforme mostra a sequência relacionada ao gênero *Methylocaldum* na Figura 5.20, detectada na amostra V (BP-sil-espuma85).

Perfil do gel	Banda	RDP Classifier	Blastn	Similaridade <sup>1</sup> (%)	Nº de Acesso
	A	<i>Blastocatella</i> sp	<i>Blastocatella fastidiosa</i>	96	NR_118350.1
	B	<i>Rhodocyclales</i>	<i>Rhodocyclaceae</i> não cultivado	84	HQ834721.1
	C	<i>Anaerolineaceae</i>	<i>Anaerolinea thermolimos</i>	86	NR_040970.1
	D	<i>Burkholderiales</i>	<i>Burkholderiales</i>	94	JN_820030.1
	E	<i>Blastocatella</i> sp	<i>Blastocatella fastidiosa</i>	96	NR_118350.1
	F	<b>Rhizobiales</b>	<b>Methylocystis echinoides</b>	97	NR_025544.1
	G	<b>Methylocystis</b> sp	<b>Methylocystis parvus</b>	96	NR_044946.1
	H	<i>Firmicutes</i>	<i>Peptostreptococcus anaerobius</i>	91	NR_042847.1
	I	<i>Actinobacteria</i>	<i>Nocardioides luteus</i>	90	NR_044982.2
	J	<i>Bellilinea</i> sp	<i>Bellilinea caldifistulae</i>	96	NR_041354.1
	K	<i>Burkholderiales</i>	<i>Methylibium petroleiphilum</i>	95	NR_041768.1
	L	<i>Burkholderiales</i>	<i>Acidovorax wautersii</i>	86	NR_109656.1
	M	<b>Methylocystis</b> sp	<b>Methylocystis echinoides</b>	97	NR_025544.1
	N	<b>Rhizobiales</b>	<b>Methylocystis parvus</b>	95	NR_044946.1
	O	<i>Propionibacteriaceae</i>	<i>Nocardioides luteus</i>	90	NR_044982.2
	P	<i>Burkholderiales</i>	<i>Methylibium petroleiphilum</i>	92	NR_041768.1
	Q	<b>Alphaproteobacteria</b>	<b>Methylocystis heyeri</b>	91	NR_125534.1
	R	<b>Rhizobiales</b>	<b>Methylocystis echinoides</b>	93	NR_025544.1
	S	<i>Burkholderiales</i>	<i>Methylibium petroleiphilum</i>	93	NR_041768.1
	T	<i>Burkholderiales</i>	<i>Acidovorax caeni</i>	88	NR_042427.1
	U	<b>Methylococcaceae</b>	<b>Methylocaldum szegediense</b>	97	NR_026064.1
	V	<i>Verrucomicrobiaceae</i>	<i>Verrucomicrobium spinosum</i>	93	NR_026266.1
	W	<i>Actinobacteria</i>	<i>Nocardioides fonticola</i>	88	NR_044324.1
	X	<i>Pseudomonadaceae</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	99	NR_114223.1
	Y	<i>Rhodobacteraceae</i>	<i>Methylarcula terricola</i>	98	NR_037129.1
	Z	<i>Propionispora</i> sp	<i>Propionispora hippei</i>	98	NR_114884.1

**Figura 5.20** – Perfil do gel de DGGE contendo fragmentos de DNAr 16S amplificados com primers para Bacteria. Comparação entre amostras da primeira etapa da pesquisa e amostras dos biopercoladores com composto (15%) e frações não-orgânicas (85%) após 89 dias

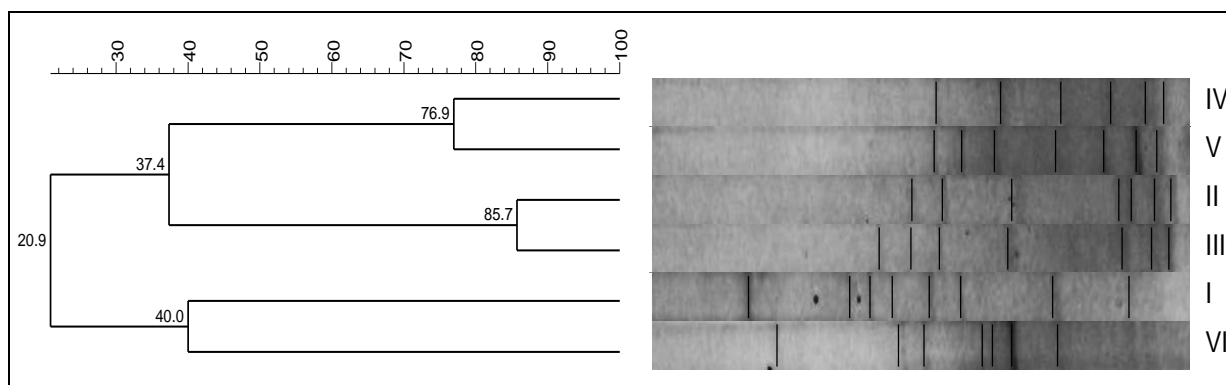
As canaletas referem-se às amostras (I) inóculo; (II) BF-espuma (III) BF-escória; (IV) BF-vermiculita; (V) BP-sil-espuma85; (IV) BP-soja-vermiculita85. A identificação com as letras A a Z refere-se às bandas recortadas e identificadas a partir do sequenciamento. A identificação das bandas de DGGE foi feita a partir do *RDP Classifier* e *Blastn*. As sequências de bactérias envolvidas na oxidação de metano estão em negrito. <sup>1</sup>As porcentagens representam similaridade entre as sequências das bandas de DNA do DGGE com as sequências mais próximas no *GenBank*.

Já na amostra do material de enchimento do biopercolador BP-soja-vermiculita85 (canaleta VI), as bandas de DNA isoladas do gel de DGGE não revelaram a presença de bactérias envolvidas na oxidação de CH<sub>4</sub>, condizendo com a falha geral do sistema observada pelo monitoramento do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub> na entrada e na saída do reator e pelos resultados do teste de atividade metanotrófica realizado no material de enchimento do reator ao final do período operacional. Ressalta-se que, apesar disso, uma banda de DNA relacionada à bactéria metilotrófica *Methylarcula terricola* foi isolada da amostra do material de enchimento do biopercolador BP-soja-vermiculita85. Esse membro da família *Rhodobacteraceae* utiliza metilaminas, alguns açúcares e ácidos orgânicos como substratos, oxidando-os a formaldeído, que em sequência é assimilado pela via serina (DORONINA *et al.*, 2000). Como as bactérias *Methylarcula* podem assimilar os produtos do metabolismo das bactérias metanotróficas (formaldeído), o enriquecimento dessas bactérias no reator BP-soja-vermiculita85 pode ser um indicador indireto da presença de bactérias metanotróficas, mesmo que em pequeno número de indivíduos.

O índice de diversidade de Shannon-Wiener revelou de certa forma a manutenção da diversidade bacteriana durante a operação do biopercolador BP-sil-espuma85, já que a amostra do material de enchimento desse reator exibiu um valor de 0,82 para o índice, muito próximo ao valor da amostra coletada no biofiltro BF-espuma na etapa anterior da pesquisa (0,83). Já para o biopercolador BP-soja-vermiculita85, observou-se a diminuição da diversidade bacteriana em relação à etapa anterior da pesquisa, já que a amostra do seu leito filtrante exibiu um índice de Shannon-Wiener pouco menor (0,71) do que o índice obtido para a amostra do biofiltro BF-vermiculita (0,74). Esses resultados mostram que, de uma maneira geral, o uso do óleo de soja levou à seleção de certos grupos de bactérias no leito filtrante do biopercolador BP-soja-vermiculita85. Já no caso do uso do óleo de silicone, o índice mostra uma menor modificação da estrutura da comunidade bacteriana no leito filtrante do biopercolador, apesar de que foram mantidos apenas os membros das classes das alfa-proteobactérias e das actinobactérias.

De fato, o dendograma apresentado na Figura 5.21 revelou a presença de 3 grupamentos distintos: grupamento 1, amostras IV e V, cujo perfil de bandas apresentou 77% de similaridade; grupamento 2: amostras II e III, foram mais similares entre si (86%), e grupamento 3, amostras I e VI, que foram bastante dissimilares (40%). As amostras II e V (BF-espuma e BP-sil-espuma85, respectivamente) apresentaram perfis distintos entre si,

indicando que a adição do óleo silicone afetou sim a comunidade bacteriana, favorecendo o desenvolvimento de alguns grupos como *Methylibium*, *Methylocaldum* e *Verrucomicrobiaceae*, por exemplo. O mesmo pode ser observado para as amostras IV e VI (BF-vermiculita e BP-soja-vermiculita85, respectivamente), na qual as bandas de DNA relacionadas a *Methylarcula*, *Pseudomonas* e *Propionispora* foram selecionadas após adição do óleo de soja.



**Figura 5.21** – Dendrograma dos perfis das bandas do gel de DGGE com porcentagem de similaridade entre as amostras da primeira etapa da pesquisa e amostra dos biopercoladores preenchidos com composto (15%) e frações não orgânicas (85%) após 89 dias operacionais

As canaletas referem-se às amostras (I) inóculo; (II) BF-espuma (III) BF-escória; (IV) BF-vermiculita; (V) BP-sil-espuma85; (VI) BP-soja-vermiculita85.

## 5.5 Efeito do uso de diferentes materiais de enchimento sobre o desempenho dos biopercoladores na remoção do metano

### 5.5.1 Inóculo utilizado na partida dos biopercoladores

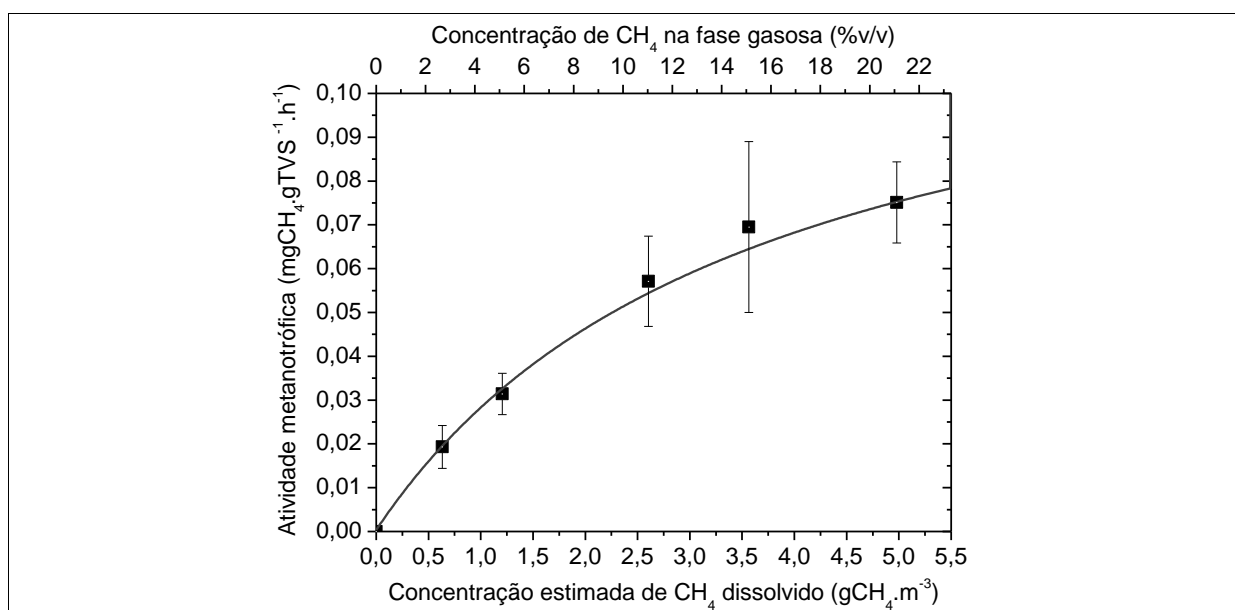
Conforme abordado no item 4.5, para a inoculação dos biopercoladores na terceira etapa da pesquisa, utilizou-se a fração aquosa do líquido drenado do biopercolador BP-sil-espuma85, operado na segunda etapa da pesquisa. A Figura 5.22 a seguir mostra a curva de saturação de substrato (consumo de  $\text{CH}_4$  vs. concentração inicial de  $\text{CH}_4$ ) obtida no ensaio da atividade metanotrófica realizado com amostras coletadas desse inóculo. Os parâmetros da cinética de Michaelis-Menten estimados a partir da curva foram:  $r_{\text{máx}} = 0,130 \pm 0,010 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{gSTV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  e  $K_s = 3.631 \pm 728 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$  ( $K_s$  correspondente a 15,4 %<sub>v/v</sub> de  $\text{CH}_4$  na fase gasosa em equilíbrio).

Comparando os resultados obtidos no ensaio de atividade metanotrófica com os dados da literatura, pode-se afirmar que o inóculo dos biopercoladores continha microrganismos com

baixa afinidade pelo  $\text{CH}_4$ , já que apresentou elevadíssimo valor do parâmetro cinético  $K_s$  quando comparado aos valores reportados por Bewersdorff e Dostálek (1971); Harwood e Pirt (1972); Joergensen e Degn (1983) para culturas puras de bactérias metanotróficas ( $13 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$  a  $32 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Ademais, para culturas enriquecidos a partir de amostras de lodos ativados, solo de cobertura de aterro e lodo de lagoa de polimento, López *et al.* (2014) reportaram valores de  $K_s$  várias ordens de grandeza abaixo do  $K_s$  obtido no ensaio realizado para o inóculo dos biopercoladores ( $77 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$  a  $256 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$ ). Avaliando amostras de solo enriquecidas em laboratório, Bender e Conrad (1992) também obtiveram valores de  $K_s$  menores, variando de  $28 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$  a  $446 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$ .

