

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

**DESSULFURAÇÃO DE BIOGÁS DA  
METANIZAÇÃO DA VINHAÇA: UMA NOVA  
ABORDAGEM PARA REMOÇÃO DE ALTAS  
CONCENTRAÇÕES DE H<sub>2</sub>S**

**Luis Felipe de Dornfeld Braga Colturato**

**Belo Horizonte**

**2015**

**DESSULFURAÇÃO DE BIOGÁS DA  
METANIZAÇÃO DA VINHAÇA: UMA NOVA  
ABORDAGEM PARA REMOÇÃO DE ALTAS  
CONCENTRAÇÕES DE H<sub>2</sub>S**

**Luis Felipe de Dornfeld Braga Colturato**

**Luis Felipe de Dornfeld Braga Colturato**

**DESSULFURAÇÃO DE BIOGÁS DA  
METANIZAÇÃO DA VINHAÇA: UMA NOVA  
ABORDAGEM PARA REMOÇÃO DE ALTAS  
CONCENTRAÇÕES DE H<sub>2</sub>S**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial 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

2015

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

Dedico este trabalho à minha mãe, por  
tudo o que ela representa para mim.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor Carlos, pelos ensinamentos, conselhos, ideias, companheirismo, amizade, paciência e dedicação. Orientador, amigo, conselheiro e grande exemplo de vida. A Adriana, Júlia e Pedro, pela ótima amizade e momentos de felicidade.

A minha mãe, por ter me dado todas as bases para eu chegar até aqui, fazendo um papel de mãe e pai ao mesmo tempo. Só tenho que agradecer e me orgulhar por ser seu filho. Ao meu irmão, Thiago, pela amizade incondicional, honra e orgulho que tenho em ser seu irmão, amigo e trabalharmos juntos. A Caró, minha irmã querida, por ter me forçado a ficar mais inteligente. Ao meu pai, que tenho a certeza que está com muito orgulho. A Ná, Bela, e Digo, por serem tão queridos. A minha avó Mausi, pelo seu exemplo de vida. A minha mulher, Tathi, pelo amor, companheirismo, amizade e por me ajudar e incentivar a atingir meus (nossos) objetivos e sonhos. A toda minha família e amigos que sempre acreditaram em mim. Ao Salvador, grande amigo e irmão de arma. Juntos passamos muitas dificuldades e soubemos superar com determinação, dando a volta por cima, praticamente juntos. A todos os amigos da Fumec e Zilah Frota. Wilson, Dunay, Pena, Baiano, Menim, Xexé, Magalhães, Ronilson e todos os outros. Uma homenagem especial ao Guilherme Bastos, obrigado por ter feito parte da minha vida!!!!

A todos da Methanum, pelo ótimo ambiente de trabalho e por acreditarem no biogás, em especial ao Gomes, sócio e amigo, pela dedicação na montagem do sistema, discussão dos resultados e tomadas de decisão. Um agradecimento especial ao João Paulo, que, além de ser a pessoa que eu conheço que mais entende de química foi um operador exemplar do sistema que desenvolvemos. Aprendi muito com nossas conversas intermináveis sobre a química envolvida no processo. Além de claro, sua grande amizade. E muito obrigado ao Victor e Ludmila, por todo o suporte e dedicação. Ao Wilson, pelas bases no dimensionamento do sistema.

A todos da Usina Monte Alegre e Adecoagro, que sempre confiaram no meu trabalho. Em especial ao Ronaldo Duarte, amigo incondicional e profissional exemplar. Marcelo Vieira, por ter acreditado quando tudo ainda era abstrato. Ao Donizeti, Serginho e todos que de uma forma ou de outra fizeram a ideia sair do papel. Ao Cabralzinho e Jojó, imprescindíveis para a montagem da planta e grandes amigos. Ao Weber, pela amizade, montagem e automação da

unidade, que proporcionou um monitoramento perfeito da planta. À Marcela e Juliana, pelo ótimo trabalho que desenvolveram na biologia molecular, abrindo a “caixa-preta” do sistema. O trabalho só começou.

Ao professor Polanco, por ser uma pessoa que tive a honra de conhecer e que me ensinou a ter objetividade e persistência. Um grande exemplo para mim. E curiosamente, por ter me apresentado ao professor Carlos. Muito obrigado por participar desta história. Ao professor Zaiat, que ajudou muito na minha qualificação, indicando formas de direcionar melhor o trabalho. Ao Sergio e Silvana, pela amizade, exemplo e determinação. Ao Christoph e Heike, pela amizade e parceria no biogás.

A todos do Ecoparc 2, minha grande escola na metanização. Em especial à Inma, Josep, Àlvar, Cerezo, Cristinas e a todos da metanização e da planta. A todos da Universitat Autònoma de Barcelona, em especial Teresa Vicent, Xavier Font y Lucía. A Efficientia, em especial ao Luiz Carlos, Marco Aurélio e Latorre, que sempre acreditaram no sucesso deste projeto. A Cemig, em especial ao Cláudio Homero, por sua confiança em momentos críticos e gerência deste projeto. E um muito obrigado à Cemig/Aneel, Efficientia e Methanum, pelo financiamento que tornou possível a concretização desta pesquisa.

Por fim, agradeço a todos os professores do DESA que participaram de minha formação.

## RESUMO

Este trabalho objetivou desenvolver um sistema dessulfuração química utilizando hidróxido de sódio acoplado a um sistema com regeneração biológica das hidroxilas, de forma a obter elevadas eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S associada à redução do uso de agente alcalinizante no sistema, viabilizando um sistema para remoção de elevadas concentrações de H<sub>2</sub>S do biogás. A pesquisa contemplou o desenvolvimento de uma planta piloto de dessulfuração, instalada na Usina Monte Alegre, do Grupo Adecoagro, onde encontra-se em operação uma Unidade Piloto de Metanização da vinhaça da empresa Methanum com geração constante de biogás para suprimento ao experimento. A Unidade de dessulfuração foi constituída pelos seguintes componentes: torre de absorção venturi (TAV), torre de regeneração biológica (TRB) e decantador lamelar (DL). O estudo teve como base dois experimentos principais, a saber: i) definição do pH ideal limite no qual o sistema detém a maior fração molar de bissulfeto na solução; ii) Operação em contínuo da TAV associado ao sistema de regeneração biológica das hidroxilas. O primeiro experimento demonstrou que a alcalinidade correspondente a  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  foi adequada para manter o pH próximo a 8,0, reduzindo a competição por hidroxilas devido à liberação do CO<sub>2</sub> presente no biogás e favorecendo o desenvolvimento de bactérias sulfo-oxidantes. Nesta alcalinidade verificou-se uma elevada eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S (99,3% a 99,9%), sendo que este pH também foi apropriado ao crescimento de microrganismos oxidadores de sulfeto. O segundo experimento teve uma duração total de 145 dias. A concentração de H<sub>2</sub>S no biogás variou entre 15.150 e 26.277ppmV, e a máxima carga aplicada durante um período estacionário foi de 17,4 kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, obtendo-se uma eficiência média de remoção de H<sub>2</sub>S de 99,8%. Foi verificado, também, um incremento da concentração de metano no biogás da ordem de 10,7% neste período. Foram identificados organismos sulfo-oxidantes no sistema biológico, que contribuíram para a manutenção do pH do meio e regeneração das hidroxilas, de forma que a demanda de NaOH do sistema foi de 1,4% em relação à demanda estequiométrica requerida para um sistema químico padrão. O sistema proposto configura-se uma nova abordagem de processo de dessulfuração biológica, com a principal vantagem de obter elevada eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S, evitar a diluição do biogás com O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, e promover aumento da concentração de metano no biogás.

**Palavras chave:** Biogás, dessulfuração, vinhaça, sulfeto de hidrogênio, hidróxido de sódio, bactérias sulfo-oxidantes.



## ABSTRACT

This study aimed to develop a chemical desulfurization system using sodium hydroxide coupled to a system with biological regeneration of hydroxyl, in order to obtain high H<sub>2</sub>S removal efficiencies associated with reduced use of alkalizing agent in the system, configuring a system for removal of high concentrations of H<sub>2</sub>S from biogas. The research included the development of a desulfurization pilot plant, which was installed at Usina Monte Alegre (Adecoagro's Group) where is in operation a vinasse methanation pilot plant (Methanum's technology), with constant generation of biogas to supply the experiment. The desulphurization plant developed was comprised of the following components: venturi absorption tower (TAV), biological regeneration tower (TRB) and lamellar settler (DL). The study was based on two main experiments, namely: i) definition of the ideal pH threshold at which the system has the largest molar fraction disulfide in the solution; ii) TAV's continuous operation associated with the biological regeneration of hydroxyls. The first experiment demonstrated that the corresponding alkalinity  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  was adequate to maintain the pH around 8.0, reducing the competition for hydroxyls due to the release of the CO<sub>2</sub> present in the biogas and contributing to the development of sulfo-oxidant bacteria (suitable pH for its development). The second experiment was carried out in 145 days. The H<sub>2</sub>S concentration in the biogas ranged between 15,150 and 26,277ppmV and the maximum load applied was  $17.4 \text{ kg.H}_2\text{S.m}^3.\text{h}^{-1}$ , with an average H<sub>2</sub>S removal efficiency of 99.8% for this period. In addition, an increase in the methane concentration in the biogas of around 10.7% was observed. Sulfoxidizing organisms were identified in the biological system, which helped to maintain the pH of the medium and promoted the regeneration of hydroxyl, in a manner that the demand of NaOH of the system was 1.4% compared to the stoichiometric demand required for a standard chemical system. The proposed system sets up a new biological desulfurization process approach, with the main advantage of getting high H<sub>2</sub>S removal efficiency, avoid the dilution of biogas with O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, and promote increased concentration of methane in the biogas.