Por outro lado, em culturas de bactérias metanotróficas enriquecidas a partir de lodos ativados e esterco, Cantera *et al.* (2016) reportaram valores de  $K_s$  numa ordem de grandeza similar a desse estudo (de  $272 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$  a  $3.040 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$ ), sendo que os autores atribuíram os elevados valores de  $K_s$  ao crescimento de bactérias metanotróficas com baixa afinidade pelo  $\text{CH}_4$ .



**Figura 5.22** – Curva de saturação de substrato obtida no ensaio de atividade metanotrófica do inóculo dos biopercoladores

Numero de dados: 6 para cada concentração inicial de  $\text{CH}_4$ . As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados. A linha contínua indica o ajuste dos dados à equação da cinética de Michaelis-Menten.

A despeito da baixa afinidade pelo CH<sub>4</sub>, as bactérias do inóculo exibiram alto potencial de oxidação do CH<sub>4</sub>, demonstrado pelo elevado valor de  $r_{m\acute{a}x}$  obtido no ensaio de atividade metanotrófica, comparável aos valores reportados por López *et al.* (2014) em culturas enriquecidas (0,110 mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> a 0,480 mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>), Brusseau *et al.* (1994) (0,08 mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) e Bender e Conrad (1992) (0,004 mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> a 0,059 mgCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) em amostras de solo incubadas em ambiente contendo CH<sub>4</sub>.

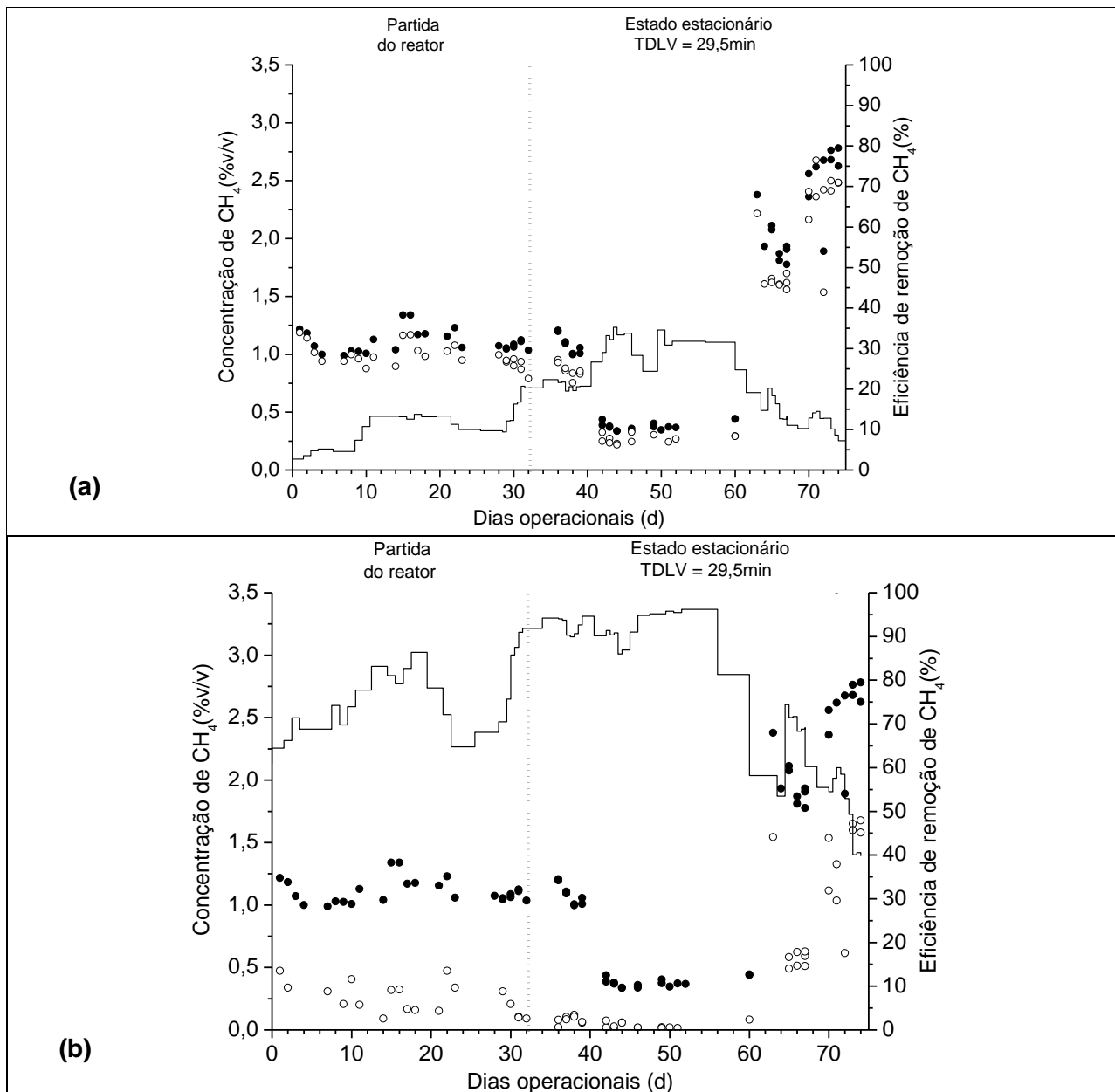
Comparando os resultados dos ensaios de atividade metanotrófica dos inóculos utilizados nos biofiltros (vide item 5.2.1) e nos biopercoladores, observa-se um valor de  $r_{m\acute{a}x}$  cerca de quatro vezes maior para o segundo. Essa comparação demonstra o quão vantajoso é o uso da fase líquida de biofiltros/biopercoladores em operação para a inoculação de novos biorreatores. Conforme abordado no item 5.5.2 seguinte, o período de partida dos biopercoladores (cerca de um mês) foi muito menor que o período de partida dos biofiltros (cerca de três meses), sendo razoável assumir que a atividade metanotrófica do inóculo utilizado nos biopercoladores foi fundamental para a celeridade do alcance do estado estacionário nesses biorreatores, apesar de que a aplicação do meio nutriente também pode ter contribuído para esse efeito.

Na literatura, a inoculação de biofiltros e biopercoladores com o uso de fase líquida proveniente de biorreatores já em operação é uma técnica recorrente (ROCHA-RIOS *et al.*, 2009; RAMIREZ *et al.*, 2012b; RAMIREZ *et al.*, 2012a; LEBRERO *et al.*, 2015), mas obviamente depende da disponibilidade de um biorreator já em operação, o que não era o caso no início desta pesquisa.

### **5.5.2 Partida e operação dos biopercoladores no estado estacionário**

Após a inoculação, os biopercoladores foram operados por um período de 32 dias para crescimento e estabilização da biomassa, quando foram aplicadas concentrações de CH<sub>4</sub> de  $1,11 \pm 0,10\%_{v/v}$  (Figuras 5.23-a 5.23-b). Nesse período, as eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> variaram de  $4,4 \pm 1,4\%$  a  $15,7 \pm 5,3\%$  para o BP-espuma e de  $70,2 \pm 7,7\%$  a  $84,8 \pm 9,1\%$  para o BP-vermiculita, atingido valores estáveis de, respectivamente,  $20,4 \pm 2,8\%$  e  $92,5 \pm 3,2\%$  após o 32º dia operacional. Durante o período de partida dos biopercoladores, não foram observados aumentos súbitos nas eficiências de remoção de CH<sub>4</sub>, como observado no período de partida do biofiltro BF-vermiculita.

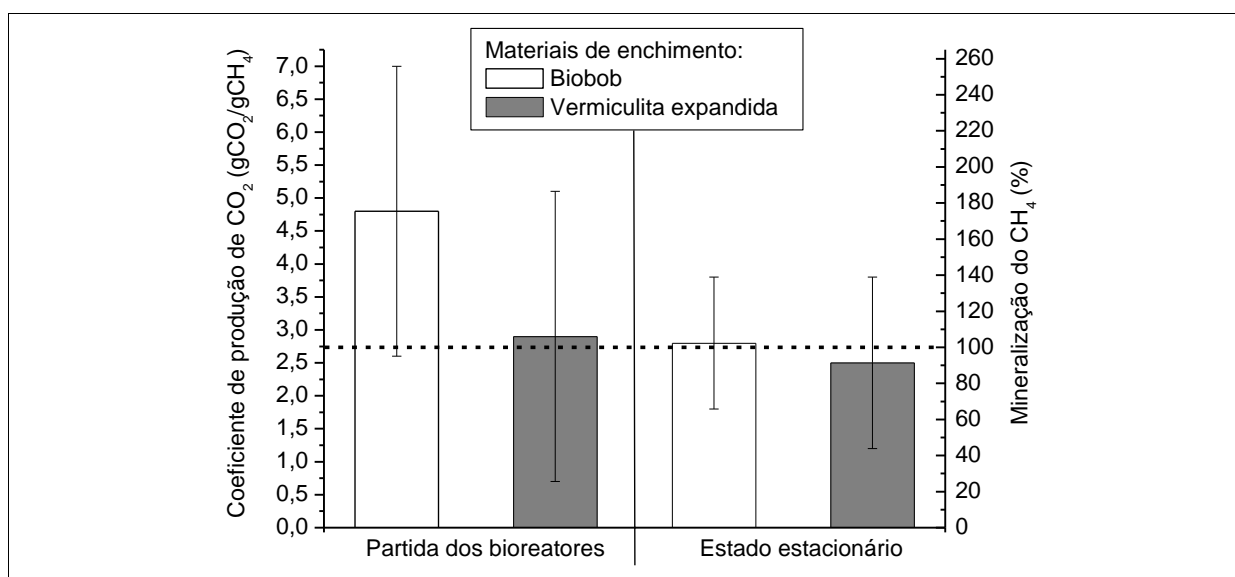
A Figura 5.24 apresenta a razão de  $\text{CO}_2$  produzido nos biopercoladores em função do  $\text{CH}_4$  convertido (expressa em  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ), bem como a porcentagem de mineralização (conversão molar) para cada bioreator. Essa relação foi utilizada na definição das fases de partida e de estado estacionário dos biopercoladores, assim como feito no caso dos biofiltros.



**Figura 5.23** – Série histórica das concentrações afluente e efluente e das eficiências de remoção de metano dos biopercoladores

Materiais de enchimento: (a) Biobob®; (b) vermiculita expandida. ● concentração afluente; ○ concentração efluente; — média móvel de dois resultados da eficiência de remoção de  $\text{CH}_4$ . Taxa de aplicação superficial de  $2,0 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . TDLV = tempo de detenção em leito vazio.

Conforme pode ser apreendido na Figura 5.24, para o biopercolador BP-espuma, o  $Y_{CO_2}$  variou de  $4,78 \pm 2,23 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gCO}_2^{-1}$  na fase de partida do reator (32 dias operacionais) a  $2,82 \pm 1,03 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gCO}_2^{-1}$  no estado estacionário, sendo observada diferença significativa entre a média dos valores quando aplicado o teste estatístico de análise de variância – ANOVA ( $\alpha = 0,05$ ). Na fase de partida, o valor médio de  $Y_{CO_2}$  foi muito superior ao valor médio teórico ( $2,75 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gCO}_2^{-1}$ ), enquanto que no período estacionário a média do  $Y_{CO_2}$  se aproximou do valor teórico. Acredita-se que a grande variabilidade e os elevados valores de  $Y_{CO_2}$  observados na fase de partida do biopercolador BP-espuma possam estar associados a dois fatores: (i) para a partida do biorreator, a coluna foi empacotada com material já impregnando com biomassa e material oleoso proveniente da segunda fase de investigação da pesquisa, podendo conter microrganismos heterotróficos não-específicos para a oxidação do  $\text{CH}_4$ , também produtores de  $\text{CO}_2$ ; (ii) nessa fase da pesquisa, o método utilizado para a detecção do  $\text{CO}_2$  possuía baixa precisão para a análise pretendida, podendo estar relacionado à grande variabilidade dos dados.



**Figura 5.24** – Produção de  $\text{CO}_2$  em função do  $\text{CH}_4$  convertido (coeficiente de produção de  $\text{CO}_2 - Y_{CO_2}$ ) e porcentagem de mineralização de  $\text{CH}_4$  (base molar) para o período de partida e para o estado estacionário dos biopercoladores

Numero de dados: 24 para cada biopercolador durante a partida; 43 para cada biopercolador no estado estacionário. As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados. A linha pontilhada indica o  $Y_{CO_2}$  teórico.

Já para o biopercolador BP-vermiculita, o  $Y_{CO_2}$  variou de  $2,91 \pm 2,19 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gCO}_2^{-1}$  na fase de partida do reator (também considerada como 32 dias) a  $2,54 \pm 1,30 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gCO}_2^{-1}$  no período estacionário, aproximando-se em média do  $Y_{CO_2}$  teórico, embora no período de partida os valores de  $Y_{CO_2}$  tenham sofrido grandes variações. A variabilidade dos dados

nessa fase possivelmente esteve relacionada à instabilidade do potencial de mineralização do CH<sub>4</sub> (vide variação das eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> observada na partida do reator, Figura 5.23) e ao método de análise do CO<sub>2</sub>, conforme já mencionado.