**Keywords:** Biogas, desulfurization, vinasse, hydrogen sulfide, sodium hydroxide, sulfo-oxidant bacteria.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	19
2.1	Caracterização do setor sucroenergético nacional .....	19
2.2	Composição e características do biogás.....	28
2.3	Sulfeto de hidrogênio.....	35
2.4	A formação e o comportamento do sulfeto em sistemas anaeróbios .....	39
2.5	Problemática gerada pelos efluentes com altas concentrações de sulfato.....	45
2.6	Vantagens da presença de sulfeto em reatores de tratamento de efluentes .....	51
2.7	Processos de dessulfuração do biogás .....	52
3	PREMISSAS E HIPÓTESES DE INVESTIGAÇÃO.....	103
3.1	Dessulfuração química do biogás com regeneração biológica de íons hidroxila e enxofre coloidal ..	103
4	OBJETIVOS .....	107
4.1	Objetivo geral .....	107
4.1.1	Objetivos específicos .....	107
5	MATERIAL E MÉTODOS .....	108
5.1	Sistema de Metanização .....	108
5.2	Aparato Experimental.....	110
5.2.1	Torre de absorção Venturi (TAV).....	111
5.2.2	Torre de regeneração biológica (TRB) .....	113
5.2.3	Decantador lamelar (DL) .....	114
5.3	Dimensionamento do sistema de dessulfuração .....	117
5.4	Análises Físico Químicas .....	120
5.5	Tratamento dos dados.....	122
5.6	Desenho experimental .....	124
5.7	Análise da diversidade microbiana .....	130
5.8	Sistema Supervisório .....	134
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	136
6.1	Experimento 1: Determinação da concentração ótima de NaOH no sistema de dessulfuração química ..	136
6.2	Experimento 2: Operação em contínuo da TAV associada ao sistema de regeneração biológica das hidroxilas .....	144
6.2.1	Avaliação do desempenho operacional da torre de absorção venturi (TAV), operando com líquido proveniente de uma etapa de regeneração biológica das hidroxilas .....	144
6.2.2	Avaliação da capacidade de manutenção de um pH favorável à solubilização do H <sub>2</sub> S no meio líquido mediante o controle na injeção de oxigênio na torre de regeneração biológica.....	152
6.2.3	Quantificação das principais formas de enxofre em meio líquido (HS <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S) e avaliação da viabilidade de formação e recuperação de enxofre coloidal por sedimentação .....	170
7	CONCLUSÕES .....	175
8	RECOMENDAÇÕES .....	177
9	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	178
	ANEXO 1 - Microrganismos encontrados nas análises de PCR e DGGE.....	205

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Perfil de produção anual de Usinas Sucroenergéticas dos três maiores estados brasileiros processadores de cana-de-açúcar.....	20
Figura 2.2 - Composição da matriz energética brasileira em 2013.....	21
Figura 2.3 – Fluxograma da produção de açúcar branco e etanol.....	22
Figura 2.4 – Fluxograma da destilação de etanol.....	24
Figura 2.5 – Diagrama para um sistema binário enxofre/oxigênio em meio aquoso à 25°C e 1,013 bar, onde a somatória das atividades de íons contendo enxofre é igual a 01mM.....	38
Figura 2.6 – Fração molar das espécies químicas de sulfeto, em água, em função do pH.....	43
Figura 2.7 – Rotas tecnológicas para dessulfuração do biogás.....	54
Figura 2.8 – Representação da molécula de H <sub>4</sub> EDTA.....	65
Figura 2.9 – Representação da molécula de EDTA complexada com um metal M.....	65
Figura 2.10 – Reação entre o quelante de ferro e o enxofre.....	65
Figura 2.11 – Configuração esquemática de um biopercolador.....	70
Figura 2.12 – ilustrações de tipos de recheios randômicos. (a) anéis Raschig, (b) anéis com partição, (c) roseta Teller, (d) selas de Berl, (e) selas Intalox, (f) anéis em espiral, (g) anéis Pall.....	71
Figura 2.13 – Visão interna de um digestor com dessulfuração biológica interna.....	74
Figura 2.14 – Precipitação de enxofre na malha utilizada de suporte para os microrganismos.....	75
Figura 2.15 – Limpeza da malha suporte para remoção do enxofre precipitado.....	75
Figura 3.1 – Diagrama de dissociação do sulfeto (esquerda) e ácido carbônico (direita) em água.....	104
Figura 5.1 - Fluxograma dos componentes que integram o sistema de metanização.....	108
Figura 5.2 - Imagem do Sistema de Metanização da usina Monte Alegre.....	109
Figura 5.3 - Aparato experimental indicando o Sistema de Metanização e o Sistema de Dessulfuração utilizados na pesquisa.....	110
Figura 5.4 - Sistema de dessulfuração química com regeneração biológica dos íons hidroxila.....	111
Figura 5.5 - Isométrica lateral direita da torre de absorção venturi.....	112
Figura 5.6 - Isométrica lateral esquerda da torre de absorção venturi.....	112
Figura 5.7 - Vista frontal da torre de regeneração biológica (TRB) (esquerda) e meio suporte utilizado (direita).....	114
Figura 5.8 Isométrica lateral esquerda do decantador lamelar.....	115
Figura 5.9- Isométrica lateral direita do decantador lamelar.....	115
Figura 5.10 - Fluxograma do processo.....	116
Figura 5.11 – Balanço de massa para o cenário 1.....	119
Figura 5.12 – Balanço de massa para o cenário 2.....	120
Figura 5.13 – Resumo esquemático da pesquisa para desenvolvimento de um sistema de dessulfuração de biogás, associando processos químicos e biológicos.....	125
Figura 5.14 – Telas de automação para o monitoramento dos processos.....	135
Figura 6.1 – Box plot da variação da eficiência de remoção de H <sub>2</sub> S em função da alcalinidade.....	137
Figura 6.2 – Box plot da variação da eficiência de remoção de H <sub>2</sub> S em função da massa de H <sub>2</sub> S afluente.....	138
Figura 6.3 – Box plot da variação do sulfeto dissolvido em função da massa de H <sub>2</sub> S afluente.....	140
Figura 6.4 – Box plot da variação da eficiência de remoção de CO <sub>2</sub> em função da massa de H <sub>2</sub> S afluente.....	141
Figura 6.5 – Box plot do incremento da concentração de CH <sub>4</sub> em função da alcalinidade.....	142
Figura 6.6 – Box plot da variação do pH em função da alcalinidade.....	143
Figura 6.7 – Carga volumétrica aplicada, eficiência de remoção de H <sub>2</sub> S e tempo de residência do biogás na torre de absorção venturi (TAV).....	145
Figura 6.8 - Box-plot da variação da carga volumétrica aplicada na torre de absorção venturi (TAV).....	145
Figura 6.9 - Box-plot da variação do tempo de residência do biogás na torre de absorção venturi (TAV).....	145
Figura 6.10 – Concentração de H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> no biogás afluente e efluente da torre de absorção venturi (TAV).....	148
Figura 6.11 – Box Plot da variação da concentração de H <sub>2</sub> S no biogás afluente da torre de absorção venturi (TAV).....	149
Figura 6.12 – Box Plot da variação da concentração de H <sub>2</sub> S no biogás efluente da torre de absorção venturi (TAV).....	149
Figura 6.13 – Box plot da variação no incremento da concentração de metano (CH <sub>4</sub> ) no biogás efluente da torre de absorção venturi (TAV).....	149
Figura 6.14 – Variação do pH na torre de absorção venturi (TAV) e na torre de regeneração biológica (TRB).....	153
Figura 6.15 - Box-plot da variação do pH na na torre de absorção venturi (TAV).....	153

Figura 6.16 - Box-plot da variação do pH na torre de regeneração biológica (TRB).....	154
Figura 6.17 – Concentração de DQO e OD no meio líquido da saída da torre de regeneração biológica (TRB)	157
Figura 6.18 – Box-plot da concentração de oxigênio dissolvido em meio líquido na saída da torre de regeneração biológica (TRB).....	157
Figura 6.19 – Box-plot da concentração da DQO na torre de regeneração biológica (TRB) durante as fases experimentais.....	158
Figura 6.20 – Carga volumétrica aplicada na torre de regeneração biológica (TRB).....	160
Figura 6.21 - Aspecto do lodo no dia da inoculação do sistema de dessulfuração .....	161
Figura 6.22 - Meio suporte antes da instalação na torre de regeneração biológica (esquerda) e após a operação do sistema, com formação de biofilme aderido (direita) .....	162
Figura 6.23 - Dendograma baseado no perfil de bandas do DGGE. Os valores nos pontos de ramificação do dendograma se referem à similaridade. ....	162
Figura 6.24 - Composição da comunidade microbiana em nível de filo. ....	164
Figura 6.25 - Concentração de sulfeto, sulfato e enxofre coloidal na torre de regeneração biológica (TRB) .....	170
Figura 6.26 – Box-plot da variação da concentração de sulfeto na torre de regeneração biológica (TRB).....	171
Figura 6.27 – Box-plot da variação da concentração de sulfato na torre de regeneração biológica (TRB).....	171
Figura 6.28 – Box-plot da variação da concentração de enxofre coloidal na torre de regeneração biológica (TRB) .....	171

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição média da vinhaça de acordo com o afluente da destilação.....	25
Tabela 2.2 – Produção de biogás por resíduo.....	28
Tabela 2.3 – Características de diferentes tipos de gases.....	31
Tabela 2.4 – Poder calorífico inferior do biogás e de outros combustíveis e equivalência com o metano.....	31
Tabela 2.5 – Padrões de qualidade para utilização do biogás.....	33
Tabela 2.6 – Características padrão do sulfeto de hidrogênio e seus registros junto às principais agências reguladoras do setor químico.....	36
Tabela 2.7 – Números de oxidação do enxofre.....	37
Tabela 2.8 – Estequiometria e energia livre de Gibbs da degradação anaeróbia de metanol, propionato, acetato e hidrogênio pelas BRS, AM e BA.....	40
Tabela 2.9 – Fatores de influência da competição entre as BRS e o consórcio metanogênico.....	42
Tabela 2.10 – Métodos de redução e/ou minimização da geração e/ou desprendimento do sulfeto de hidrogênio em sistemas de metanização.....	44
Tabela 2.11 – Solubilidade em água dos principais sulfetos metálicos.....	47
Tabela 2.12 – Valores para a constante de Henry para o CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S em função da temperatura.....	55
Tabela 2.13 - Condições operacionais típicas para processos que utilizam quelato de ferro.....	66
Tabela 2.14 – Características de alguns microrganismos responsáveis pela degradação do sulfeto de hidrogênio.....	68
Tabela 2.15 – Características de alguns materiais de enchimentos de biopercoladores.....	71
Tabela 2.16 – Aspectos a serem considerados na tomada de decisão preliminar para escolha do processo de dessulfuração a ser empregado.....	77
Tabela 2.17 – Principais características e análise comparativa dos principais métodos de controle do sulfeto de hidrogênio.....	78
Tabela 2.18 – Análise comparativa dos principais métodos para controle de sulfeto de hidrogênio.....	81
Tabela 2.19 – Estudos de remoção de sulfeto de hidrogênio de fluxo gasoso empregando processos físico-químicos.....	83
Tabela 2.20 – Estudos de remoção de sulfeto de hidrogênio de fluxo gasoso empregando processos físicos.....	89
Tabela 2.21 – Estudos de remoção de sulfeto de hidrogênio de fluxo gasoso empregando processos biológicos.....	93
Tabela 2.22 – Estudos de remoção de sulfeto de hidrogênio de fluxo gasoso empregando processos alternativos.....	101
Tabela 5.1- Composição do biogás <i>in-natura</i> .....	119
Tabela 5.2 - Monitoramento dos parâmetros obtidos no experimento.....	121
Tabela 5.3 - Amostras de microbiologia coletadas durante as fases do experimento.....	130
Tabela 5.4 - Sequência dos iniciadores utilizados nas reações de PCR para DGGE.....	132
Tabela 5.5 - Componentes da PCR para DGGE.....	132
Tabela 6.1 – Condições operacionais para os ensaios de dessulfuração em batelada realizados.....	136
Tabela 6.2 - Bactérias oxidadoras de sulfeto identificadas no sistema.....	169