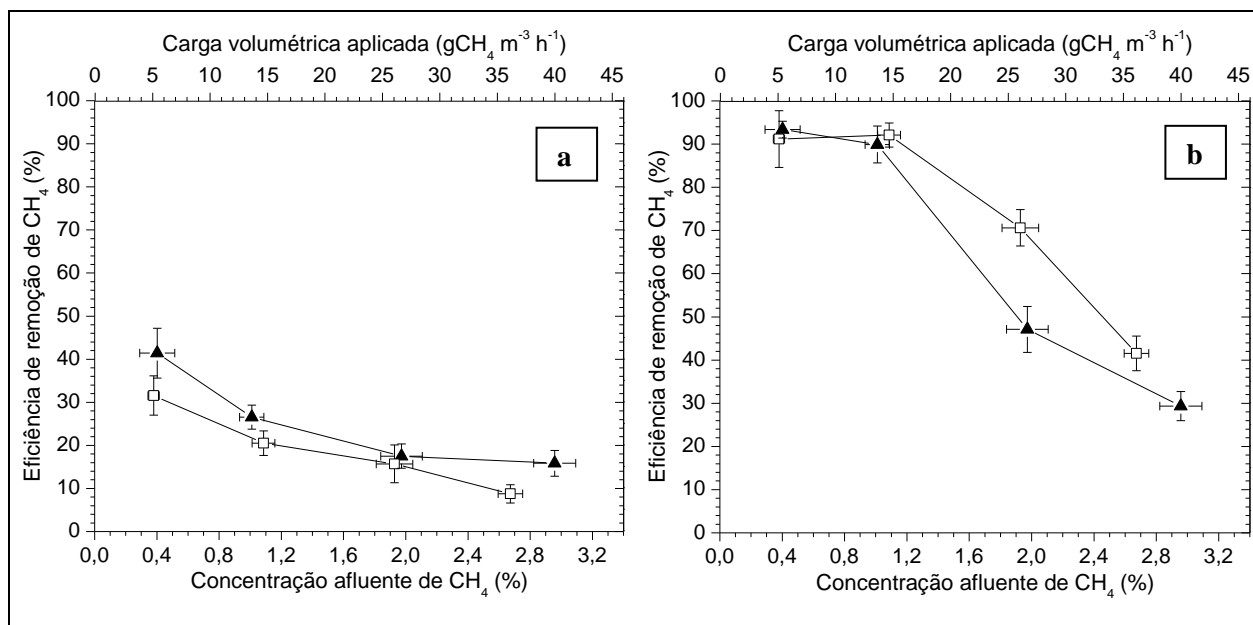
Por fim, vale destacar que em ambos reatores uma mineralização estável e completa foi observada após 32 dias operacionais, sugerindo baixa produção de biomassa (típico dos sistemas no estado estacionário, assumindo que pouca biomassa deixa o sistema) e menor presença de microrganismos não-específicos.

### 5.5.3 Desempenho dos biopercoladores no estado estacionário

A Figura 5.25 apresenta as eficiências de conversão de CH<sub>4</sub> em função das concentrações de CH<sub>4</sub> de entrada e das cargas aplicadas em cada biopercolador para o TDLV de 29,5min. Para efeito de comparação, na Figura 5.25 também são apresentados os resultados obtidos para os biofiltros BF-espuma e BF-vermiculita (operados com TDLV = 29,5min, vide item 5.2.3). Os resultados são de 42 dias operacionais, após o estado estacionário ter sido alcançado.

Conforme pode ser apreendido na Figura 5.25-a, a porcentagem de conversão de CH<sub>4</sub> no biopercolador BF-espuma reduziu gradualmente de  $31,6 \pm 4,6\%$  a  $8,8 \pm 2,1\%$  com o aumento da carga volumétrica de CH<sub>4</sub> de  $5,1 \pm 0,5 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  a  $36,2 \pm 1,1 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ . A aplicação do teste de análise de variância – ANOVA seguido do teste Turkey de comparações múltiplas ( $\alpha = 0,05$ ) mostrou que o biopercolador e o biofiltro (preenchidos com Biobob<sup>®</sup>) apresentaram padrões de eficiência de remoção de CH<sub>4</sub> semelhantes, exceto para a condição de baixa concentração afluyente de CH<sub>4</sub> (aprox. 0,4 %<sub>v/v</sub>), quando as eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> no biofiltro foram estatisticamente diferentes. Esses resultados vão ao encontro de uma das premissas que fundamentaram essas tese, de que no tratamento biológico do CH<sub>4</sub> o uso dos biopercoladores pode não ser vantajoso em relação à biofiltração (em termos de desempenho e possibilidade de aplicação de menores TDLV), já que a difusão do CH<sub>4</sub> no biofilme pode ser dificultada (em função do aumento da espessura da película d'água), suprimindo as vantagens do uso do biopercolador, que seriam o regime de escoamento turbulento e a maior disponibilidade de nutrientes. Ressalta-se que não foi possível a comparação estatística das eficiências dos biorreatores submetidos às cargas mais elevadas, já que as concentrações de CH<sub>4</sub> de entrada não foram equivalentes e, por consequência, as cargas aplicadas também não. No biofiltro BF-espuma, as concentrações afluentes de CH<sub>4</sub> foram iguais a  $2,96 \pm 0,13\%_{v/v}$  (carga aplicada =  $40,1 \pm 1,8 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ), enquanto que, no biopercolador BP-espuma, as

concentrações afluentes de CH<sub>4</sub> foram iguais a  $2,67 \pm 0,08\%_{v/v}$  (carga aplicada =  $36,2 \pm 1,1\text{gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ).



**Figura 5.25** – Comparação da porcentagem de conversão de metano nos biofiltros e nos biopercoladores preenchidos com diferentes materiais em função das concentrações afluentes de metano e das cargas volumétricas aplicadas

Materiais de enchimento: (a) Biobob®; (b) vermiculita expandida. ▲ biofiltro (composto + material de enchimento “a” ou “b”); □ biopercolador (material de enchimento “a” ou “b”). Tempo de detenção em leito vazio = 29,5min. Número de dados: 182 para cada biofiltro. 43 para cada biopercolador. As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados.

Os resultados da Figura 5.25-a mostram que, optando pelo uso do material de enchimento sintético Biobob®, não há vantagem aparente na utilização do biopercolador, já que esse possui operação muito mais complexa e dispendiosa devido à necessidade de tanques, agitadores e bombas para a recirculação da fase líquida, além da necessidade de suplementação de nutrientes. Numa análise comparativa entre diferentes técnicas para a desulfuração de correntes gasosas, Estrada *et al.* (2012) demonstraram que, para um cenário econômico brasileiro, a opção pelos uso dos biopercoladores pode representar custos de implantação e operação (em um horizonte de 20 anos) 12% maiores que a alternativa dos biofiltros. No caso dos biorreatores destinados ao abatimento do CH<sub>4</sub>, a discrepância nos custos de implantação e operação possivelmente são ainda maiores, já que uma das vantagens do uso dos biopercoladores em relação aos biofiltros, que é a possibilidade de emprego de TDLV menores (reatores mais compactos), pode não ser verdade, conforme demonstraram os resultados obtidos no monitoramento do biofiltro BF-espuma e do biopercolador BP-espuma

Em relação à performance do biopercolador BP-vermiculita, os resultados apresentados na Figura 5.25-b mostram uma redução na eficiência de tratamento de  $91,2 \pm 6,5\%$  a  $41,6 \pm 4,0\%$  com o aumento da carga volumétrica aplicada de  $\text{CH}_4$ . A aplicação do teste de análise de variância – ANOVA seguido do teste Turkey de comparações múltiplas ( $\alpha = 0,05$ ) demonstrou diferença significativa entre as eficiências de remoção de  $\text{CH}_4$  no biofiltro BF-vermiculita e no biopercolador BP-vermiculita apenas quando os reatores foram submetidos a concentrações de  $\text{CH}_4$  da ordem de  $2,0\%_{\text{v/v}}$ . Ressalta-se que, assim como no caso dos biorreatores preenchidos com Biobob<sup>®</sup>, não foi possível a comparação estatística das eficiências correspondentes à aplicação das maiores cargas afluentes, já que nessas condições as concentrações de  $\text{CH}_4$  de entrada também não foram equivalentes. Esses resultados reforçam a hipótese de que a difusão do  $\text{CH}_4$  no biofilme pode ser fator determinante na performance de biopercoladores utilizados no abatimento desse gás. No caso do biopercolador BP-vermiculita, as menores TAS de meio nutriente podem ter contribuído para a observância de um desempenho pouco melhor quando o biorreator foi submetido à carga de  $26,1 \pm 1,6 \text{gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ , comparado ao biofiltro BF-vermiculita operado nas mesmas condições.

Comparando os grupos de dados de conversão de  $\text{CH}_4$  dos biopercoladores submetidos a concentrações semelhantes de  $\text{CH}_4$  de entrada (Figuras 5.25-a e 5.25-b), as conversões de  $\text{CH}_4$  do biopercolador BP-vermiculita foram sempre estatisticamente diferentes das conversões de  $\text{CH}_4$  do biopercolador BP-espuma ( $\alpha = 0,05$ ), demonstrando mais uma vez a melhor performance da vermiculita expandida em relação ao abatimento de  $\text{CH}_4$  em correntes gasosas residuais.

Se comparados aos resultados obtidos em outros estudos que usaram biopercoladores para o abatimento do  $\text{CH}_4$  presente em baixas concentrações em correntes gasosas (Tabela 2-9), os resultados obtidos na operação dos biopercoladores não parecem promissores. Por exemplo, aplicando carga volumétrica de  $100 \text{gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  a um biopercolador preenchido com perlita, Kim *et al.* (2014) obtiveram eficiência de remoção de  $\text{CH}_4$  igual a 61%, enquanto que no presente estudo, aplicando carga volumétrica inferior e equivalente a  $36,2 \pm 1,1 \text{gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ , foram observadas eficiências de remoção de  $\text{CH}_4$  de  $8,7 \pm 2,1\%$  e  $41,6 \pm 4,0\%$  nos biopercoladores BP-espuma e BP-vermiculita, respectivamente.

Entretanto, ressalta-se que não é possível uma comparação fiel entre os resultados desta pesquisa e os dados da literatura pelo fato das cargas volumétricas de  $\text{CH}_4$  aplicadas serem

bastante diferentes, variando em função dos TDLV e das concentrações de CH<sub>4</sub> afluyente, o que reforça a necessidade de mais estudos e aprofundamento científico no campo da biopercolação de gases residuais contendo CH<sub>4</sub>. Por exemplo, em outros estudos realizados por Rocha-Rios *et al.* (2009); Estrada *et al.* (2014) utilizado biopercoladores preenchidos com espumas de poliuretano e submetidos a cargas volumétricas de CH<sub>4</sub> de respectivamente 157gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> e 229gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, as eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> restringiram-se ao máximo de 15%, sendo muito inferiores às eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> observadas no biopercolador BP-vermiculita utilizado no presente estudo.

Por outro lado, aplicando carga volumétrica de 27 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> a um biopercolador preenchido com pedra pome e carvão ativado granular, Kim *et al.* (2013) obtiveram eficiência de remoção de CH<sub>4</sub> igual a 83%, enquanto que, no presente estudo, aplicando carga volumétrica semelhante (26,1 ± 1,6 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>), foram observadas eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> de 15,7 ± 4,4% e 70,6 ± 4,2% nos biopercoladores BP-espuma e BP-vermiculita, respectivamente. Considerando que no presente estudo o TDLV empregado foi de 29,5 min e a concentração de CH<sub>4</sub> afluyente nessa condição foi de 1,93 ± 0,12%<sub>v/v</sub>, enquanto que no estudo de Kim *et al.* (2013) o TDLV foi de 20min e a concentração de CH<sub>4</sub> afluyente foi de 0,4%; e considerando ainda que o TDLV é um parâmetro que influencia mais fortemente na eficiência de conversão de CH<sub>4</sub> do que a concentração afluyente de CH<sub>4</sub> (conforme discutido no item 5.2.3), os materiais empregados por Kim *et al.* (2013) parecem ser mais eficientes no abatimento de CH<sub>4</sub> presente em correntes gasosas residuais, todavia com a ressalva de que o carvão ativado (utilizado pelos autores) é um material muito mais caro do que os materiais utilizados na presente pesquisa. Nesse viés, para a utilização como enchimento de biopercoladores destinados ao abatimento de CH<sub>4</sub> residual, a vermiculita expandida se manifesta como um material cuja relação custo/eficiência parece ser bastante atraente.

#### **5.5.4 Perda de carga e compactação dos materiais de enchimento**

Ao final da terceira etapa da pesquisa (75 dias operacionais), registrou-se compactação de 30 mm e de 120 mm nos leitos filtrantes dos biopercoladores BP-espuma e BP-vermiculita, respectivamente. Operando os reatores a uma velocidade superficial constante e equivalente a 2,0 m·h<sup>-1</sup> (TDLV = 29,5min), foram observadas perdas de carga variáveis de 0 a 735 Pa.m<sup>-1</sup> (28 ± 107 Pa.m<sup>-1</sup> ou 2,9 ± 10,9 mm c.a.·m<sup>-1</sup>) para o biopercolador BP-espuma, e de 0 a 1.373 Pa.m<sup>-1</sup> (302 ± 392 Pa.m<sup>-1</sup> ou 30,8 ± 40,0 mm c.a.·m<sup>-1</sup>) para o biopercolador BP-vermiculita.

Porém, ressalta-se que em várias ocasiões (14 coletas ao todo), a perda de carga observada no biopercolador BP-vermiculita superou a coluna d'água do meio nutriente contido no reservatório de fase líquida drenada (béquer sob agitação), causando o desvio do fluxo do gás residual para esse reservatório, e o seu conseqüente vazamento. Portanto, a perda de carga proporcionada pela vermiculita expandida em algumas ocasiões foi maior do que os valores mencionados anteriormente, embora não se tenha encontrado meios de medi-la nessas condições. Ressalta-se que em todas essas ocasiões foi observado acúmulo de fase líquida no leito filtrante do biopercolador (provavelmente devido à elevada capacidade de retenção de água proporcionada pela vermiculita expandida), sendo essa a principal causa da elevação da pressão de operação.

Nessas ocasiões, para promover a drenagem da fase líquida retida no leito filtrante do biopercolador e restabelecer o fluxo de gás através do mesmo (sem maiores perdas de carga), fez-se necessária a inversão do fluxo de gás aflúente, fazendo com que tanto o gás quanto a fase líquida fluíssem em co-corrente e sentido descendente. Restabelecida a pressão normal de operação, esperava-se um período de 1 h para se iniciar a coleta de amostras no biopercolador.

De qualquer forma, em geral as perdas de carga observadas nos biopercoladores foram compatíveis com as perdas de carga relatadas na literatura para biofiltros e biopercoladores preenchidos com materiais como rochas, argilas expandidas, lascas de madeira, carvão ativado etc., que em média variam de aproximadamente  $49 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $5,0 \text{ mm c.a.}\cdot\text{m}^{-1}$ ) para materiais maiores que  $12 \text{ mm}$  a  $5.884 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $600 \text{ mm c.a.}\cdot\text{m}^{-1}$ ) para menores que  $3 \text{ mm}$  (VAN LANGENHOVE *et al.*, 1986; YANG e ALLEN, 1994; WEBSTER *et al.*, 1997; RAMIREZ *et al.*, 2012a) Contudo, considerando que em determinadas ocasiões foram observadas excessivas perdas de carga no biopercolador BP-vermiculita, recomenda-se que em aplicações futuras da vermiculita expandida como material de enchimento em biopercoladores, seja avaliada a possibilidade de escoamento do gás em fluxo descendente co-corrente ao escoamento da fase líquida.

## **5.6 Aplicação dos vetores de transferência de massa nos biopercoladores preenchidos somente com materiais não-orgânicos**

### **5.6.1 Partida, operação e performance dos biopercoladores**

Na quarta etapa da pesquisa, os biorreatores foram operados como biopercoladores com fase líquida composta por misturas contendo meio nutriente e óleo de silicone a um baixo teor (5,0 %<sub>v/v</sub>). Como nessa etapa da pesquisa utilizou-se uma fonte externa de nutrientes, os leitos filtrantes dos reatores foram compostos apenas por materiais não-orgânicos, objetivando minimizar os efeitos relacionados ao acúmulo de óleo e consequente aumento da perda de carga. Dessa forma, em relação à segunda etapa da pesquisa, os biopercoladores foram operados com as seguintes diferenças: (i) menores teores de vetor de transferência de massa; (ii) ausência de fração orgânica no leito filtrante; (iii) presença de nutrientes na fase líquida dos reatores.

Na quarta etapa da pesquisa também se optou por não utilizar o óleo de soja, em função do óleo de silicone ter se mostrado mais eficaz na segunda etapa da pesquisa. Além disso, os reatores não foram submetidos a um período de partida, tendo em vista que foram operados em sequência à terceira etapa da pesquisa, quando os reatores já estavam em estado estacionário. Em todo o período operacional da quarta etapa da pesquisa (44 dias), as razões mássicas de produção de CO<sub>2</sub> (YCO<sub>2</sub>) variaram de  $2,8 \pm 1,6 \text{ gCH}_4.\text{gCO}_2^{-1}$  para o biopercolador BP-sil-espuma100 a  $3,2 \pm 1,4 \text{ gCH}_4.\text{gCO}_2^{-1}$  para o biopercolador BP-sil-vermiculita100, se aproximando do YCO<sub>2</sub> teórico, que é  $2,75 \text{ gCH}_4.\text{gCO}_2^{-1}$ . Os dados de YCO<sub>2</sub> mostraram que, na quarta etapa da pesquisa, os biopercoladores foram operados no estado estacionário.

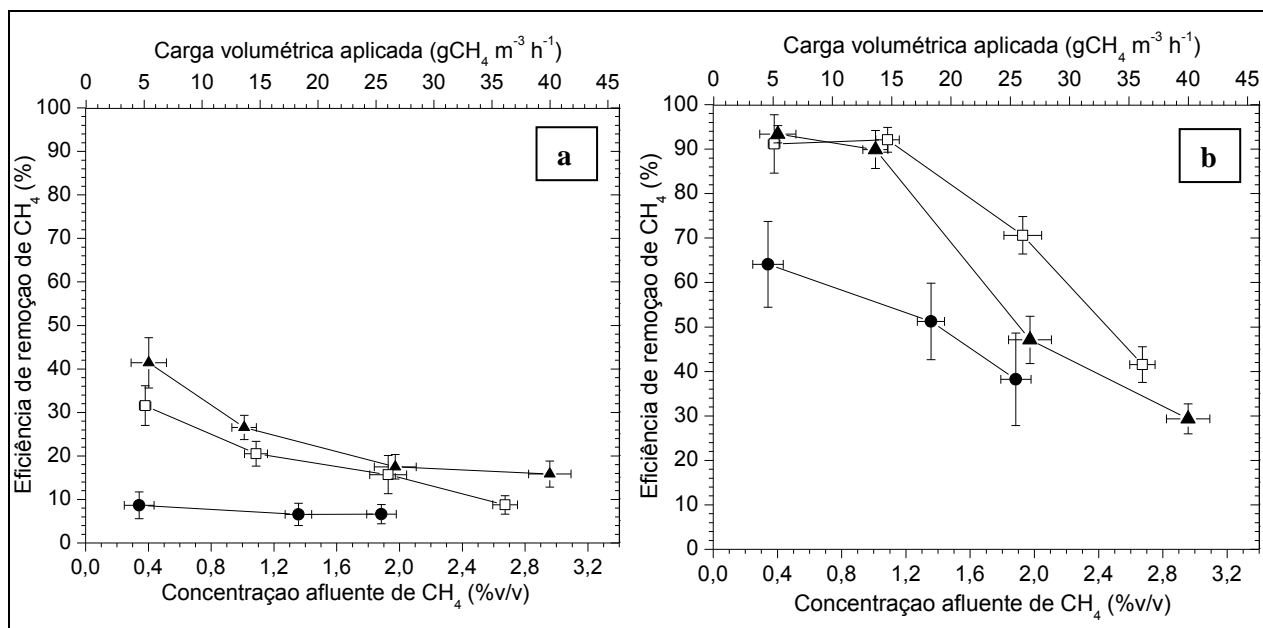
A Figura 5.26 apresenta as eficiências de conversão de CH<sub>4</sub> em função das concentrações de CH<sub>4</sub> de entrada e das cargas aplicadas em cada biopercolador para o TDLV de 29,5min. Para efeito de comparação, na Figura 5.26 também são apresentados os resultados obtidos para os biofiltros BF-espuma e BF-vermiculita (vide item 5.2.3) e para os biopercoladores BP-espuma e BP-vermiculita (vide item 5.5.3), todos eles também operados com um TDLV de 29,5min. Os resultados são de 44 dias operacionais em estado estacionário.

Conforme pode ser apreendido na Figura 5.26-a, a porcentagem de conversão de CH<sub>4</sub> no biopercolador BP-sil-espuma100 reduziu gradualmente de 8,7 ± 3,1% a 6,6 ± 2,2% com o aumento da carga volumétrica de CH<sub>4</sub> de 4,6 ± 1,3 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> a 25,6 ± 1,3 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>.

Comparando o desempenho do biopercolador BP-sil-espuma100 com o desempenho do biofiltro BF-espuma e do biopercolador BP-espuma em condições operacionais semelhantes, observou-se que a adição do óleo de silicone à fase líquida do reator, mesmo em baixo teores (5,0 %), foi prejudicial à performance da biopercolação do CH<sub>4</sub>, assim como ocorrido na segunda etapa da pesquisa.

Ademais, comparando o biopercolador BP-sil-espuma100 com o biopercolador BP-sil-espuma85 no período considerado estacionário (após o 70º dia operacional da segunda etapa da pesquisa), não foram observadas diferenças estatísticas ( $\alpha = 0,05$ ) entre as eficiências de remoção de CH<sub>4</sub>. Isso indica que, no caso do uso do material a base de espuma, a diminuição no teor de óleo de silicone na fase líquida do biopercolador e a retirada da fração orgânica do leito filtrante não contribuíram para uma melhor performance na biopercolação do CH<sub>4</sub>.

Entretanto, não foi possível encontrar uma explicação para esse fato, uma vez que no estudo realizado por Rocha-Rios *et al.* (2009), um biopercolador muito semelhante ao da presente pesquisa (empacotado com espumas de poliuretano e operado com fase líquida contendo 10 %<sub>v/v</sub> de óleo de silicone) apresentou eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> iguais a 40 ± 4% em condições operacionais muito mais severas (carga volumétrica = 157 gCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>; TDLV = 4,8; [CH<sub>4</sub>] afluente = 1,66).



**Figura 5.26** – Comparação da porcentagem de conversão de CH<sub>4</sub> nos biofiltros e nos biopercoladores com e sem adição de óleo de silicone (5,0 %<sub>v/v</sub>) e preenchidos com diferentes materiais

Materiais de enchimento: (a) Biobob®; (b) vermiculita expandida. ▲ biofiltro (composto + material de enchimento “a” ou “b”); □ biopercolador com fase líquida composta apenas por meio nutriente (material de enchimento “a” ou “b”); ● biopercolador com fase líquida composta por meio nutriente e óleo de silicone 5 %<sub>v/v</sub> (material de enchimento “a” ou “b”). Tempo de detenção em leito vazio = 29,5min. Número de dados: 182 para cada biofiltro. 43 para cada biopercolador sem adição de óleo de silicone. 32 para cada biopercolador com adição de óleo de silicone. As barras de erro indicam os desvios padrão dos dados.

Já com relação ao biopercolador BP-sil-vermiculita100, as eficiências de remoção de CH<sub>4</sub> variaram de  $64,1 \pm 9,7\%$  a  $38,2 \pm 10,4\%$  com o aumento da carga volumétrica de CH<sub>4</sub> de  $4,6 \pm 1,3 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  a  $25,6 \pm 1,3 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  (Figura 5.26-b), uma performance obviamente muito melhor do que a do biopercolador BP-sil-espuma100, e também muito diferente do caso do uso do óleo de soja, que levou à falha do sistema (itens 5.4.1 a 5.4.4). Mesmo assim, o desempenho do biopercolador foi inferior ao desempenho do biofiltro BF-vermiculita e do biopercolador BP-vermiculita demonstrando que, em termos práticos, não houve vantagens na adição do óleo de silicone (5,0 %<sub>v/v</sub>) à fase líquida do biopercolador. Esses resultados de certa forma são contrários aos apresentados por Rocha-Rios *et al.* (2009); Kennelly *et al.* (2012); Kennelly (2013); Lebrero *et al.* (2015), que relataram melhores performances em biorreatores operados com fase líquida contendo óleo de silicone em baixas concentrações.

## 5.6.2 Perda de carga e compactação dos materiais de enchimento

Ao longo dos 44 dias de operação dos biopercoladores BP-sil-espuma100 e BP-sil-vermiculita100, não se observou uma compactação adicional dos leitos filtrantes dos reatores além do que já se havia observado para a terceira etapa da pesquisa (30 mm e 120 mm, respectivamente). Operando os reatores a uma velocidade superficial constante e equivalente a  $2,0 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$  (TDLV = 29,5min), foram observadas perdas de carga variáveis de 0 a  $20 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $1 \pm 4 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ou  $0,1 \pm 0,4 \text{ mm c.a.}\cdot\text{m}^{-1}$ ) para o biopercolador BP-sil-espuma100, e de 0 a  $392 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $160 \pm 118 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ou  $16,3 \pm 12,0 \text{ mm c.a.}\cdot\text{m}^{-1}$ ) para o biopercolador BP-sil-vermiculita100. Em geral as perdas de carga observadas nos biopercoladores foram compatíveis com as perdas de carga relatadas na literatura para biofiltros e biopercoladores preenchidos com materiais como rochas, argilas expandidas, lascas de madeira, carvão ativado etc., que em média variam de aproximadamente  $49 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $5,0 \text{ mm c.a.}\cdot\text{m}^{-1}$ ) para materiais maiores que 12 mm a  $5.884 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $600 \text{ mm c.a.}\cdot\text{m}^{-1}$ ) para menores que 3 mm (VAN LANGENHOVE *et al.*, 1986; YANG e ALLEN, 1994; WEBSTER *et al.*, 1997; RAMIREZ *et al.*, 2012a).

## 6 CONCLUSÕES

### Em relação ao objetivo específico 1:

O método utilizado para o enriquecimento das bactérias metanotróficas e inoculação dos biofiltros se mostrou altamente seletivo para bactérias metanotróficas do grupo filogenético tipo II (que possuem baixa afinidade pelo  $\text{CH}_4$ ), influenciando diretamente no tempo de partida dos biofiltros e alcance do estado estacionário.

A partir da operação de longo prazo dos biofiltros no estado estacionário, foi possível observar que o biofiltro preenchido com substrato da compostagem de folhas e vermiculita expandida apresentou elevadas eficiências de conversão de  $\text{CH}_4$  (>90%) quando empregados tempos de detenção em leito vazio maiores ou iguais a aproximadamente 30 min e concentrações de  $\text{CH}_4$  no gás residual afluente menores ou iguais a aproximadamente 1,2 %<sub>v/v</sub>. Já para os demais materiais de enchimento testados (misturas de substrato da compostagem de folhas com escória de alto-forno ou com material baseado em espumas de poliuretano), a operação de longo prazo dos biofiltros nas mesmas condições operacionais resultou em eficiências de conversão de  $\text{CH}_4$  muito menores, variando na ordem de 25% a 55%.

A porosidade dos materiais de enchimento utilizados na composição do leito filtrante e a permeabilidade do próprio leito filtrante não foram fatores determinantes para a performance da biofiltração do  $\text{CH}_4$ . Já o uso de materiais com provável adesão superficial e intersticial da biomassa (espumas e vermiculita expandida), bem como maior capacidade de retenção de água (vermiculita expandida) foi fator chave para obtenção de melhores desempenhos na biofiltração do  $\text{CH}_4$ , **confirmando a hipótese** inicial da tese. No caso do uso da vermiculita expandida, a conjugação desses dois fatores permitiu o enriquecimento de uma biomassa com elevada atividade metanotrófica no leito filtrante do biofiltro, tendo sido selecionada uma espécie de bactéria metanotrófica do grupo filogenético tipo II (*Methylocystis heyeri*), entre outras espécies de metanotróficas existentes no leito filtrante.