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>BOS</b>	Bactérias oxidadoras de sulfato
<b>BRS</b>	Bactérias redutoras de sulfato
<b>CAPEX</b>	<i>Capital Expenditure</i>
<b>CAS</b>	<i>Chemical Abstracts Service</i>
<b>CE</b>	Capacidade de eliminação
<b>CEBio</b>	Centro de Excelência em Bioinformática
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>CHP</b>	<i>Combined Heat and Power</i>
<b>CLP</b>	Controlador lógico programável
<b>CNTP</b>	Condições normais de temperatura e pressão
<b>CONAB</b>	Companhia Nacional de Abastecimento
<b>CTC</b>	Capacidade de troca catiônica
<b>CVA</b>	Carga volumétrica aplicada de sulfeto de hidrogênio
<b>DAM</b>	Drenagem ácida de minas
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DEA</b>	Dietanolamina
<b>DGGE</b>	<i>Denaturing Gradient Gel Electrophoresis</i>
<b>DESA</b>	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
<b>DIN</b>	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
<b>DIPA</b>	Diisopropanolamina
<b>DL</b>	Decantador Lamelar
<b>DNA</b>	<i>Deoxyribonucleic Acid</i> ou Ácido Desoxirribonucleico
<b>DOA</b>	Diglicolamina
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>DVGW</b>	<i>Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches</i>
<b>EUA</b>	Estados Unidos da América
<b>EINECS</b>	<i>European Inventory of Existing Chemical Substances</i>
<b>EPA</b>	<i>Environmental Protection Agency</i>
<b>EPE</b>	Empresa de Pesquisa Energética
<b>ER</b>	Eficiência de Remoção
<b>ETE</b>	Estação de Tratamento de Esgoto

<b>GIZ</b>	<i>Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit</i>
<b>ICSC</b>	<i>International Chemical Safety Cards</i>
<b>ISO</b>	<i>International Organization for Standardization</i>
<b>MAPA</b>	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
<b>MDEA</b>	Metildietanolamina
<b>MEA</b>	Monoetanolamina
<b>MIC</b>	<i>Microbiologically Influenced Corrosion</i>
<b>MP</b>	Material particulado
<b>NOX</b>	Número de oxidação
<b>OD</b>	Oxigênio dissolvido
<b>OPEX</b>	<i>Operational Expenditure</i>
<b>ORP</b>	Potencial de oxi-redução
<b>PAV</b>	Planos de aplicação da vinhaça
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>PCR</b>	<i>Polimerase chain reaction</i> ou reação em cadeia da polimerase
<b>PVC</b>	Policloreto de polivinila
<b>RFLR</b>	<i>Reverse Fluidized Loop Reactor</i>
<b>RNA</b>	Ribonucleic Acid ou Ácido Ribonucleico
<b>RSU</b>	Resíduos sólidos urbanos
<b>TAN</b>	Número de acidez total
<b>TAV</b>	Torre de absorção venturi
<b>TBN</b>	Número de basicidade total
<b>TEP</b>	Tonelada equivalente de petróleo
<b>TR</b>	Tempo de residência
<b>TRB</b>	Torre de regeneração biológica
<b>UASB</b>	<i>Upflow anaerobic sludge blanked</i>
<b>UFMG</b>	Universidade Federal de Minas Gerais
<b>UMA</b>	Usina Monte Alegre
<b>UN</b>	<i>United Nations</i>
<b>UNICA</b>	União da Indústria de Cana-de-Açúcar
<b>UTO</b>	Unidades Taxonômicas Operacionais
<b>VHP</b>	<i>Very High Polarization</i>

# 1 INTRODUÇÃO

Considerando o contexto atual de incentivos para a diversificação da matriz energética nacional com base em fontes da biomassa, fomentando a geração distribuída e limpa (EPE, 2012a), pode-se posicionar a digestão anaeróbia como alternativa tecnológica com relevância estratégica, na medida em que associa tratamento de efluentes com geração de energia de fonte renovável.

O biogás gerado em processos anaeróbios é uma mistura de gases composta majoritariamente por metano e dióxido de carbono. A aplicação efetiva do tratamento anaeróbio visando à geração de energia depende diretamente da eficiência de processos de limpeza do biogás, de forma a reduzir e/ou eliminar compostos indesejáveis, cuja presença e concentração varia de acordo com o afluente tratado. Entre as principais impurezas que demandam remoção estão o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), vapor d'água, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), e partículas sólidas, podendo conter também siloxanos e mercaptanos (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

A remoção do dióxido de carbono somente se faz necessária para utilização do biogás como gás veicular ou para introdução na linha de gás natural, com o objetivo de ampliar a concentração de metano, geralmente para valores acima de 97% e, desta forma, ampliar o poder calorífico do biogás, equiparando-o ao gás natural (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

Para as outras utilizações, como geração de energia elétrica e térmica, a literatura indica o sulfeto de hidrogênio como principal composto indesejado (VILLALOBOS, 2011). Segundo o autor, o sulfeto de hidrogênio gera óxidos de enxofre durante o processo de combustão, os quais são altamente solúveis em água e propiciam a formação de ácido sulfúrico, o que reduz a vida útil das tubulações e dos equipamentos de aproveitamento do biogás. Ademais, deve-se considerar os problemas relativos aos maus odores, haja vista que este transtorno é detectado em concentrações de gás sulfídrico da ordem de 0,1 ppbV (NOYOLA *et al.*, 2006).

O sulfeto de hidrogênio em sistemas anaeróbios é gerado pelos microrganismos sulfatoredutores, a partir de compostos de enxofre, sendo que geralmente provém do sulfato, forma mais oxidada e estável do enxofre. Nesse processo, o sulfato é utilizado comoceptor final de elétrons, sendo que diversas fontes de carbono podem ser utilizadas como doadores de elétrons, podendo-se exemplificar o etanol, o acetato e o propionato (DU PREEZ *et al.*, 1992; HANSEN, 1993). Verifica-se, portanto, que além de gerar um produto indesejável, os



microrganismos sulfatoredutores competem pela matéria orgânica presente no meio com os microrganismos produtores de metano (GOTTSCHALK, 1979, LENS *et al.*, 1998) e têm um metabolismo cinético e energeticamente favorecido às arqueias metanogênicas, acarretando em redução na produção de metano no sistema anaeróbio (ELFERINK *et al.*, 1994; COLLERAN *et al.*, 1995).

Face a esta problemática, diversas alternativas vêm sendo estudadas e utilizadas, seja visando a redução da concentração de enxofre no afluente, mediante a inibição da sulfetogênese no próprio processo anaeróbio (reator), ou a posterior eliminação do sulfeto de hidrogênio no biogás, processo denominado dessulfuração (McKINSEY, 2003).

Segundo alguns autores, a eliminação do sulfeto de hidrogênio durante o processo de digestão anaeróbia pode ocorrer, principalmente, pela adição de biocidas específicos que reduzam a atividade dos microrganismos sulfatoredutores, pela adição de sais de ferro para precipitar o sulfeto de hidrogênio ou pelo aumento do pH, de forma que os sulfetos permaneçam na fase líquida do processo, promovendo uma maior concentração da forma dissociada e deslocando o equilíbrio líquido-vapor à fase líquida (DEVAI e DELAUNE, 2002; SPEECE, 2008, VILLALOBOS, 2011). Entretanto, estas alternativas não têm sido efetivamente aplicadas em escala industrial devido, principalmente, aos altos custos envolvidos (McKINSEY, 2003).

No caso da dessulfuração do biogás, uma análise do estado-da-arte em nível mundial indica a utilização de diferentes processos unitários para tal finalidade, que se distribuem em três categorias principais: processos físicos, químicos ou biológicos (KOHL e NIELSEN, 1997; WELLINGER, 2000; SCHIEDER *et al.*, 2003; SODERMAN, 2003; HORIKAWA *et al.*, 2004; CYTRYN *et al.*, 2005; TRUONG, 2005; KAPDI *et al.*, 2007; ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009; RAMÍREZ-SÁENZ *et al.*, 2009).

A literatura aponta os processos químicos de dessulfuração do biogás como as alternativas mais empregadas atualmente, devido ao maior conhecimento tecnológico do processo, às experiências em plantas em escala industrial e pelas altas eficiências obtidas, que permitem atingir concentrações finais de sulfeto de hidrogênio muito baixas. Diversos compostos químicos têm sido estudados e empregados mundialmente, com destaque para os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); hidróxidos de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ); carvão ativado e zeólitas impregnadas ( $\text{KI}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ); soluções alcanolaminas (MEA, DEA, DIPA, MDEA); hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ); e quelato férrico. Entretanto, as experiências operacionais descritas indicam elevado consumo de produtos químicos, assim como a necessidade de tratamento dos produtos da

reação (resíduo final), resultando em altos custos de operação e manutenção desses sistemas (TAYLOR, 1956; PHILIP e BROOKS, 1974; NEUMANN e LYNN, 1984; MAINSFIELD *et al.*, 1992; KOHL e NIELSEN, 1997; McKINSEY, 2003; BAGREEV e BANDOSZ, 2001; ILIUTA e LARACHI, 2003; HORIKAWA *et al.*, 2004; PICHÉ *et al.*, 2005; ZHANG e TONG, 2006; SAELEE *et al.*, 2009; XIAO *et al.*, 2008; OSORIO e TORRES, 2009; DESHMUKH *et al.*, 2012).