Aparentemente de forma inédita, nos leitos filtrantes dos biofiltros verificou-se uma possível relação de simbiose entre bactérias do gênero *Methylobium* (metilotrófica da classe das beta-proteobactérias) e membros do gênero *Methylocystis* (metanotróficas que podem produzir substratos assimiláveis pelas metilotróficas, a exemplo do metanol e do formaldeído), o que

pode ser uma importante informação em futuros trabalhos sobre a elucidação do metabolismo de bactérias metilotróficas, especialmente da espécie *Methylibium petroleiphilum*, ainda pouco conhecida.

### **Em relação aos objetivos específicos 2 e 3:**

O método utilizado para a avaliação da solubilidade do CH<sub>4</sub> nas misturas de substâncias candidatas a vetores de transferência de massa apresentou elevada precisão (foi possível a determinação da solubilidade do CH<sub>4</sub> inclusive em água pura) e se mostrou adequado para a seleção das melhores substâncias.

Em termos de solubilidade do CH<sub>4</sub>, observou-se efeito desprezível na utilização do surfactante Tween 20 em soluções aquosas de até 0,5 %<sub>v/v</sub> e efeito significativo no caso da utilização do propilenoglicol, do óleo de soja e do óleo de silicone (em misturas com frações de 0 a 50 %<sub>v/v</sub>), notadamente para o caso do uso dos dois últimos, que aumentou a solubilidade do CH<sub>4</sub> em mais de quatro e sete vezes, respectivamente.

Em culturas de bactérias, a utilização dos óleos de soja e de silicone em frações de 0 a 50 %<sub>v/v</sub> incrementou a atividade metanotrófica em cinco e treze vezes, respectivamente, sendo a taxa de oxidação de CH<sub>4</sub> proporcional à concentração de CH<sub>4</sub> dissolvido na mistura líquida.

Contudo, na aplicação do óleo de soja (50 %<sub>v/v</sub>) como vetor de transferência de massa no biopercolador preenchido com vermiculita expandida e operado em longo prazo, observou-se um efeito completamente prejudicial à comunidade de bactérias metanotróficas existentes no leito filtrante do reator, justificado principalmente pelo desenvolvimento de bactérias heterotróficas possivelmente relacionadas à decomposição do óleo, o que levou a uma falha completa do sistema em 50 dias operacionais.

No caso do óleo de silicone, o seu uso em teores de 5 e 50 %<sub>v/v</sub> na fase líquida dos biopercoladores operados em longo prazo também não trouxe resultados promissores, sendo observadas performances inferiores à de biofiltros e biopercoladores operados sem a adição do óleo, investigados nessa e em outras pesquisas. Nos biopercoladores preenchidos com substrato da compostagem de folhas e material baseado em espumas de poliuretano (ou somente espuma sem a fração orgânica), a impregnação das espumas e da fração orgânica do leito filtrante com o óleo provavelmente dificultou o transporte dos nutrientes para a fase

líquida ou para o biofilme, causando prejuízos à atividade metanotrófica e a modificação do perfil da comunidade bacteriana. No biopercolador preenchido com vermiculita expandida, a compactação do leito filtrante e as perdas de carga demasiadamente elevadas causadas pela retenção de fase líquida no leito filtrante foram fatores determinantes para as piores performances observadas a partir do uso do óleo de silicone como vetor de transferência de massa.

Dessa forma, o incremento da atividade metanotrófica proporcionado pela adição dos óleos de soja e de silicone observado nos ensaios de bancada não foi confirmado em escala operacional, quando os biopercoladores foram operados em longo prazo, **refutando a hipótese** inicial de que a capacidade de remoção do CH<sub>4</sub> em biopercoladores (preenchidos com espuma e vermiculita expandida) poderia ser incrementada pela aplicação de vetores de transferência de massa à fase líquida dos mesmos.

#### **Em relação ao objetivo específico 4:**

Em termos de eficiência de remoção do CH<sub>4</sub>, os resultados obtidos na operação de longo prazo dos biopercoladores preenchidos com material a base de espuma de poliuretano ou com vermiculita expandida se mostraram semelhantes aos resultados obtidos na operação dos biofiltros preenchidos com os mesmos materiais e uma fração orgânica de substrato da compostagem de folhas, notadamente para o caso do material a base de espuma. Considerando que os biopercoladores possuem operação muito mais complexa e dispendiosa em relação à operação dos biofiltros, não houve vantagens aparente na utilização dos biopercoladores preenchidos com os materiais avaliados nesta pesquisa.

Esses resultados **confirmaram a hipótese** inicial de que, no tratamento biológico do CH<sub>4</sub>, o uso de biopercoladores pode não ser vantajoso em relação à biofiltração (em termos de desempenho e possibilidade de aplicação de menores tempos de detenção em leito vazio), já que a difusão do CH<sub>4</sub> no biofilme pode ser dificultada em função do aumento da espessura da película d'água proporcionado pela circulação constante de fase líquida nos biopercoladores, suprimindo as vantagens do uso do biopercolador, que seriam o regime de escoamento turbulento e a maior disponibilidade de nutrientes.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Em trabalhos futuros, recomenda-se que sejam realizados estudos para a elucidação das rotas metabólicas envolvidas na oxidação biológica do CH<sub>4</sub>, a fim de se verificar a significância da oxidação anaeróbia do CH<sub>4</sub> associada à redução do sulfato ou do nitrito em biofiltros e biopercoladores destinados ao abatimento do CH<sub>4</sub>. Nesses estudos, poderão ser realizadas micromedições de oxigênio dissolvido no biofilme, bem como medições dos intermediários envolvidos nas diferentes rotas de oxidação biológica do CH<sub>4</sub>.

Tendo em vista que no presente estudo não se avaliou efetivamente o uso do surfactante como vetor de transferência de massa nos biopercoladores destinados ao abatimento do CH<sub>4</sub> (avaliou-se apenas a influência do surfactante na solubilidade do CH<sub>4</sub> por meio de testes em escala de bancada), recomenda-se que em trabalhos futuros essa análise seja feita, pois se acredita que o surfactante possa influenciar na biodisponibilidade do CH<sub>4</sub> no biofilme contendo uma fase oleosa como vetor de transferência de massa devido à formação de micelas.

Em última análise, considerando que a composição do leito filtrante se mostrou como um fator importante nas performances dos biofiltros destinados à remoção do CH<sub>4</sub> e que a estratégia de adição dos vetores de transferência de massa avaliados à fase líquida dos biopercoladores não se mostrou atraente, recomenda-se que os estudos futuros sejam centrados na seleção de novos materiais para a biofiltração/biopercolação do CH<sub>4</sub> ou na modificação de materiais já existentes. A utilização de carvão ativado granular ou da vermiculita expandida modificada a partir da hidrofobização de sua superfície ou a partir da deposição de nanotubos de carbono em sua superfície pode ser um campo de pesquisa promissor no intuito de solucionar as limitações ainda existentes no que se refere às baixas solubilidade e difusividade do CH<sub>4</sub> no biofilme.

Em estudos futuros sobre a aplicação da vermiculita expandida (modificada ou não) como material de enchimento de biopercoladores, recomenda-se verificar as implicações da operação dos biorreatores com fluxo de gás descendente, co-corrente ao escoamento da fase líquida, objetivando promover uma melhor drenagem da fase líquida através dos leitos filtrantes. A vermiculita expandida é um material que pode absorver cerca de 400% do seu peso em água, trazendo como inconveniente na biopercolação a acumulação excessiva de fase líquida no leito filtrante e a sua progressiva compactação. A fim de minimizar os efeitos

da compactação do leito filtrante, recomenda-se que seja avaliado o efeito do uso de materiais estruturantes (Ex.: o próprio Biobob<sup>®</sup>) misturados à vermiculita expandida.

Numa aplicação futura dos materiais de enchimento avaliados nessa pesquisa na biofiltração ou biopercolação de gases residuais gerados em processos anaeróbios, deve-se atentar para possíveis efeitos inibitórios sobre a atividade metanotrófica em decorrência da acidificação do leito filtrante provocada pela oxidação do sulfeto de hidrogênio e de outros compostos de enxofre presentes nos gases residuais, ou em decorrência da toxicidade que alguns poluentes pode exercer sobre as bactérias metanotróficas (Ex.: amônia). Dessa forma, recomenda-se que sejam realizados estudos futuros para a avaliação do efeito desses compostos sobre a biofiltração/biopercolação do CH<sub>4</sub>.

## 8 REFERÊNCIAS

ABELES, R. B.; CRAKER, L. E.; FORRENCE, L. E.; LEATHER, G. R. Removal of Ethylene, Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide by Soil. *Science*, v. 173, n., p. 914-915, 1971.

AJHAR, M.; TRAVESSET, M.; YÜCE, S.; MELIN, T. Siloxane removal from landfill and digester gas—a technology overview. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 9, p. 2913-2923, 2010.

ALBANNA, M.; FERNANDES, L.; WARITH, M. Methane oxidation in landfill cover soil; the combined effects of moisture content, nutrient addition, and cover thickness. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 6, n. p. 191-200, 2007. Disponível em: <<http://www.icevirtuallibrary.com/content/article/10.1139/s06-047>>. Acesso em:

ALFONSÍN, C.; LEBRERO, R.; ESTRADA, J. M.; MUÑOZ, R.; KRAAKMAN, N. J. R.; FEIJOO, G.; MOREIRA, M. T. Selection of odour removal technologies in wastewater treatment plants: A guideline based on Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management*, v. 149, n., p. 77-84, 2015.

ALLEN, E. R.; YANG, Y. Biofiltration: an air pollution control technology for hydrogen sulfide emissions. In: (Ed.). *Industrial Environmental Chemistry*. Springer, 1992. p. 273-287.

ALTSCHUL, S. F.; GISH, W.; MILLER, W.; MYERS, E.; LIPMAN, D. Basic local alignment search tool. *Journal of molecular biology*, v. 215, n. 3, p. 403-410, 1990.

ANDRES, Y.; DUMONT, E.; GERENTE, C. Characterization techniques of packing material colonization in gas biofiltration processes. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 9, n. 1, p. 29-37, 2014.

ANDREWS, G.; NOAH, K. Design of Gas-Treatment Bioreactors. *Biotechnology progress*, v. 11, n. 5, p. 498-509, 1995.

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22nd ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 2012. p.

BANDARA, W. M.; SATOH, H.; SASAKAWA, M.; NAKAHARA, Y.; TAKAHASHI, M.; OKABE, S. Removal of residual dissolved methane gas in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength wastewater at low temperature with degassing membrane. *Water Res*, v. 45, n. 11, p. 3533-3540, 2011.

BARBOSA, V. L.; STUETZ, R. M. Treatment of hydrogen sulfide in biofuels. In: Lens, P., Westermann, P., *et al* (Ed.). *Biofuels for fuel cells: renewable energy from biomass fermentation*. 1 ed. London: IWA Publishing, 2005. p. 524.

BARONA, A.; ELIAS, A.; ARIAS, R.; CANO, I.; GONZALEZ, R. Biofilter response to gradual and sudden variations in operating conditions. *Biochemical Engineering Journal*, v. 22, n. 1, p. 25-31, 2004.

BÉDARD, C.; KNOWLES, R. Physiology, biochemistry, and specific inhibitors of CH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and CO oxidation by methanotrophs and nitrifiers. *Microbiological reviews*, v. 53, n. 1, p. 68-84, 1989.

BELLI FILHO, P.; WOLFF, D. B.; CARVALHO, C. M.; RIBEIRO, L. G.; COSTA, R. H. R. Controle de odores e biodesodorização em um reator anaeróbio. In: Ii, F. P. (Ed.). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. 1 ed. Belo Horizonte: FINEP, 2000. p. 195-204.

BELLI FILHO, P.; COSTA, R. H. R.; GONÇALVES, R. F.; CORAUCCI FILHO, B.; LISBOA, H. M. Tratamento de odores em sistemas de esgotos sanitarios. In: Prosab/Finep/Cnpq (Ed.). *Pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac Editora e Grafica, 2001a. p. 455-490.

BELLI FILHO, P.; WOLFF, D. B.; SILVA, F. A.; CARVALHO, C. M.; COSTA, R. H. R. Controle e tratamento de odores de um reator anaeróbio com biofiltração. In: Prosab/Finep (Ed.). *Pos tratamento de efluentes de reatores anaeróbios-coletaneas de artigos*. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac Editora e Grafica, 2001b. p. 241-252.

BELLI FILHO, P.; ALLIEVI, M. J.; SANTOS, E. A. *Biofiltração Aplicada no Tratamento de Odores Provenientes de Sistemas de Tratamento de Esgoto Sanitário*: secondary title. Florianópolis: ABES, 2016.

BENDER, M.; CONRAD, R. Kinetics of CH<sub>4</sub> oxidation in oxic soils exposed to ambient air or high CH<sub>4</sub> mixing ratios. *FEMS microbiology letters*, v. 101, n. 4, p. 261-269, 1992.

BENDER, M.; CONRAD, R. Effect of CH<sub>4</sub> concentrations and soil conditions on the induction of CH<sub>4</sub> oxidation activity. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 27, n. 12, p. 1517-1527, 1995.

BEWERSDORFF, M.; DOSTÁLEK, M. The use of methane for production of bacterial protein. *Biotechnology and bioengineering*, v. 13, n. 1, p. 49-62, 1971.

BOHN, H.; BOHN, R. Soil beds weed out air pollutants. *Chemical engineering*, v. 95, n. 6, p. 73-76, 1988.

BOHN, H. L. Soil and Compost Filters of Malodorous Gases. *Air Pollut. Control Assoc.*, v. 25, n., p. 953-955, 1975.

BRASIL. *Plano Nacional de Saneamento Básico - PLANSAB*. 1 ed. Brasília: Ministério das Cidades / Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental / Departamento de Articulação Institucional, 2013. 173 p.

BRASIL. *Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o Brasil: substratos, digestores e uso de biogás*. 1 ed. Brasília, DF: Ministério das Cidades, 2015. 83 p.

BRASIL. *Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2014*. 1 ed. Brasília: Ministério das Cidades / Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, 2016. 212 p.

BRUSSEAU, G.; BULYGINA, E.; HANSON, R. Phylogenetic analysis and development of probes for differentiating methylotrophic bacteria. *Applied and environmental microbiology*, v. 60, n. 2, p. 626-636, 1994.

CABRAL, F. A. S. *Biofiltração para desodorização de reatores anaeróbios*. 2003. 81 f. Mestrado (Engenharia Ambiental). departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CANTERA, S.; LEBRERO, R.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; MUÑOZ, R. Evaluation of the influence of methane and copper concentration and methane mass transport on the community structure and biodegradation kinetics of methanotrophic cultures. *Journal of Environmental Management*, v. 171, n., p. 11-20, 2016.

CARLSON, D.; LEISER, C. Soil beds for the control of sewage odors. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, v. 38, n. 5, p. 829-840, 1966.

CARON, J.; RIVIÈRE, L.-M.; GUILLEMAIN, G. Gas diffusion and air-filled porosity: Effect of some oversize fragments in growing media. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 85, n. 1, p. 57-65, 2005.

CHAIPRAPAT, S.; MARDTHING, R.; KANTACHOTE, D.; KARNCHANAWONG, S. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. *Process Biochemistry*, v. 46, n. 1, p. 344-352, 2011.

CHAN, A.; PARKIN, T. Methane oxidation and production activity in soils from natural and agricultural ecosystems. *Journal of Environmental Quality*, v. 30, n. 6, p. 1896-1903, 2001.

CHERNICHARO, C. A. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Volume 5 - Reatores Anaeróbios*. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2007. 380 p.

CHERNICHARO, C. A.; STUETZ, R. M. Energy Recovery from Biogas in Anaerobic Wastewater Treatment Plants. In: Chernicharo, C. A. (Ed.). *Limitações e Possíveis Melhorias Futuras no Projeto, na Construção e na Operação de Reatores UASB Tratando Esgotos Domésticos*. 1 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2008. p.

CHERNICHARO, C. A.; AQUINO, S. F.; SPERLING, M. V.; STUETZ, R. M.; SANTOS, L. V.; MABUB, M. O.; MOREIRA, M. A.; VASCONCELOS, O. M.; GLORIA, R. M. Conceptual analysis of the UASB/polishing pond system regarding the removal of surfactants, micropollutants and control of gaseous emissions. *Water Sci Technol*, v. 61, n. 5, p. 1211-1219, 2010a.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R. M.; SOUZA, C. L.; MELO, G. C. B. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 15, n. 3, p. 229-236, 2010b.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R. M.; SOUZA, C. L.; MELO, G. C. B. Contribuição para o projeto de biofiltros aplicados ao tratamento de emissões odorantes provenientes de reatores anaeróbios. *Revista DAE*, v. 186, n., p. 56-62, 2011.

CHERNICHARO, C. A. L.; RIBEIRO, T. B.; GARCIA, G. B.; LERMONTOV, A.; PLATZER, C. J.; POSSETTI, G. R. C.; LEITES, M. A. L.; ROSSETO, R. Panorama do tratamento de esgoto sanitário nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil: tecnologias mais empregadas. *Revista DAE*, v. -, n. -, p. -, submetido.

CHO, K.-S.; HIRAI, M.; SHODA, M. Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 73, n. 1, p. 46-50, 1992.

CHO, K.-S.; RYU, H. W.; LEE, N. Y. Biological deodorization of hydrogen sulfide using porous lava as a carrier of *Thiobacillus thiooxidans*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 90, n. 1, p. 25-31, 2000.

CHRISTOPHERSEN, M.; KJELDSEN, P. Lateral gas transport in soil adjacent to an old landfill: factors governing gas migration. *Waste management & research*, v. 19, n. 6, p. 579-594, 2001.

CHUNG, Y.-C.; HUANG, C.; TSENG, C.-P. Operation optimization of *Thiobacillus thioparus* CH11 biofilter for hydrogen sulfide removal. *Journal of Biotechnology*, v. 52, n. 1, p. 31-38, 1996.

CHUNG, Y.-C.; HUANG, C.; TSENG, C.-P.; RUSHING PAN, J. Biotreatment of H<sub>2</sub>S- and NH<sub>3</sub>-containing waste gases by co-immobilized cells biofilter. *Chemosphere*, v. 41, n. 3, p. 329-336, 2000.

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

COX, H. H.; DESHUSSES, M. A. Co-treatment of H<sub>2</sub>S and toluene in a biotrickling filter. *Chemical Engineering Journal*, v. 87, n. 1, p. 101-110, 2002.

CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. ed. Cambridge university press, 2009. p.

DA SILVA SZARBLEWSKI, M.; DE SOUZA SCHNEIDER, R. D. C.; MACHADO, E. L. MÉTODOS PARA A REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE EFLUENTES GASOSOS APLICÁVEIS A REATORES ANAERÓBIOS. *Revista Jovens Pesquisadores*, v., n. 1, p., 2012.

DESHUSSES, M. A.; HAMER, G. The removal of volatile ketone mixtures from air in biofilters. *Bioprocess Engineering*, v. 9, n. 4, p. 141-146, 1993.

DESHUSSES, M. A.; HAMER, G.; DUNN, I. J. Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 1. Dynamic model development. *Environmental science & technology*, v. 29, n. 4, p. 1048-1058, 1995a.

DESHUSSES, M. A.; HAMER, G.; DUNN, I. J. Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 2. Experimental evaluation of a dynamic model. *Environmental science & technology*, v. 29, n. 4, p. 1059-1068, 1995b.

- DEVINNY, J. S.; DESHUSSES, M. A.; WEBSTER, T. S. *Biofiltration for air pollution control*. ed. CRC press, 1998. p.
- DEWIL, R.; APPELS, L.; BAEYENS, J. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management*, v. 47, n. 13, p. 1711-1722, 2006.
- DORONINA, N. V.; TROTSSENKO, Y. A.; TOUROVA, T. P. *Methylarcula marina* gen. nov., sp. nov. and *Methylarcula terricola* sp. nov.: novel aerobic, moderately halophilic, facultatively methylotrophic bacteria from coastal saline environments. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, v. 50, n. 5, p. 1849-1859, 2000.
- DUAN, H.; KOE, L. 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*, v. 40, n. 14, p. 2629-2636, 2006.
- DUMONT, E.; ANDRES, Y.; LE CLOIREC, P.; GAUDIN, F. Evaluation of a new packing material for H<sub>2</sub>S removed by biofiltration. *Biochemical Engineering Journal*, v. 42, n. 2, p. 120-127, 2008.
- EDWARDS, F. G.; NIRMALAKHANDAN, N. Biological treatment of airstreams contaminated with VOCs: an overview. *Water Science and technology*, v. 34, n. 3, p. 565-571, 1996.
- 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*, v. 37, n. 8, p. 813-820, 2002.
- ESTRADA, J. M.; KRAAKMAN, N. J. R.; LEBRERO, R.; MUÑOZ, R. A sensitivity analysis of process design parameters, commodity prices and robustness on the economics of odour abatement technologies. *Biotechnology Advances*, v. 30, n. 6, p. 1354-1363, 2012.
- ESTRADA, J. M.; LEBRERO, R.; QUIJANO, G.; PÉREZ, R.; FIGUEROA-GONZÁLEZ, I.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; MUÑOZ, R. Methane abatement in a gas-recycling biotrickling filter: Evaluating innovative operational strategies to overcome mass transfer limitations. *Chemical Engineering Journal*, v. 253, n. 0, p. 385-393, 2014.
- ETTWIG, K. F.; SHIMA, S.; DE PAS-SCHOONEN, V.; KATINKA, T.; KAHNT, J.; MEDEMA, M. H.; OP DEN CAMP, H. J.; JETTEN, M. S.; STROUS, M. Denitrifying bacteria anaerobically oxidize methane in the absence of Archaea. *Environmental Microbiology*, v. 10, n. 11, p. 3164-3173, 2008.
- FERRIS, M. J.; MUYZER, G.; WARD, D. M. Denaturing gradient gel electrophoresis profiles of 16 rRNA – Defined populations inhabiting a hot spring microbial mat community. *Appl Environ Microbiol*, v. 62, n., p. 340-346, 1996.
- FOESEL, B. U.; ROHDE, M.; OVERMANN, J. *Blastocatella fastidiosa* gen. nov., sp. nov., isolated from semiarid savanna soil – The first described species of Acidobacteria subdivision 4. *Systematic and applied microbiology*, v. 36, n. 2, p. 82-89, 2013.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. *Introduction to fluid mechanics*. ed. John Wiley & Sons New York, 1985. p.

GABRIEL, D.; DESHUSSES, M. A. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H<sub>2</sub>S emission control. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 100, n. 11, p. 6308–6312, 2003.

GARCÍA-AGUILAR, B. P.; RAMIREZ, A. A.; JONES, J. P.; HEITZ, M. Solubility of methane in pure non-ionic surfactants and pure and mixtures of linear alcohols at 298 K and 101.3 kPa. *Chemical Papers*, v. 65, n. 3, p. 373-379, 2011.

GARCIA, G. P. P. *Caracterização dos microrganismos oxidadores de sulfeto e metano em reator UASB*. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

GARCIA, G. P. P.; ARAÚJO, J. C. Determinação do Potencial de Oxidação Anaerobia de Metano. In: Schneider, R. e Sato., M. I. (Ed.). *Rede Prosab Microbiologia para o Saneamento Básico*. 1 ed. São Paulo: Finep, 2012. p. 45-63.

GARRITY, G.; STALEY, J. T.; BOONE, D. R.; DE VOS, P.; GOODFELLOW, M.; RAINEY, F. A.; SCHLEIFER, K.-H.; BRENNER, D. J.; KRIEG, N. R. *Bergey's Manual® of Systematic Bacteriology: Volume Two: The Proteobacteria*. ed. Springer Science & Business Media, 2006. p.

GEBERT, J.; GROENGROEFT, A.; MIEHLICH, G. Kinetics of microbial landfill methane oxidation in biofilters. *Waste Management*, v. 23, n. 7, p. 609-619, 2003.

GEBERT, J.; GRÖNGRÖFT, A. Performance of a passively vented field-scale biofilter for the microbial oxidation of landfill methane. *Waste Management*, v. 26, n. 4, p. 399-407, 2006.

GEBERT, J.; GROENGROEFT, A.; PFEIFFER, E.-M. Relevance of soil physical properties for the microbial oxidation of methane in landfill covers. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 43, n. 9, p. 1759-1767, 2011.

GIANI, L.; BREDENKAMP, J.; EDEN, I. Temporal and spatial variability of the CH<sub>4</sub> dynamics of landfill cover soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 165, n. 2, p. 205-210, 2002.

GIRARD, M.; RAMIREZ, A. A.; BUELNA, G.; HEITZ, M. Biofiltration of methane at low concentrations representative of the piggery industry—influence of the methane and nitrogen concentrations. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 1, p. 151-158, 2011.

GLÓRIA, R. M.; MOTTA, T. M.; SILVA, P. V. O.; COSTA, P.; SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L. Stripping and dissipation techniques for the removal of dissolved gases from anaerobic effluents. In: XI LATIN AMERICAN WORKSHOP AND SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 2014, Habana.IWA, 2014, p.

GLÓRIA, R. M.; MOTTA, T. M.; SILVA, P. V. O.; COSTA, P.; BRANDT, E. M. F.; SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L. Stripping and dissipation techniques for the

removal of dissolved gases from anaerobic effluents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 33, n. 3, p. in press, 2016.

GOMEZ-CUERVO, S.; HERNANDEZ, J.; OMIL, F. Identifying the limitations of conventional biofiltration of diffuse methane emissions at long-term operation. *Environ Technol*, v. 37, n., p. 1947-1958, 2016.

HANSON, J. R.; ACKERMAN, C. E.; SCOW, K. M. Biodegradation of methyl tert-butyl ether by a bacterial pure culture. *Applied and environmental microbiology*, v. 65, n. 11, p. 4788-4792, 1999.

HANSON, R. S.; HANSON, T. E. Methanotrophic bacteria. *Microbiological reviews*, v. 60, n. 2, p. 439-471, 1996.

HARTIKAINEN, T.; MARTIKAINEN, P. J.; OLKKONEN, M.; RUUSKANEN, J. Peat biofilters in long-term experiments for removing odorous sulphur compounds. *Water, air, and soil pollution*, v. 133, n. 1-4, p. 335-348, 2002.

HARWOOD, J.; PIRT, S. Quantitative aspects of growth of the methane oxidizing bacterium *Methylococcus capsulatus* on methane in shake flask and continuous chemostat culture. *Journal of Applied Bacteriology*, v. 35, n. 4, p. 597-607, 1972.

HATAMOTO, M.; YAMAMOTO, H.; KINDAICHI, T.; OZAKI, N.; OHASHI, A. Biological oxidation of dissolved methane in effluents from anaerobic reactors using a down-flow hanging sponge reactor. *Water Research*, v. 44, n. 5, p. 1409-1418, 2010.

HATAMOTO, M.; MIYAUCHI, T.; KINDAICHI, T.; OZAKI, N.; OHASHI, A. Dissolved methane oxidation and competition for oxygen in down-flow hanging sponge reactor for post-treatment of anaerobic wastewater treatment. *Bioresour Technol*, v. 102, n. 22, p. 10299-10304, 2011.

HENCKEL, T.; ROSLEV, P.; CONRAD, R. Effects of O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on presence and activity of the indigenous methanotrophic community in rice field soil. *Environmental Microbiology*, v. 2, n. 6, p. 666-679, 2000.