Os processos biológicos também têm sido investigados em escala de pesquisa e em operações industriais, uma vez que apresentam menores custos operacionais em comparação com os processos químicos (FORTUNY *et al.*, 2008). Os processos mais aplicados baseiam-se na utilização de biopercoladores, sistemas que se utilizam de um material suporte para os microrganismos, e operam com recirculação de água e nutrientes para o controle do crescimento microbiano (FORTUNY *et al.*, 2008; ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009). A utilização de injeção controlada de ar atmosférico na campânula de gás do reator anaeróbio também tem sido bastante utilizado, processo denominado de microaeração (WEILAND, 2010). Nestes sistemas, os microrganismos sulfo-oxidantes utilizam o oxigênio comoceptor de elétrons para oxidar o sulfeto de hidrogênio (doador) para obtenção de energia, sendo que, em alguns casos, consegue-se a recuperação de enxofre coloidal (BUISMAN *et al.*, 1990; BUISMAN e LETINGA, 1990; ELIAS *et al.*, 2002; JIN *et al.*, 2005; SYED *et al.*, 2006).

Estudos já reportaram redução de custos da ordem de 62% em sistemas de dessulfuração biológica quando comparados aos de absorção química (BURGESS *et al.*, 2001 apud RAMOS *et al.*, 2014). Entretanto, tem sido frequente a presença de H<sub>2</sub>S residual após o tratamento biológico (principalmente quando sua concentração no biogás é alta). Além disto, o tratamento biológico pode acarretar em diluição do biogás quando há introdução de ar (microaeração), uma vez que o oxigênio é necessário às reações bioquímicas de oxidação do sulfeto. Dependendo do uso previsto para o biogás, essas impurezas podem demandar uma etapa adicional de tratamento, o que implica em custos e geração de resíduos adicionais (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

De fato, a literatura relacionada tem se focado não somente na eficiência dos processos unitários para a dessulfuração do biogás, mas tem enfatizado a importância de distintos fatores para a seleção de um determinado processo ou processos associados (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008; VILLALOBOS, 2011, RAMOS *et al.*, 2013). A priori, deve-se considerar o uso energético previsto para o biogás, que indicará a eficiência desejada para o

tratamento, de forma que atenda às especificações do sistema (grupo gerador a biogás, caldeiras, gás veicular, dentre outros).

Considera-se, ainda, que algumas tecnologias de tratamento do biogás são exclusivas para determinados usos previstos para este, como a microaeração, por exemplo, que não é aconselhável quando o propósito é utilizar o biogás como gás veicular, devido à introdução de nitrogênio acarretando em redução do poder calorífico do biogás final. Além disto, é imprescindível que o processo apresente um custo econômico aceitável, de forma a não comprometer a viabilidade econômico-financeira do sistema de tratamento anaeróbio como um todo. A escolha de um sistema em específico de dessulfuração deve levar em consideração, ainda, a tipologia do efluente ou resíduo a ser tratado no processo anaeróbio, bem como as características de seu processo produtivo de origem, uma vez que esses fatores são determinantes para a composição do biogás gerado no processo.

Por outro lado, alguns estudos têm analisado a combinação de processos de forma a atingir a eficiência desejada. Sistemas podem utilizar uma etapa química de oxidação ou absorção/adsorção seguida por uma etapa biológica de regeneração de reagentes (HO *et al.*, 2013) ou, alternativamente, uma etapa inicial de purificação biológica seguida de uma etapa química de polimento (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Apesar da existência de inúmeros processos para a remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás, poucos estudos foram destinados à remoção de elevadas concentrações deste composto. A literatura tem se concentrado em analisar a eficiência dos processos de dessulfuração aplicados a efluentes tipicamente tratados pela via anaeróbia (efluentes domésticos, fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, suinocultura etc.) cuja concentração de H<sub>2</sub>S geralmente não ultrapassa 5.000 ppmV (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Esta lacuna do conhecimento tem limitado a aplicação do tratamento anaeróbio de outras tipologias de efluentes com significativo potencial de geração de biogás, como a vinhaça ou vinhoto, efluente da produção de etanol gerado principalmente pelo setor sucroenergético. Pesquisas ainda não publicadas realizadas pelo autor do presente projeto indicaram que esse efluente tratado via anaeróbia resulta em um biogás com concentrações de sulfeto de hidrogênio que podem ultrapassar 30.000 ppmV (COLTURATO *et al.*, 2015). Por outro lado, o setor sucroenergético tem demonstrado crescente interesse em sistemas anaeróbios para o tratamento da vinhaça associado à geração de energia incentivada, visando ampliar a sua

participação na oferta de energias renováveis, que hoje representa 16,1% incluindo etanol e cogeração de energia a partir da queima do bagaço de cana (EPE, 2014).

Destaca-se, ainda, que a vinhaça é gerada em escala massiva, em quantidade que varia de 10 a 14 L.L<sup>-1</sup> de etanol produzido (SANTOS, 2000). E apesar de comumente utilizada em processos de fertirrigação, a vinhaça possui características físico-químicas que resultam em impactos ambientais negativos a médio prazo, como risco de salinização e acidificação do solo, redução do seu teor de oxigênio, contaminação por íons como cloreto e sulfato, que podem ser lixiviados e degradar a qualidade de águas subterrâneas, além da formação de compostos como monóxido de dinitrogênio (N<sub>2</sub>O), um gás de efeito estufa com potencial 296 vezes maior que o do CO<sub>2</sub> (MORAES *et al.*, 2014; FUESS e GARCIA, 2014; PAREDES *et al.*, 2013).

Além disto, a demanda química de oxigênio (DQO) da vinhaça varia de 15 a 70 g.L<sup>-1</sup>, cerca de 100 vezes superior ao encontrado no esgoto doméstico. A esta característica soma-se ainda baixo pH (4,0 a 4,5), elevada corrosividade e altas concentrações de potássio (FREIRE e CORTEZ, 2000). Frente a isto, atualmente existem normativas que restringem a utilização da fertirrigação. Um exemplo é a norma CETESB P4.231/2006 que estabelece critérios e procedimentos para aplicação da vinhaça em solos agrícolas, sendo necessário que as indústrias sucroenergéticas realizem anualmente os Planos de Aplicação da Vinhaça (PAV). Neste plano, a concentração máxima de potássio no solo não poderá exceder 5% da Capacidade de Troca Catiônica – CTC. Quando esse limite for atingido, a aplicação de vinhaça ficará restrita à reposição desse nutriente em função da extração média pela cultura, que é de 185kg de K<sub>2</sub>O por hectare por corte. Com isso, a utilização da vinhaça em fertirrigação fica extremamente restrita e transforma este efluente em um passivo ambiental para o setor e que é carente de estratégias de tratamento e gestão adequadas.

Entretanto, a avaliação de alternativas para uma gestão adequada da vinhaça não se baseia somente na demanda de redução de passivos do setor. A vinhaça possui alto teor de matéria orgânica biodegradável (DBO/DQO) superior a 0,7, conferindo a esse efluente um grande potencial para a metanização e geração de biogás.

Considerando que na safra de 2013/2014 foram produzidos no Brasil 27,5 milhões de m<sup>3</sup> de etanol, a uma taxa média de geração de vinhaça de 12m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup> de etanol e uma DQO média de 35kg.m<sup>-3</sup>, pode-se estimar uma produção de vinhaça da ordem de 330,0 milhões de m<sup>3</sup> e 11,55 milhões de toneladas de DQO. Considerando uma remoção de DQO da ordem de 70% e

geração de  $0,35\text{m}^3$  de  $\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}$  de DQO removida (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003), o potencial de produção de metano ( $\text{CH}_4$ ) gerado a partir da vinhaça na safra 2013/2014 foi de  $8.860.273\text{ m}^3.\text{dia}^{-1}$ , o que corresponde a um potencial de geração de energia elétrica de 14,5 TWh/ano.

Além dos benefícios decorrentes da geração de energia renovável, a metanização da vinhaça resulta em estabilização deste efluente e redução do teor de sulfato (que é convertido em sulfeto), o que diminui os possíveis impactos causados pela sua disposição no solo, além de reduzir emissões difusas de metano (MORAES *et al.*, 2014).

Apesar do expressivo potencial, verifica-se que há uma lacuna de conhecimento científico relacionada ao estudo e desenvolvimento de processos de dessulfuração de biogás com altas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ , uma vez que a vinhaça não é um efluente tipicamente tratado via anaeróbia. Face a esta situação, esta tese se propõe a investigar um processo que seja tecnicamente adequado para remover o sulfeto de hidrogênio do biogás gerado a partir de efluentes com altas concentrações de compostos de enxofre, aliando robustez e baixa demanda por insumos.

Como resultado para o setor, espera-se viabilizar a utilização energética do biogás gerado a partir da metanização da vinhaça, visando contribuir para a melhoria da gestão de efluentes na indústria e para o atendimento de metas estratégicas voltadas para a diversificação da matriz energética com base em fontes renováveis.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

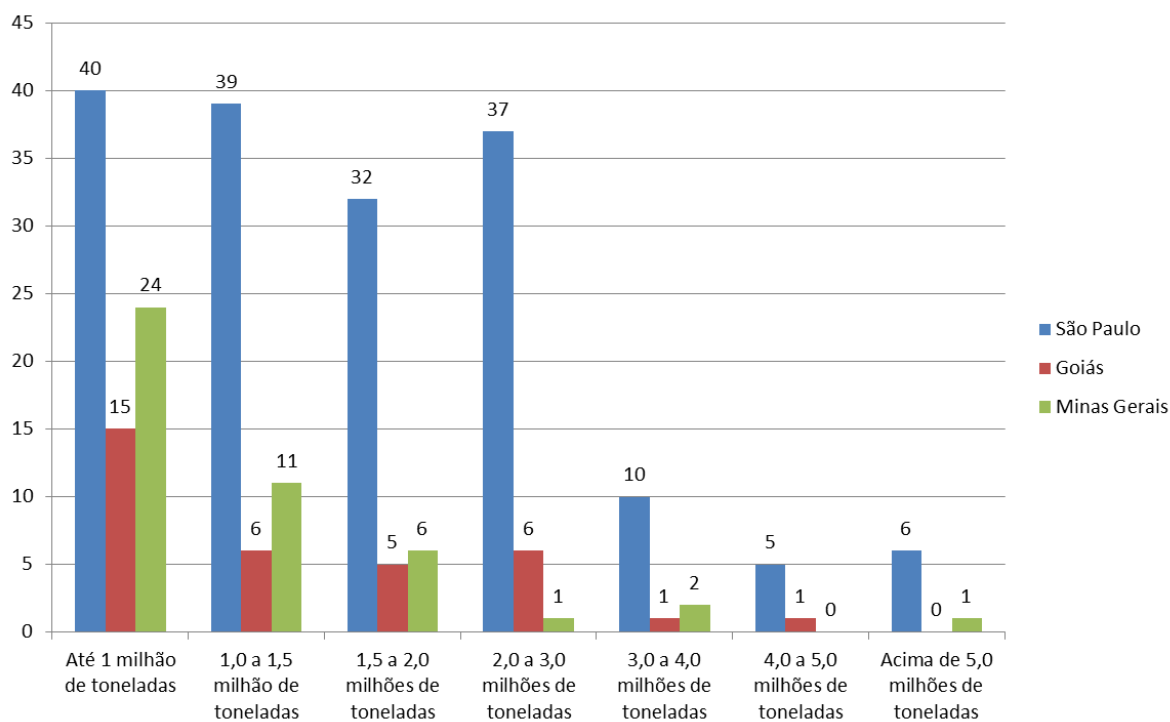
### **2.1 Caracterização do setor sucroenergético nacional**

Atualmente o Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo e domina o ciclo completo da produção de açúcar e etanol. Na safra 2013/2014 foram produzidas 653,5 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e 27,5 bilhões de litros de etanol no Brasil (UNICA, 2015). Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (2010), a previsão de produção de etanol na safra de 2019/2020 é de 62,9 bilhões de litros, mais que o dobro da última safra.

Atualmente no Brasil existem 388 usinas de açúcar e etanol em operação e 46 unidades inativas (MAPA, 2015). Das usinas instaladas, somente o estado de São Paulo concentra 43% do total, realizando na safra de 2013/ 2014 a moagem de 367,450 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e produções de 23,963 milhões de toneladas de açúcar e 13,944 bilhões de litros de etanol. Os estados de Goiás e Minas Gerais são o segundo e terceiro lugar no ranking brasileiro de moagem de cana-de-açúcar, sendo responsáveis respectivamente por 62,018 e 61,042 milhões de toneladas de cana-de-açúcar moídas durante a safra 2013/2014 (UNICA, 2015).

Durante a safra de 2012/2013 o estado de São Paulo moeu 329,923 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, 56% do total nacional, produzindo 23,289 milhões de toneladas de açúcar e 11,830 milhões de litros de etanol, representando respectivamente 61% e 51% da produção nacional. Goiás e Minas Gerais realizaram a moagem de 52,727 e 51,759 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (UNICA, 2015) representando 8,96% e 8,80% respectivamente.

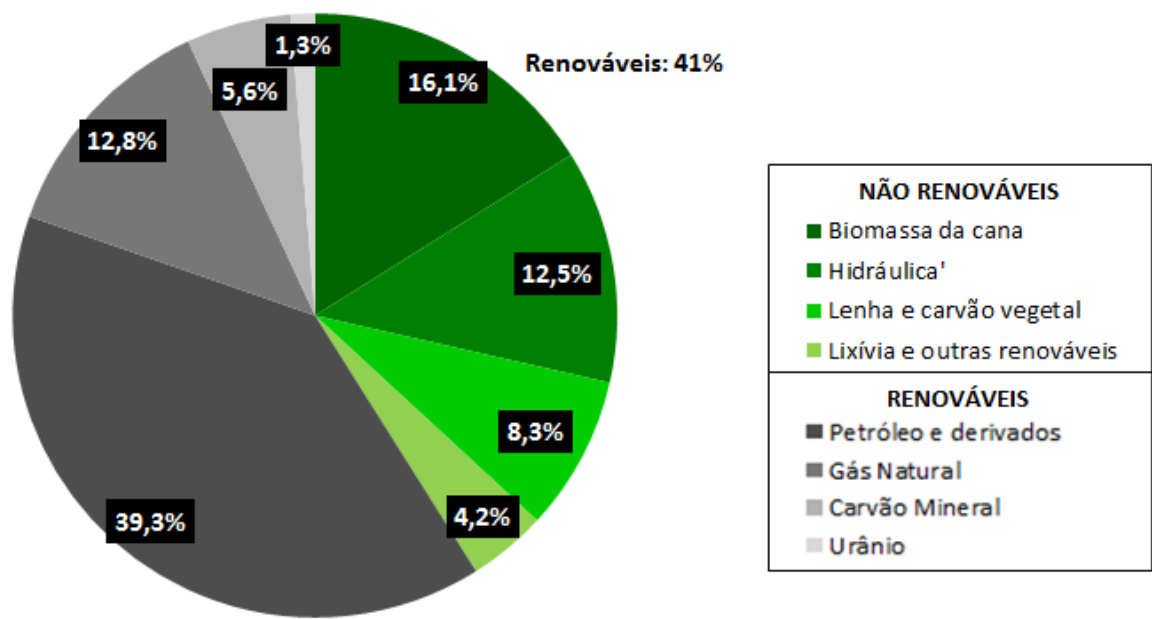
De acordo com a Conab (2013), o estado de São Paulo é o que possui maior quantidade de unidades de moagem de cana-de-açúcar no Brasil, totalizando 169 empreendimentos durante a safra de 2011/2012. Na sequência, os estados de Minas Gerais e Goiás são os mais representativos, com 45 e 34 unidades, respectivamente. O número de unidades por capacidade de moagem, nos três estados brasileiros de maior processamento de cana-de-açúcar é apresentado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** - Perfil de produção anual de Usinas Sucroenergéticas dos três maiores estados brasileiros processadores de cana-de-açúcar  
**Fonte:** Adaptado de CONAB (2013).

Cabe destacar a singularidade do estado de São Paulo comparado aos demais estados e que a maior parte de unidades de moagem de cana-de-açúcar processam até 3,0 milhões de toneladas de cana.

Importante salientar, ainda, que o setor possui expressiva participação na oferta interna de energia no País. Figurando entre as fontes renováveis, o setor superou a oferta proveniente da energia hidráulica, que totalizou 12,5%, passando também o gás natural entre as fontes não renováveis, que totalizou 12,8%. A Figura 2.2 apresenta a composição da matriz energética brasileira de 2013 (EPE, 2014).



**Não Renováveis: 59%**

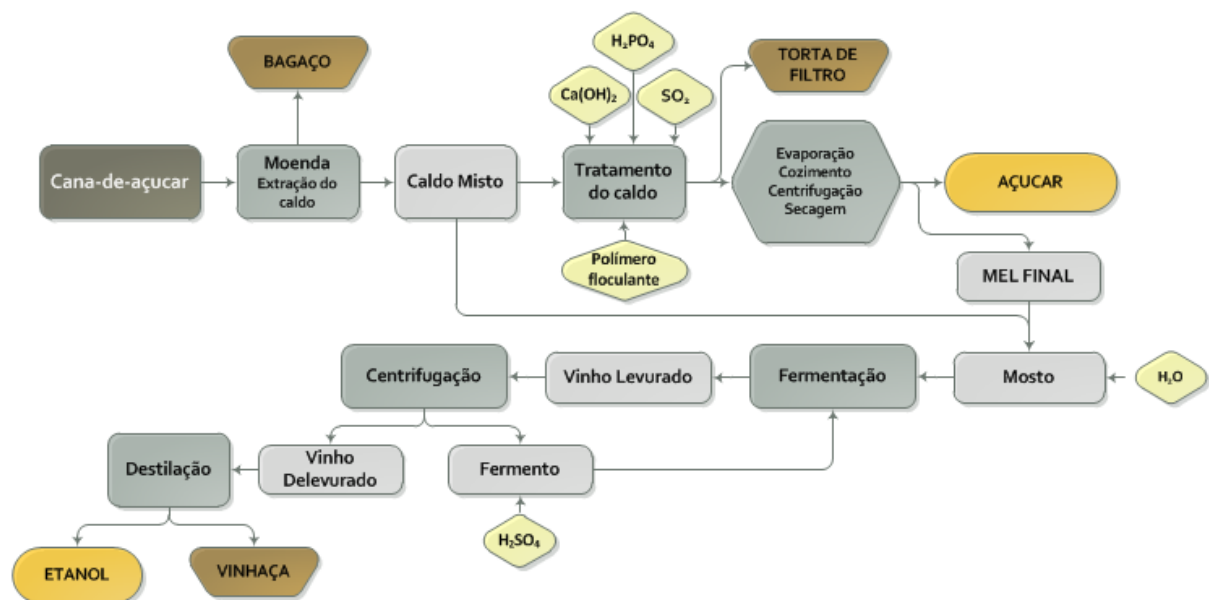
1 - Inclui importação de eletricidade oriunda de fonte hidráulica

**Figura 2.2** - Composição da matriz energética brasileira em 2013.  
**Fonte:** Adaptado de EPE (2014).

**2.1.1. O processo produtivo do açúcar e etanol e as fontes de resíduos e efluentes**

A cana de açúcar é a principal matéria prima utilizada na indústria sucroenergética brasileira, onde a produção de açúcar e álcool a partir da mesma ocorre em várias etapas. A Figura 2.3 mostra o fluxograma simplificado do processo produtivo de açúcar branco e etanol, detalhando as fontes dos compostos sulfurosos, os subprodutos intermediários, os resíduos e efluentes do processo. Apesar de o açúcar exportado ser em grande maioria do tipo VHP (*Very High Polarization*), onde não ocorre a etapa de branqueamento a partir do enxofre, no Brasil é bastante recorrente a adoção de processos de sulfitação para a produção de açúcar branco, bem como a realização do controle bacteriano nas donas de fermentação através da adição de ácido sulfúrico, o que resulta em adição de compostos sulfurados no efluente do processo.





**Figura 2.3** – Fluxograma da produção de açúcar branco e etanol.  
**Fonte:** Adaptado de Lemos e Castro (2010).

Segundo Payne (1989 *apud* MENEGUETTI *et al.*, 2010) o processo produtivo da indústria sucroenergética inicia-se com a recepção da cana, sua pesagem e amostragem para verificação de seu teor de açúcar. Em seguida, a cana é limpa removendo-se impurezas como pedras, seixos e areia utilizando-se um banho hidráulico, e com o uso de rolos, as impurezas fibrosas são eliminadas.

A cana é picada e esmagada em moendas, sendo preparada para a remoção do caldo. O caldo é extraído sob pressão quando a cana é direcionada a uma série de moendas constituídas por rolos canelados. Neste momento, água pode ser adicionada a fim de auxiliar a extração. Cerca de 93% do caldo é extraído da cana e o bagaço gerado é utilizado nas caldeiras de alta pressão como fonte de calor na produção de vapor e eletricidade, ou então é utilizado na fabricação de papel, compensados ou materiais isolantes (SHREVE e JÚNIOR, 2012). Segundo Van Haandel (2000), cerca de 50% da energia contida na cana permanecem no bagaço, 12% são mantidos na vinhaça e apenas 38% são de fato convertidos em etanol. O bagaço, ao ser queimado, permite a recuperação de parte dessa energia, mas ainda assim, o seu potencial energético é subutilizado (van HAANDEL, 2005).