HILGER, H. A.; CRANFORD, D. F.; BARLAZ, M. A. Methane oxidation and microbial exopolymer production in landfill cover soil. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 32, n. 4, p. 457-467, 2000.

HIRAI, M.; OHTAKE, M.; SHODA, M. Removal kinetics of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide by peat biofilters. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 70, n. 5, p. 334-339, 1990.

HUBER-HUMER, M.; RÖDER, S.; LECHNER, P. Approaches to assess biocover performance on landfills. *Waste Management*, v. 29, n. 7, p. 2092-2104, 2009.

HUMER, M.; LECHNER, P. Alternative approach to the elimination of greenhouse gases from old landfills. *Waste Management and Research*, v. 17, n. 6, p. 443-452, 1999.

INMAN, R. E.; INGERSOLL, R. B.; LEVY, E. A. Soil, a natural sink for carbon monoxide. *Science*, v. 72, n., p. 1715-1718, 1971.

IPCC. Working group II to the Fourth Assessment Report. In: Adger, W. N., Kajfež-Bogataj, L., *et al* (Ed.). *Climate Change 2007 e Impacts, Adaptation and Vulnerability*. 1 ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007. p. 717-743.

IRANPOUR, R.; COX, H. H.; DESHUSSES, M. A.; SCHROEDER, E. D. Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal. *Environmental Progress*, v. 24, n. 3, p. 254-267, 2005.

JAGERSMA, G. C.; MEULEPAS, R. J.; HEIKAMP-DE JONG, I.; GIETELING, J.; KLIMIUK, A.; SCHOUTEN, S.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; LENS, P. N.; STAMS, A. J. Microbial diversity and community structure of a highly active anaerobic methane-oxidizing sulfate-reducing enrichment. *Environmental Microbiology*, v. 11, n. 12, p. 3223-3232, 2009.

JIANG, H.; CHEN, Y.; JIANG, P.; ZHANG, C.; SMITH, T. J.; MURRELL, J. C.; XING, X.-H. Methanotrophs: multifunctional bacteria with promising applications in environmental bioengineering. *Biochemical Engineering Journal*, v. 49, n. 3, p. 277-288, 2010.

JIANG, X.; YAN, R.; TAY, J. H. Simultaneous autotrophic biodegradation of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> in a biotrickling filter. *Chemosphere*, v. 75, n. 10, p. 1350-1355, 2009.

JIN, Y.; VEIGA, M. C.; KENNES, C. Effects of pH, CO<sub>2</sub>, and flow pattern on the autotrophic degradation of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 92, n. 4, p. 462-471, 2005.

JOERGENSEN, L.; DEGN, H. Mass spectrometric measurements of methane and oxygen utilization by methanotrophic bacteria. *FEMS microbiology letters*, v. 20, n. 3, p. 331-335, 1983.

KANE, S. R.; CHAKICHERLA, A. Y.; CHAIN, P. S.; SCHMIDT, R.; SHIN, M. W.; LEGLER, T. C.; SCOW, K. M.; LARIMER, F. W.; LUCAS, S. M.; RICHARDSON, P. M. Whole-genome analysis of the methyl tert-butyl ether-degrading beta-proteobacterium *Methylobium petroleiphilum* PM1. *Journal of bacteriology*, v. 189, n. 5, p. 1931-1945, 2007.

KELLY, D. P.; WOOD, A. P. Confirmation of *Thiobacillus denitrificans* as a species of the genus *Thiobacillus*, in the beta-subclass of the Proteobacteria, with strain NCIMB 9548 as the type strain. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, v. 50, n. 2, p. 547-550, 2000.

KENNELLY, C.; CLIFFORD, E.; GERRITY, S.; WALSH, R.; RODGERS, M.; COLLINS, G. A horizontal flow biofilm reactor (HFBR) technology for the removal of methane and hydrogen sulphide at low temperatures. *Water Science & Technology*, v. 66, n. 9, p. 1997-2006, 2012.

KENNELLY, C. *Optimisation of a novel Horizontal Flow Biofilm Reactor (HFBR) for the Removal of Nuisance Gases*. 2013. 364 f. Doutorado (Philosophy). Civil Engineering, National University of Ireland, Galway, 2013.

KENNES, C.; THALASSO, F. Waste gas biotreatment technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 73, n., p. 303-319, 1998.

KENNES, C.; VEIGA, M. C. *Bioreactors for waste gas treatment*. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. 312 p.

KENNES, C.; VEIGA, M. C. Inert filter media for the biofiltration of waste gases—characteristics and biomass control. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 1, n. 3, p. 201-214, 2002.

KENNES, C.; RENE, E. R.; VEIGA, M. C. Bioprocesses for air pollution control. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, n. 10, p. 1419-1436, 2009a.

KENNES, C.; MONTES, M.; LÓPEZ, M. E.; VEIGA, M. C. Waste gas treatment in bioreactors: environmental engineering aspects This article is one of a selection of papers published in this Special Issue on Biological Air Treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, v. 36, n. 12, p. 1887-1894, 2009b.

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>. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 52, n. 12, p. 1389-1398, 2002.

KIM, T. G.; LEE, E.-H.; CHO, K.-S. Effects of nonmethane volatile organic compounds on microbial community of methanotrophic biofilter. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 97, n. 14, p. 6549-6559, 2013.

KIM, T. G.; JEONG, S.-Y.; CHO, K.-S. Functional rigidity of a methane biofilter during the temporal microbial succession. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 98, n. 7, p. 3275-3286, 2014.

KING, A. The solubility of gases in aqueous solutions of polyethylene glycols. *Journal of colloid and interface science*, v. 144, n. 2, p. 579-585, 1991.

KING, A. Solubilization of gases by polyethoxylated lauryl alcohols. *Journal of colloid and interface science*, v. 148, n. 1, p. 142-147, 1992.

KING, A. The solubility of gases in aqueous solutions of poly (propylene glycol). *Journal of colloid and interface science*, v. 243, n. 2, p. 457-462, 2001.

KLEEREBEZEM, R.; MENDEZ, R. Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification. *Anaerobic Digestion IX*, v. 45, n. 10, p. 349-356, 2002.

KNITTEL, K.; BOETIUS, A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annual review of microbiology*, v. 63, n., p. 311-334, 2009.

KOHL, A.; NIELSEN, R. *Gas Purification*. 5 ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997. 1395 p.

KRAAKMAN, N. J.; ROCHA-RIOS, J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. Review of mass transfer aspects for biological gas treatment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 91, n. 4, p. 873-886, 2011.

LAMPE, D. G.; ZHANG, T. C. Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification. In: HSRC/WERC JOINT CONFERENCE ON THE ENVIRONMENT, 1996, Lincoln. Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center, 1996, p. 1-15.

LEBRERO, R.; BOUCHY, L.; STUETZ, R.; MUNOZ, R. Odor assessment and management in wastewater treatment plants: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 10, p. 915-950, 2011.

LEBRERO, R.; HERNÁNDEZ, L.; PÉREZ, R.; ESTRADA, J. M.; MUÑOZ, R. Two-liquid phase partitioning biotrickling filters for methane abatement: Exploring the potential of hydrophobic methanotrophs. *Journal of Environmental Management*, v. 151, n., p. 124-131, 2015.

LEBRERO, R.; LÓPEZ, J. C.; LEHTINEN, I.; PÉREZ, R.; QUIJANO, G.; MUÑOZ, R. Exploring the potential of fungi for methane abatement: Performance evaluation of a fungal-bacterial biofilter. *Chemosphere*, v. 144, n., p. 97-106, 2016.

LEE, E. Y.; CHO, K.-S.; RYU, H. W. Simultaneous removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> in biofilter inoculated with *Acidithiobacillus thiooxidans* TAS. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 99, n. 6, p. 611-615, 2005.

LEE, E. Y.; LEE, N. Y.; CHO, K.-S.; RYU, H. W. Removal of hydrogen sulfide by sulfate-resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 101, n. 4, p. 309-314, 2006.

LIMBRI, H.; GUNAWAN, C.; ROSCHE, B.; SCOTT, J. Challenges to developing methane biofiltration for coal mine ventilation air: a review. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 224, n. 6, p. 1-15, 2013.

LOBATO, L. C.; CHERNICHARO, C. A.; SOUZA, C. L. Estimates of methane loss and energy recovery potential in anaerobic reactors treating domestic wastewater. *Water Sci Technol*, v. 66, n. 12, p. 2745-2753, 2012.

LOBATO, L. C. S. *Aproveitamento energético de biogás gerado em reatores UASB tratando esgoto doméstico*. 2011. 184 (in portuguese) f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

LÓPEZ, J. C.; QUIJANO, G.; SOUZA, T. S.; ESTRADA, J. M.; LEBRERO, R.; MUÑOZ, R. Biotechnologies for greenhouse gases (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub>) abatement: state of the art and challenges. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 97, n. 6, p. 2277-2303, 2013.

LÓPEZ, J. C.; QUIJANO, G.; PÉREZ, R.; MUÑOZ, R. Assessing the influence of CH<sub>4</sub> concentration during culture enrichment on the biodegradation kinetics and population structure. *Journal of environmental management*, v. 146, n., p. 116-123, 2014.

LUO, G.; WANG, W.; ANGELIDAKI, I. A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH<sub>4</sub> from the anaerobic effluent. *Applied Energy*, v. 132, n. 0, p. 536-542, 2014.

LUVSANJAMBA, M.; SERCU, B.; KERTÉSZ, S.; VAN LANGENHOVE, H. Thermophilic biotrickling filtration of a mixture of isobutyraldehyde and 2-pentanone. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 82, n. 1, p. 74-80, 2007.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; BENDER, K. S.; BUCKLEY, D. H.; STAHL, D. A. *Microbiologia de Brock-14ª Edição*. ed. Artmed Editora, 2016. p.

MAIA, G. D. *Tratamento biológico de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) em biofiltro*. 2003. 176 f. Mestrado (Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

MELSE, R. W.; VAN DER WERF, A. W. Biofiltration for mitigation of methane emission from animal husbandry. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 14, p. 5460-5468, 2005.

MESA, M.; MACÍAS, M.; CANTERO, D. Biological iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in a packed-bed bioreactor. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, v. 16, n. 2, p. 69-74, 2002.

METCALF, L.; EDDY, H. P. *Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse*. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 2004. 1819 p.

MORAES JUNIOR, D. *Metodologia para o estudo de um sistema biológico de tratamento de emissões gasosas e aplicação na depuração do gás amoníaco*. 1991. 197 (in portuguese) f. Doutorado (Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.

MORALES, M.; HERNÁNDEZ, S.; CORNABÉ, T.; REVAH, S.; AURIA, R. Effect of Drying on Biofilter Performance: Modeling and Experimental Approach. *Environmental science & technology*, v. 37, n. 5, p. 985-992, 2003.

MOREIRA, H. C. Projeto Brasil-Alemanha de fomento ao aproveitamento energético de biogás: avanços e oportunidades. In: 4º WORKSHOP INTERNACIONAL SOBRE APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE BIOGÁS DE ETES, 2016, Curitiba. Probiogás, 2016, p. 20.

MORGAN-SAGASTUME, J. M.; NOYOLA, A.; REVAH, S.; ERGAS, S. J. Changes in physical properties of a compost biofilter treating hydrogen sulfide. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 53, n. 8, p. 1011-1021, 2003.

MOSTAFID, M. E.; SHANK, C.; IMHOFF, P. T.; YAZDANI, R. Gas transport properties of compost-woodchip and green waste for landfill biocovers and biofilters. *Chemical Engineering Journal*, v. 191, n. 0, p. 314-325, 2012.

MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M. Catalytic growth of carbon nanotubes and nanofibers on vermiculite to produce floatable hydrophobic “nanosponges” for oil spill remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, n. 3-4, p. 436-440, 2009.

MUÑOZ, R.; VILLAVERDE, S.; GUIEYSSE, B.; REVAH, S. Two-phase partitioning bioreactors for treatment of volatile organic compounds. *Biotechnology Advances*, v. 25, n. 4, p. 410-422, 2007.

MURRELL, J. C.; GILBERT, B.; MCDONALD, I. R. Molecular biology and regulation of methane monooxygenase. *Archives of Microbiology*, v. 173, n. 5-6, p. 325-332, 2000.

NAKATSU, C. H.; HRISTOVA, K.; HANADA, S.; MENG, X.-Y.; HANSON, J. R.; SCOW, K. M.; KAMAGATA, Y. *Methylibium petroleiphilum* gen. nov., sp. nov., a novel methyl tert-butyl ether-degrading methylotroph of the Betaproteobacteria. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, v. 56, n. 5, p. 983-989, 2006.

NELTING, K.; CAICEDO, C.; WEICHHGREBE, D.; ROSENWINKEL, K.-H. Influence of UASB reactor configuration and operation conditions on the dissolved methane quantities in the effluent. In: IWA AD14 WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, 2015, Vina del Mal. International Water Association, 2015, p. -.

NIKIEMA, J.; BIBEAU, L.; LAVOIE, J.; BRZEZINSKI, R.; VIGNEUX, J.; HEITZ, M. Biofiltration of methane: An experimental study. *Chemical Engineering Journal*, v. 113, n. 2-3, p. 111-117, 2005.

NIKIEMA, J.; BRZEZINSKI, R.; HEITZ, M. Elimination of methane generated from landfills by biofiltration: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 6, n. 4, p. 261-284, 2007.

NIKIEMA, J.; GIRARD, M.; BRZEZINSKI, R.; HEITZ, M. Biofiltration of methane using an inorganic filter bed: Influence of inlet load and nitrogen concentration. *Canadian Journal of Civil Engineering*, v. 36, n. 12, p. 1903-1910, 2009a.

NIKIEMA, J.; HEITZ, M. The influence of the gas flow rate during methane biofiltration on an inorganic packing material. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 87, n. 1, p. 136-142, 2009.