O caldo produzido é peneirado e tratado com dióxido de enxofre de forma a propiciar a eliminação de substâncias que conferem cor ao açúcar (processo de branqueamento). Esta incorporação pode influenciar na quantidade de hidróxido de cálcio adicionada (regulação de pH) e conseqüentemente na adição de ácido sulfúrico no fermento, resultando em um efluente com maiores concentrações de compostos sulfurados, que muito provavelmente passarão à

fase gasosa na forma de sulfeto de hidrogênio, caso este venha a ser tratado via processo anaeróbio. Ao caldo sulfitado são adicionados polímeros, ácido fosfórico e hidróxido de cálcio que auxiliam no processo de coagulação e decantação do material orgânico e coloidal. O lodo decantado por sua vez é direcionado a um processo de filtração através de filtros a vácuo, contínuos a tambor rotativo ou prensas de quadro, de forma a promover a recuperação de açúcares. Retira-se de 1 a 4% do peso da cana em torta de filtro, efluente com altos teores de matéria orgânica, cal virgem, nitrogênio, fósforo e potássio, sendo frequentemente utilizado como adubo orgânico na lavoura após um processo de compostagem. Entretanto a sua composição varia com relação a alguns fatores entre eles: maturação da cana, variedade, solo, processo de clarificação do caldo, entre outros. (FENGEL e WEGENER, 1991).

O filtrado, um caldo clarificado com elevado teor de cal, é encaminhado a um evaporador a vácuo de três ou quatro estágios, sendo transformado a xarope. O xarope é lançado no primeiro estágio de um evaporador e é iniciado o processo de cristalização. A cristalização completa-se nos equipamentos denominados cristalizadores. Após a cristalização, a massa é cozida e centrifugada para a remoção do xarope, que por sua vez, é reciclado. O líquido residual é conhecido como melaço, utilizado como fonte de carboidratos e como fermentação cítrica. O açúcar ligeiramente amarelado é destinado às refinarias. (MENEGUETTI et al., 2010; SHREVE e JÚNIOR, 2012).

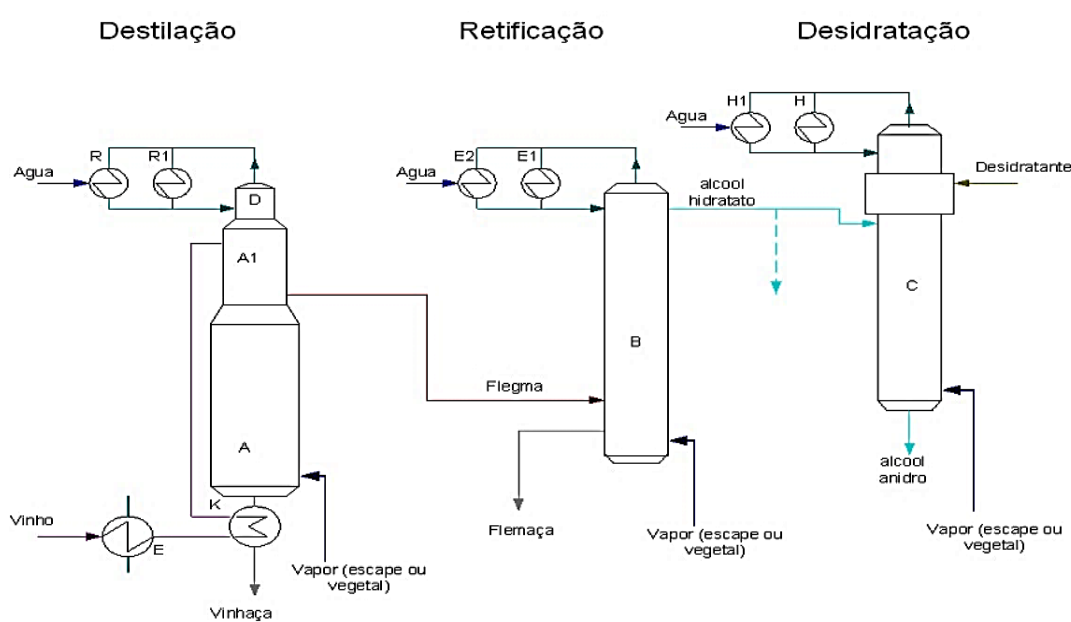
O mel gerado na produção do açúcar é também utilizado para a produção de etanol. O etanol é obtido a partir da fermentação do caldo, melaço ou de uma mistura de melaço e caldo, no entanto, antes de ser enviado à fermentação passa por um tratamento a fim de que seja purificado. (MENEGUETTI *et al.*, 2010; LEMOS e CASTRO, 2010).

Obtém-se o mosto que é enviado para as dornas de fermentação, onde as leveduras são adicionadas. A fermentação ocorre em três etapas (fermentação preliminar, fermentação principal e fermentação complementar) e ao seu término, o chamado vinho fermentado segue para as centrífugas onde as leveduras são removidas. As leveduras podem ainda ser removidas por decantação natural e em seguida são enviadas para tratamento para que sejam reutilizadas.

O vinho centrifugado segue para a dorna onde passa pelo processo de destilação. Nesta etapa, o vinho é alimentado no topo de uma primeira coluna, e à medida que a percorre, produz vinhaça, que é extraída em sua base. Os vapores alcoólicos produzidos na coluna geram a corrente denominada flegma, cuja graduação varia em torno de 50% de etanol em volume.

Outra coluna recebe o vapor da primeira citada que segue para os condensadores e para o resfriamento. O condensado gerado é reciclado em parte na coluna. A outra parcela obtida é o etanol de segunda, cujo teor alcóolico atinge por volta de 92°GL. O flegma segue para a coluna seguinte onde a flegmaça é retirada como produto de fundo e o etanol hidratado com teor por volta de 96°GL é retirado como produto de topo. O etanol hidratado é resfriado, passa por controle de qualidade, é estocado ou enviado para a desidratação para que o etanol anidro seja produzido. Na terceira coluna do processo, obtém o etanol anidro como produto de fundo. (MENEGUETTI *et al.*, 2010; LEMOS e CASTRO, 2010).

A Figura 2.4 apresenta o fluxograma simplificado do processo de destilação do etanol.



**Figura 2.4 – Fluxograma da destilação de etanol.**  
**Fonte:** ALBUQUERQUE (2008) apud LEMOS e CASTRO (2010)

Tanto o etanol hidratado como o etanol anidro, resfriados são enviados para tanques de armazenamento onde aguardam sua remoção por caminhões (MENEGUETTI *et al.*, 2010; LEMOS e CASTRO, 2010).

Segundo Kesserlingh (2002 *apud* THEODORO, 2005) os principais efluentes líquidos gerados em uma usina sucroenergética são as águas de colunas barométricas, as quais são provenientes da lavagem da cana de açúcar, de pisos e de equipamentos, as águas de resfriamento de dornas e condensadores e a vinhaça, o principal efluente, gerado em maior quantidade e que possui maior potencial poluidor. Segundo Salomon (2007), a composição média da vinhaça proveniente da cana de açúcar é apresentada na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** – Composição média da vinhaça de acordo com o afluente da destilação.

Parâmetro	Matéria prima para o etanol		
	Melaço	Caldo	Mistura
pH	4,2 – 5,0	3,7 – 4,6	4,4 – 4,6
Temperatura (°C)	80 – 100	80 – 100	80 – 100
DBO (mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	25.000	6.000 – 16.500	19.80
DQO (mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	65.000	15.000 – 33.000	45.000
Sólidos totais (mg.L <sup>-1</sup> )	81.500	23.700	52.700
Material volátil (mg.L <sup>-1</sup> )	60.000	20.000	40.000
Material fixo (mg.L <sup>-1</sup> )	21.500	3.700	12.700
Nitrogênio (mg.L <sup>-1</sup> N)	150 – 1.600	150 – 700	480 – 710
Fósforo (mg.L <sup>-1</sup> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	100- 290	10 – 210	9 – 200
Potássio (mg.L <sup>-1</sup> K <sub>2</sub> O)	3.740 – 7.830	1.200 – 2.100	3.340 – 4.600
Cálcio (mg.L <sup>-1</sup> CaO)	450 – 5.180	130 – 1.540	1.330 – 4.570
Magnésio (mg.L <sup>-1</sup> MgO)	420 – 1.520	200 – 490	580 – 700
Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> )	6.400	600 – 760	3.700 – 3.730
Carbono (mg.L <sup>-1</sup> C)	11.200– 22.900	5.700 – 13.400	8.700 – 12.100
Relação C/N	16 – 16,27	19,7 – 21,07	16,4 – 16,43
Material orgânico (mg.L <sup>-1</sup> )	63.400	19.500	38.000
Outras substâncias (mg.L <sup>-1</sup> )	9.500	7.900	8.300

**Fonte:** Adaptado de Salomon (2007) A vinhaça caracteriza-se como efluente gerado em elevadas temperaturas, com alta carga orgânica, baixo pH e alto teor de sólidos em suspensão, além de grandes concentrações de nitrogênio, fósforo, potássio e sulfato (van HAANDEL, 2000). Devido a tais características, o seu lançamento em coleções hídricas é proibido no Brasil desde 1978 (Portaria MINTER nº323/78). Por outro lado, seu elevado teor de matéria orgânica biodegradável (DBO/DQO) atribui ao efluente um elevado potencial para a metanização.

### **2.1.2. A aplicação da metanização para a valorização da vinhaça**

Considerando-se que a vinhaça é o efluente de maior volume gerado na cadeia sucroenergética e ainda o de maior capacidade poluidora, inúmeras alternativas já foram propostas para seu tratamento, tais como, a concentração do resíduo, seu uso em fertirrigação, como ração animal ou ainda, na fabricação de tijolos (GRANATO, 2003).

No entanto, devido à escala do problema, nenhuma dessas soluções têm sido efetivamente utilizadas. O setor sucroenergético tem evidenciado, mais recentemente, o potencial da

metanização como forma de tratamento e valorização energética da vinhaça, resultando em geração de energia. Entretanto, ainda é incipiente a existência de projetos em escala industrial. Esta situação pode ser atribuída, em parte, ao primeiro projeto piloto de grande escala realizado pela empresa Dedini Indústrias de Base S/A, denominado Methax, instalado na Usina São João da Boa Vista, no Estado de São Paulo, no ano de 1986. Este projeto não obteve resultados satisfatórios uma vez que ocorreram distintos problemas associados à corrosão nos motores ocasionada pelo H<sub>2</sub>S presente no biogás. Este fator, associado à baixa eficiência de compressão do biogás realizada na época, resultou em descrença no potencial de utilização energética do biogás gerado a partir da metanização da vinhaça, o que desmotivou por certo período a adoção da tecnologia neste setor.

Atualmente, verifica-se a disseminação de plantas piloto e a ampliação de pesquisas associadas à eficácia da metanização para tratamento da vinhaça. As principais plantas em operação que operam exclusivamente com a vinhaça são:

- Methanum - Usina Monte Alegre, Grupo Adecoagro, Monte Belo, MG;
- Usina São Martinho, Pradópolis, SP;

Verifica-se uma grande contribuição da unidade da Methanum para este setor, uma vez que é um sistema que opera em altas taxas e já está em vias de escalonamento.

Mais recentemente, tem sido relevante a movimentação por parte do setor e de empresas de tecnologia de metanização visando a viabilização de projetos de média e grande escalas, tendo em vista o considerável potencial de geração de biogás a partir da vinhaça, bem como, pela possibilidade de sinergia de tratamento dos resíduos e efluentes disponíveis nas Usinas. Porém, algumas particularidades da vinhaça devem ser observadas, entre as quais merecem destaque:

- **Concentração de sulfato:** As elevadas concentrações de sulfato na vinhaça resultam em um biogás rico em H<sub>2</sub>S, com valores que podem superar os 30.000ppmV (Ressalta-se que as concentrações típicas de H<sub>2</sub>S no biogás de reatores anaeróbios de esgoto e resíduos sólidos urbanos é de 1.000-1.500ppmV). Esta elevada concentração acarreta em entraves tecnológicos ainda não solucionados e altos custos de dessulfuração do biogás, processo imprescindível para atingir os padrões requeridos para geração de energia elétrica ou biometano. Além disto, a concentração de sulfato na vinhaça sofre significativas variações ao longo da safra.

- **pH:** Devido ao pH ácido da vinhaça ( $\pm 4$ ), faz-se necessária a adequação do substrato às condições de processo de metanização, que opera em pH neutro. Esta condição exige uma elevada demanda por compostos químicos alcalinizantes, ocasionando em um considerável custo operacional adicional.
- **Disponibilidade de nutrientes:** A vinhaça possui elevadas concentrações de potássio, porém apresenta baixas concentrações de outros macro e micronutrientes necessários ao sistema de metanização. Desta forma, em alguns casos, a composição de nutrientes deve ser corrigida, uma vez que não é adequada ao processo de metanização, em especial em relação a fósforo e nitrogênio.
- **Antibióticos:** No setor sucroenergético é comum a utilização de antibióticos no controle microbiano nas dornas de fermentação do processo produtivo de etanol. Como a metanização é um processo biológico, dependente da ação de microrganismos, o residual de antibiótico presente na vinhaça ocasiona em uma toxicidade/inibição aos mesmos.
- **Concentrações de Matéria Orgânica:** A vinhaça é um efluente que não possui como destinação final o lançamento em corpos hídricos e sim a utilização na fertirrigação. Desta forma, não são realizadas análises de monitoramento da concentração de DQO/DBO na mesma, resultando em deficiências de informações para o dimensionamento de plantas de metanização. A DQO varia consideravelmente de acordo com o processo produtivo (fabricação de etanol a partir do melaço, caldo, melaço+caldo, etc). Desta forma, ainda há pouca informação segura sobre a concentração de DQO na vinhaça, bem como a relação entre causa e efeito do processo produtivo e a qualidade do efluente, uma vez que os dados de literatura encontrados são pouco confiáveis. Desta forma, um monitoramento para a determinação da concentração e variações de matéria orgânica da vinhaça deve ser realizado para o conhecimento das especificidades de cada usina, sendo que os dados não podem ser extrapolados.
- **Sazonalidade:** O setor sucroenergético opera de forma intermitente, geralmente por um período de 8 a 9 meses anuais, em consonância com a safra da cana de açúcar. Desta forma, os reatores de metanização devem ser submetidos a paradas nos períodos de entressafra, o que acarreta na necessidade de re-arranques anuais do sistema biológico. Durante o período de parada, é necessário manter os microrganismos em um estágio de “hibernação”, de modo a promover a manutenção da comunidade microbiana e permitir um re-arranque ágil nas retomadas de safra. Sistemas convencionais de metanização exigem um período de 1 a 3 meses para o arranque até uma operação em período estacionário, o que pode tornar inviável o processo pelo não tratamento da totalidade da

vinhaça e conseqüentemente redução na quantidade de biogás gerado. Desta forma, a tecnologia e modelo de operação devem ser projetados para acelerar o processo de arranque anual do sistema.

Apesar das particularidades a serem consideradas na implantação da metanização para tratamento e valorização da vinhaça, é importante evidenciar sua importância como fonte de energia renovável e de geração distribuída<sup>1</sup>.

## 2.2. Composição e características do biogás

O biogás é uma mistura de gases gerados durante a metanização da matéria orgânica. Sua composição é variável, dependendo do tipo e concentração da matéria orgânica a ser digerida, das condições físico-químicas no interior do digestor (pH, alcalinidade, temperatura) e da presença de outros ânions, como o sulfato e o nitrato (NOYOLA *et al.*, 2006).

A Tabela 2.2 apresenta o potencial de biogás gerado por meio da metanização de diferentes tipos de resíduos orgânicos. Porém, é importante ressaltar que estes valores dependem de diferentes fatores, como composição do resíduo, concentração de sólidos, sistema de metanização empregado e eficiência operacional deste sistema, além de outras condicionantes.

**Tabela 2.2 – Produção de biogás por resíduo**

<b>Resíduo</b>	<b>Biogás (m<sup>3</sup>.t<sup>-1</sup> de resíduo ratado)</b>	<b>Referência</b>
Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU)	110-170	Distintos autores
Restos alimentares separados na fonte	140	Cheshire (2006)
	105-130	Axpo Kompogas (2012)
	130 (CH <sub>4</sub> )	Nordberg (2003)
Resíduos de processamento de alimentos	40-48	Monnet (2003)
	22	Birkmose (2000)
Dejetos de bovinocultura	7,5-31	Monnet (2003)
	25	Practically Green (2013)
Dejetos de bovinocultura (gado leiteiro)	20	Kottner (2004)
Dejetos de bovinocultura (gado de engorda)	34	Kottner (2004)
	22	Birkmose (2000)

<sup>1</sup> Geração Distribuída é uma expressão usada para designar a geração elétrica realizada junto ou próxima do(s) consumidor(es) independente da potência, tecnologia e fonte de energia.

Resíduo	Biogás (m <sup>3</sup> .t <sup>-1</sup> de resíduo ratado)	Referência
Dejetos de suinocultura	5-32	Monnet (2003)
	26	Practically Green (2013)
	18	Kottner (2004)
Dejetos de avicultura (criação de frangos)	50-100	Birkmose (2000)
	25-144	Monnet (2003)
	90-150	Practically Green (2013)
Resíduos gastrointestinais (matadouros)	93	Kottner (2004)
	40-60	Birkmose (2000)
Resíduos gordurosos (matadouros)	<100	Birkmose (2000)
Resíduos gerais de matadouros	160 (CH <sub>4</sub> )	Nordberg (2003)
Resíduos vegetais	35	Kottner (2004)

O biogás é geralmente constituído majoritariamente por metano (50 a 80%) e em menor concentração por dióxido de carbono (20-50%), devido à grande solubilidade deste composto gasoso no líquido (van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

O metano, principal constituinte do biogás, é um gás inodoro, incolor e mais leve que o ar (densidade igual a 0,55 kg.m<sup>-3</sup>). Quando na forma gasosa, é inflamável apenas na faixa de concentração entre 5 e 12% no ar (CONSTANT *et al.*, 1989 apud NOYOLA *et al.*, 2006). Sua molécula é tetraédrica e apolar (CH<sub>4</sub>), de pouca solubilidade em água. É o mais simples dos hidrocarbonetos e tem alto valor combustível.

Dentre os compostos cujos teores no biogás devem ser reduzidos para aproveitamento energético do combustível, destacam-se os seguintes.

- **Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>):** geralmente, este composto apresenta concentrações de 25 a 40% no biogás bruto, o que reduz o conteúdo energético do gás devido ao seu efeito diluidor (MAGALHÃES *et al.*, 2006). Em associação com a umidade presente no biogás, o CO<sub>2</sub> pode ser corrosivo. Durante a digestão, pode-se reduzir os teores de dióxido de carbono no biogás adicionando hidrocarbonetos de cadeia longa (HAHN e HOFFSTEDTE, 2010).
- **Sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S):** As concentrações de gás sulfídrico no biogás podem chegar a concentrações superiores a 30.000ppmV, dependendo do substrato processado. Este composto, durante o processo de combustão ou se oxidado, forma ácidos corrosivos os quais danificam os equipamentos de cogeração de energia e sistemas



associados, válvulas e tubulações em geral (BRANCO, 2010). Geralmente, deve-se removê-lo a concentrações inferiores a 200ppmV.