NIKIEMA, J.; PAYRE, G.; HEITZ, M. A mathematical steady state model for methane bioelimination in a closed biofilter. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, n. 2, p. 418-425, 2009b.

NIKIEMA, J.; HEITZ, M. The use of inorganic packing materials during methane biofiltration. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 2010, n., p., 2010.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LOPEZ-HERNANDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 5, n. 1, p. 93-114, 2006.

OH, Y.-S.; CHOI, S.-C. Selection of suitable packing material for biofiltration of toluene, m- and p-xylene vapors. *Journal of Microbiology*, v. 38, n. 1, p. 31-35, 2000.

ORDAZ, A.; LÓPEZ, J. C.; FIGUEROA-GONZÁLEZ, I.; MUÑOZ, R.; QUIJANO, G. Assessment of methane biodegradation kinetics in two-phase partitioning bioreactors by pulse respirometry. *Water research*, v. 67, n., p. 46-54, 2014.

OYARZÚN, P.; ARANCIBIA, F.; CANALES, C.; AROCA, G. E. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus*. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 2, p. 165-170, 2003.

PANTOJA FILHO, J. L. R. *Avaliação da utilização de diferentes materiais suporte na biofiltração de sulfeto de hidrogênio*. 2008. 155 f. Mestrado (Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

PANTOJA FILHO, 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*, v. 158, n. 3, p. 441-450, 2010.

PARK, S.; BROWN, K. W.; THOMAS, J. C. The effect of various environmental and design parameters on methane oxidation in a model biofilter. *Waste management & research*, v. 20, n. 5, p. 434-444, 2002.

PARK, S.; LEE, C.-H.; RYU, C.-R.; SUNG, K. Biofiltration for reducing methane emissions from modern sanitary landfills at the low methane generation stage. *Water, air, and soil pollution*, v. 196, n. 1-4, p. 19-27, 2009.

PAWŁOWSKA, M.; ROŻEJ, A.; STĘPNIEWSKI, W. The effect of bed properties on methane removal in an aerated biofilter – Model studies. *Waste Management*, v. 31, n. 5, p. 903-913, 2011.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Chemical engineers' handbook*. 8 ed. New York: McGraw-Hill, 2007. p.

PHILIP, L.; DESHUSSES, M. A. Sulfur dioxide treatment from flue gases using a biotrickling filter-bioreactor system. *Environmental science & technology*, v. 37, n. 9, p. 1978-1982, 2003.

PLESSIS, C. A. D.; STRAUSS, J. M.; SEBAPALO, E. M. T.; RIEDEL, K.-H. J. Empirical model for methane oxidation using a composted pine bark biofilter. *Fuel*, v. 82, n. 11, p. 1359-1365, 2003.

POMEROY, R. D. Deodorizing gas streams by the use of microbiological growths. *US patent*, v. 2, n., p. 096, 1957.

PONTES, P. P. *Reatores UASB aplicados ao tratamento combinado de esgotos sanitários e lodo excedente de filtro biológico percolador*. 2003. 174 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

PONTES, P. P.; CHERNICHARO, C. A.; VON SPERLING, M. Kinetics of concentration decay of specific organic matter in UASB reactors operating with and without return of aerobic sludge. *Environ Technol*, v. 35, n. 13-16, p. 2046-2054, 2014.

PRÜSS, M.; BLUNK, H. 710.954. *German Patent*, v., n., p., 1941.

QIAO, S.; FU, L.; CHI, Y.; YAN, N. Removal characteristics of hydrogen sulfide in biofilters with fibrous peat and resin. In: BIOINFORMATICS AND BIOMEDICAL ENGINEERING, 2008. ICBBE 2008. THE 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON, 2008IEEE, 2008, p. 3996-3999.

QUADROS, M. E.; BELLI FILHO, P.; LISBOA, H. M. Efficiency evaluation of gas treatment equipment in terms of odor removal using dynamic olfactometry. *Water Practice and Technology*, v. 2, n., p. 1-6, 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*, v. 88, n. 3, p. 259-263, 2003.

RAMIREZ, A. A.; JONES, J. P.; HEITZ, M. Methane treatment in biotrickling filters packed with inert materials in presence of a non-ionic surfactant. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 87, n. 6, p. 848-853, 2012a.

RAMIREZ, A. A.; GARCÍA-AGUILAR, B. P.; JONES, J. P.; HEITZ, M. Improvement of methane biofiltration by the addition of non-ionic surfactants to biofilters packed with inert materials. *Process Biochemistry*, v. 47, n. 1, p. 76-82, 2012b.

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*, v. 100, n. 21, p. 4989-4995, 2009.

REEBURGH, W. S. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 2, p. 486-513, 2007.

RESURRECCION, A. C.; KAWAMOTO, K.; KOMATSU, T.; MOLDRUP, P.; SATO, K.; E., R. D. Gas diffusivity and air permeability in a volcanic ash soil profile: effects of organic matter and water retention. *Soil Science*, v. 172, n., p. 432-443, 2007.

RETTICH, T. R.; HANDA, Y. P.; BATTINO, R.; WILHELM, E. Solubility of gases in liquids. 13. High-precision determination of Henry's constants for methane and ethane in liquid water at 275 to 328 K. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 85, n. 22, p. 3230-3237, 1981.

RIBEIRO, F. A. D. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R. D.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

ROCHA-RIOS, J.; BORDEL, S.; HERNÁNDEZ, S.; REVAH, S. Methane degradation in two-phase partition bioreactors. *Chemical Engineering Journal*, v. 152, n. 1, p. 289-292, 2009.

ROCHA-RIOS, J.; QUIJANO, G.; THALASSO, F.; REVAH, S.; MUÑOZ, R. Methane biodegradation in a two-phase partition internal loop airlift reactor with gas recirculation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 86, n. 3, p. 353-360, 2011.

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

RODGERS, M.; MULQUEEN, J.; LAMBE, A.; XIAO, L.; PRENDERGAST, J.; CLIFFORD, E. *A Biofilm Reactor*: secondary title, 2004.

RODRIGUES, K. B. *Desenvolvimento de uma unidade experimental para degradação de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) em filtro biológico*. 2002 Mestrado (Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

ROSA, A. P. *Aproveitamento de biogás e lodo excedente de reatores UASB como fonte de energia renovável em estações de tratamento de esgoto*. 2013. 152 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

ROSENBERG, E.; DELONG, E. F.; LORY, S.; STACKEBRANDT, E.; THOMPSON, F. *The Prokaryotes: Alphaproteobacteria and Betaproteobacteria*. ed. Springer Berlin Heidelberg, 2014. p.

SEGHEZZO, L. *Anaerobic treatment of domestic wastewater in subtropical regions*. 1 ed. Wageningen, Holanda: Wageningen Universiteit, 2004. p.

SEMRAU, J. D.; DISPIRITO, A. A.; YOON, S. Methanotrophs and copper. *FEMS microbiology reviews*, v. 34, n. 4, p. 496-531, 2010.

SERCU, B.; NUNEZ, D.; VAN LANGENHOVE, H.; AROCA, G.; VERSTRAETE, W. Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 90, n. 2, p. 259-269, 2005.

SHAREEFDEEN, Z.; HERNER, B.; WEBB, D.; WILSON, S. Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) removal in synthetic media biofilters. *Environmental Progress*, v. 22, n. 3, p. 207-213, 2003.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A. *Chemical Process Industries*. ed. McGraw-Hill Book Co., 1977. p.

SINISCALCHI, L. A. B. *Enriquecimento de micro-organismos metanotróficos e avaliação do potencial de oxidação anaeróbia de metano a partir de lodo de reator UASB*. 2015. 182 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SLY, L. I.; BRYANT, L. J.; COX, J. M.; ANDERSON, J. M. Development of a biofilter for the removal of methane from a coal mine ventilation atmospheres. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 39, n., p. 400-404, 1993.

SOUZA, C.; CHERNICHARO, C.; MELO, G. Methane and hydrogen sulfide emissions in UASB reactors treating domestic wastewater. *Water Science & Technology*, v. 65, n. 7, p. 1229-1237, 2012.

SOUZA, C. L. *Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB*. 2010. 127 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A.; AQUINO, S. F. Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. *Water Sci Technol*, v. 64, n. 11, p. 2259-2264, 2011.

SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L. Methane losses in UASB reactors treating domestic wastewater: mass balance and possible improvements. In: 10TH SPECIALIZED CONFERENCE ON SMALL WATER AND WASTEWATER SYSTEMS & 4TH CONFERENCE ON DECENTRALIZED WATER AND WASTEWATER INTERNATIONAL NETWORK & 3TH SPECIALIZED CONFERENCE ON RESOURCES ORIENTED, 2011, Venice - Italy. International Water Association (IWA), 2011, p. 8.

STEIN, V.; HETTIARATCHI, J.; ACHARI, G. Numerical model for biological oxidation and migration of methane in soils. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, v. 5, n. 4, p. 225-234, 2001.

STEIN, V. B.; HETTIARATCHI, J. P. A. Methane oxidation in three Alberta soils: influence of soil parameters and methane flux rates. *Journal of Environmental Technology*, v. 22, n., p. 101-111, 2001.

STERN, J. C.; CHANTON, J.; ABICHOU, T.; POWELSON, D.; YUAN, L.; ESCORIZA, S.; BOGNER, J. Use of a biologically active cover to reduce landfill methane emissions and enhance methane oxidation. *Waste Management*, v. 27, n. 9, p. 1248-1258, 2007.

STUETZ, R. M.; FRECHEN, F. B. *Odours in Wastewater Treatment: measurement, modelling and control*. 1 ed. London: IWA Publishing, 2001. 456 p.

SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Canadian Biosystems Engineering*, v. 48, n. 1, p. 2.1 - 2.14, 2006.

TACLA, R. M. B. *Aproveitamento de resíduos industriais para a biofiltração do sulfeto de hidrogênio*. 2004. 162 f. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Alimentos). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

TAGHIPOUR, H.; SHAHMANSOURY, M. R.; BINA, B.; MOVAHDIAN, H. Operational parameters in biofiltration of ammonia-contaminated air streams using compost-pieces of hard plastics filter media. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, n. 2, p. 198-204, 2008.

TAKANO, B.; KOSHIDA, M.; FUJIWARA, Y.; SUGIMORI, K.; TAKAYANAGI, S. Influence of sulfur-oxidizing bacteria on the budget of sulfate in Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Biogeochemistry*, v. 38, n. 3, p. 227-253, 1997.

TURK, A.; BANDOSZ, T. J. Adsorption systems for odour treatment. In: Stuetz R, F. F. B. (Ed.). *Odours in Wastewater Treatment: Measurements, Modelling and Control*. IWA Publishing, 2001. p. 456.

VALENTE, V. B. *Análise de viabilidade econômica e escala mínima de uso do biogás de reatores anaeróbios em estações de tratamento de esgoto no Brasil*. 2015. 182 f. Dissertação (Mestrado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

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

VEIGA, M.; KENNES, C. Parameters affecting performance and modeling of biofilters treating alkylbenzene-polluted air. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 55, n. 2, p. 254-258, 2001.

VEILLETTE, M.; GIRARD, M.; VIENS, P.; BRZEZINSKI, R.; HEITZ, M. Function and limits of biofilters for the removal of methane in exhaust gases from the pig industry. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 94, n. 3, p. 601-611, 2012.

VISVANATHAN, C.; POKHREL, D.; CHEIMCHASRI, W.; HETTIARATCHI, J.; WU, J. S. Methanotrophic activities in tropical landfill cover soils: effects of temperature, moisture content and methane concentration. *Waste Management and Research*, v. 17, n. 4, p. 313-323, 1999.

VLASCEANU, L.; POPA, R.; KINKLE, K. B. Characterization of *Thiobacillus thioparus* LV43 and its distribution in a chemoautotrophically based groundwater ecosystem. *Appl Environ Microbiol*, v. 63, n. 8, p. 3123-3127, 1997.

WANG, J.; XIA, F.-F.; BAI, Y.; FANG, C.-R.; SHEN, D.-S.; HE, R. Methane oxidation in landfill waste biocover soil: kinetics and sensitivity to ambient conditions. *Waste Management*, v. 31, n. 5, p. 864-870, 2011.

WANG, Q.; GARRITY, G.; TIEDJE, J.; COLE, J. Naive bayesian classifier for rapid assignment of rRNA sequences into the new bacterial taxonomy. *Appl Environ Microbiol*, v. 73, n. 16, p. 5261-5267, 2007.

WANI, A. H.; LAU, A. K.; BRANION, R. M. Biofiltration control of pulping odors—hydrogen sulfide: performance, macrokinetics and coexistence effects of organo-sulfur species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, n. 1, p. 9-16, 1999.

WEBSTER, T. S.; DEVINNY, J. S.; TORRES, E. M.; BASRAI, S. S. Microbial ecosystems in compost and granular activated carbon biofilters. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 53, n. 3, p. 296-303, 1997.

WEF. *Control of odors and emissions from wastewater treatment plants. Manual of Practice* 25. 1 ed. Alexandria: Water Environment Federation, 2004. 566 p.

WILSHUSEN, J. H.; HETTIARATCHI, J. P. A.; STEIN, V. B. Long-term behavior of passively aerated compost methanotrophic biofilter columns. *Waste Management*, v. 24, n. 7, p. 643-653, 2004.

WU, G.; CONTI, B.; LEROUX, A.; BRZEZINSKI, R.; VIEL, G.; HEITZ, M. A high performance biofilter for VOC emission control. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 49, n. 2, p. 185-192, 1999.

YANG, Y.; ALLEN, E. R. Biofiltration control of hydrogen sulfide 1. Design and operational parameters. *Air & waste*, v. 44, n. 7, p. 863-868, 1994.

ZHANG, L.-H.; MENG, X.-L.; WANG, Y.; LIU, L.-D. Performance of biotrickling filters for hydrogen sulfide removal under starvation and shock loads conditions. *Journal of Zhejiang University Science B*, v. 10, n. 8, p. 595-601, 2009.