- **Vapor de água (H<sub>2</sub>O):** ao sair do digestor anaeróbio, o biogás encontra-se saturado de vapor de água, apresentando concentrações aproximadas entre 1 e 5% (HAHN e HOFFSTEDE, 2010). Mesmo em baixas concentrações no biogás, a condensação deste vapor de água nas tubulações, em associação com o H<sub>2</sub>S, pode provocar corrosões. Pode-se remover este composto por resfriamento, compressão, absorção e adsorção (PETERSSON e WELLINGER, 2009).
- **Siloxanos:** correspondem a compostos orgânicos sintéticos e de difícil degradação, ligados a átomos de silício. São utilizados em diversos processos industriais e adicionados a alguns produtos de consumo, tais como xampus, cremes, detergentes, desodorantes, entre outros. Estes compostos não são degradados na digestão anaeróbia e, no processo de combustão, formam micro cristais abrasivos (dióxido de silício), os quais podem depositar nos equipamentos de cogeração de energia, danificando-os ou comprometendo o seu funcionamento (BRANCO, 2010). Os siloxanos são comuns em biogás proveniente de aterros sanitários e produzidos a partir da metanização de esgotos domésticos e resíduos sólidos urbanos (BEIL e HOFFSTEDE, 2010). Estes compostos podem ser removidos por adsorção em carvão ativado, alumínio ativado ou sílica gel, ou por absorção empregando solventes orgânicos (PETERSSON e WELLINGER, 2009). A concentração usual destes compostos no biogás bruto varia entre 0 e 50 ppb.
- **Nitrogênio (N<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>):** O oxigênio geralmente não é presente no biogás, visto que este deveria ser consumido pelos microrganismos facultativos presentes no digestor. A presença destes gases no biogás se deve, principalmente, ao contato do biogás com o ar atmosférico, seja por deficiência na estanqueidade do sistema ou pelo contato proposital para desenvolvimento de processos paralelos (dessulfuração biológica interna ao digestor, por exemplo). A remoção destes elementos é difícil, portanto, a presença destes gases no biogás deve ser evitada, principalmente quando a utilização do biogás for para gás veicular ou injeção na rede. É possível reduzir os teores destes gases no biogás por adsorção utilizando carvão ativado, peneiras moleculares ou membranas (PETERSSON e WELLINGER, 2009).
- **Amônia (NH<sub>3</sub>):** formada devido a degradação das proteínas, a amônia é geralmente removida nas etapas de desumidificação ou remoção de CO<sub>2</sub>, dispensando, portanto, uma etapa específica para remoção deste composto (PETERSSON e WELLINGER, 2009). A

concentração deste composto no biogás bruto é, geralmente, entre 0 e 0,05% (HAHN e HOFFSTEDE, 2010).

- **Material Particulado (MP):** a presença de material particulado no biogás pode degastar os sistemas de cogeração e turbinas. Este composto pode ser separado do fluxo de gás inserindo filtros mecânicos para sua retenção.

As principais características do biogás, do gás natural e do gás de síntese são apresentadas na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3 – Características de diferentes tipos de gases**

Parâmetro	Unidade	Gás natural	Gás de síntese	Biogás (60% CH <sub>4</sub> )
Poder calorífico inferior*	MJ.m <sup>-3</sup>	31,8	16,1	21,5
	kcal.m <sup>-3</sup>	7.600	3.846	5.134
Densidade	kg.m <sup>-3</sup>	0,82	0,51	1,15
Índice de Wobbe (baixo)	MJ.m <sup>-3</sup>	39,9	22,5	19,5
Velocidade máxima de chama	m.s <sup>-1</sup>	0,39	0,7	0,25
Requisito teórico de ar	m <sup>3</sup> ar. m <sup>-3</sup> gás	9,53	3,83	5,71
Concentração máxima de CO <sub>2</sub> após combustão	% (v)	11,9	13,1	17,8
Ponto de condensação	°C	59	60	60-160

(\*) refere-se ao calor de combustão menos o calor de vaporização do vapor de água presente no gás

**Fonte:** WELLINGER e LINDBERG (2000)

O potencial energético do biogás é relacionado com a quantidade de metano em sua composição, fator este determinante para o seu poder calorífico. O poder calorífico do metano é 35,9 MJ.m<sup>-3</sup>. Desta forma, o do biogás com 60% de metano é 21,5 MJ.m<sup>-3</sup>, correspondendo a cerca de 70% do poder calorífico do gás natural. A Tabela 2.4 resume o poder calorífico inferior do biogás e de outros combustíveis, bem como a equivalência destes com o metano.

**Tabela 2.4 – Poder calorífico inferior do biogás e de outros combustíveis e equivalência com o metano**

Combustível	MJ.kg <sup>-1</sup>	MJ.Nm <sup>-3</sup>	kWh.Nm <sup>-3</sup>	Equivalência ao metano
Metano	50,0	35,9	9,97	1,0
Gás natural	45,1	31,8	8,8	0,9

Combustível	MJ.kg <sup>-1</sup>	MJ.Nm <sup>-3</sup>	kWh.Nm <sup>-3</sup>	Equivalência ao metano
Biogás típico (60% CH <sub>4</sub> )	30,0	21,5	5,97	0,6
Butano	45,7	118,5	32,9	3,3
Propano	46,4	90,9	25,2	2,5
Metanol *	19,9	15.900	4.415,4	442,9
Etanol*	26,9	21.400	5.942,8	596,1
Gasolina*	45,0	33.300	9.247,4	927,6
Diesel*	42,1	34.500	9.580,7	961,0

Nm<sup>3</sup>: volume e condições padrão de temperatura e pressão: 273 K e 1 atm; 1 kJ = 0,2388 kcal; 1 kJ = 0,2777 Wh

\* MJ.m<sup>-3</sup> e kWh.m<sup>-3</sup>

**Fonte:** Adaptado de CONSTANT *et al.* (1989) *apud* NOYOLA *et al.* (2006)

O condicionamento a ser aplicado ao biogás visando a remoção dos principais compostos indesejáveis para sua utilização energética varia, principalmente, em função da finalidade do uso final previsto. DEUBLEIN e STEINHAUSER (2008) apresentam os padrões de qualidade da União Europeia para a utilização do biogás (Tabela 2.5).

Apenas recentemente, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), publicou a Resolução ANP n°8 de 30 de janeiro de 2015 e seu anexo, o Regulamento Técnico ANP n°1/2015, onde estabelece as especificações do Biometano de origem nacional a ser comercializado em todo o território nacional (BRASIL, 2015), também apresentado na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5 – Padrões de qualidade para utilização do biogás**

	Tipos de uso do biogás – Padrões europeus				Tipos de uso de biogás – Padrão Brasileiro	
	Células de combustível	"Gás limpo" para veículos ISO / DIN 15403	Células de combustível	Adição de gás natural de acordo com DVGW G260	Biometano destinado ao uso veicular e instalações residenciais e comerciais. Resolução ANP nº 8	
					Região Norte - Urucu	Demais regiões
<b>Poder calorífico</b>	n.a.	n.a.	Sem valor mínimo.	8,4 – 13,1 kWh.m <sup>3</sup>	-	-
<b>CH<sub>4</sub></b>	Capacidade mínima 430 mg/Nm <sup>3</sup> (60%v)	n.a.	>96%	Sem valor mínimo.	90,0 a 94,0%	>96,5%
<b>H<sub>2</sub>S</b>	<200 mg/Nm <sup>3</sup> (0,013% v.)	<0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	≤ 5 mg/Nm <sup>3</sup>	<5 mg/Nm <sup>3</sup>	Máx. 10mg/m <sup>3</sup>	Máx. 10mg/m <sup>3</sup>
<b>Enxofre total, sem controladores de odor</b>	<2.200 mg/Nm <sup>3</sup>	0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	<120 mg/Nm <sup>3</sup>	≤ 30 mg/Nm <sup>3</sup>	Máx. 70mg/m <sup>3</sup>	Máx. 70mg/m <sup>3</sup>
<b>COS</b>	n.a.	<0,14 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	n.a.	-	-
<b>Enxofre mercaptano</b>	n.a.	n.a.	<15 mg/Nm <sup>3</sup>	≤ 6 mg/Nm <sup>3</sup>	-	-
<b>CO<sub>2</sub></b>	Capacidade 60 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	<3%	Sem limite superior	Máx. 3,0%	Máx. 3,0%
<b>O<sub>2</sub></b>	n.a.	< 1%	< 3%	≤ 3% seco ≤ 5% líquido	Máx. 0,8%	Máx. 0,5%
<b>Hidrocarbonetos</b>	n.a.	n.a.	< 1%	< ponto de orvalho (pressão e temperatura correspondentes)	-	--
<b>Água</b>	< 80% umidade relativa	Ponto de orvalho < 15°C	0,03 g/Nm <sup>3</sup>	< ponto de orvalho (a pressão e temperatura correspondentes)	-	-
<b>Ácidos graxos voláteis (&lt;C10)</b>	3.000 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	<70 – 200 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	-	-
<b>Ácidos graxos voláteis (&gt;C10)</b>	250 mg/Nm <sup>3</sup>				-	-
<b>Glicolmetanol</b>	n.a.	n.a.	Livre tecnicamente	n.a.	-	-

	Tipos de uso do biogás – Padrões europeus				Tipos de uso de biogás – Padrão Brasileiro	
	Células de combustível	"Gás limpo" para veículos ISO / DIN 15403	Células de combustível	Adição de gás natural de acordo com DVGW G260	Biometano destinado ao uso veicular e instalações residenciais e comerciais. Resolução ANP n° 8	
						Região Norte - Urucu
<b>Poeira</b>	< 10mg/Nm <sup>3</sup>	-	Livre tecnicamente	Livre tecnicamente	-	-
<b>Tamanho das partículas</b>	3-10 µm	-	1 µm	-	-	-
<b>NH<sub>3</sub></b>	<30 mg/Nm <sup>3</sup>	<400 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	n.a.	-	-
<b>Polissiloxanos</b>	0,2 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	-	-
<b>Cloro</b>	100mg/Nm <sup>3</sup>	0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	n.a.	-	-
<b>Flúor</b>	n.a.	0,01 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	n.a.	-	-
<b>Metais pesados</b>	n.a.	0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	n.a.	-	-
<b>CO</b>	n.a.	30 – 35 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	n.a.	-	-
<b>Hg</b>	n.a.	30 – 35 mg/Nm <sup>3</sup>	n.a.	n.a.	-	-
<b>CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub></b>					Máx. 10,0%	Máx. 3,5%
<b>Ponto de orvalho de água a 1atm</b>					-45°C	-45°C

Apesar das variabilidades intrínsecas ao biogás, conforme sua fonte, e as características demandadas conforme o uso previsto para este, alguns compostos devem ser necessariamente removidos para que seja possível a sua utilização energética. Este é o caso do sulfeto de hidrogênio, abordado em detalhe na sequência.

### **2.3. Sulfeto de hidrogênio**

O sulfeto de hidrogênio é gerado em sistemas anaeróbios pelos microrganismos sulfatoredutores, a partir de compostos de enxofre, sendo que geralmente provém do sulfato, ânion correspondente à forma mais estável do enxofre. Nesse processo, o sulfato é utilizado comoceptor final de elétrons, sendo que diversas fontes de carbono podem ser utilizadas como doadores de elétrons, podendo-se exemplificar o etanol, o acetato e o propionato (DU PREEZ *et al.*, 1992; HANSEN, 1993). Verifica-se, portanto, que, em sistemas de metanização, além de gerar um produto indesejável para o sistema anaeróbio, os microrganismos sulfatoredutores competem pela matéria orgânica presente no meio com os microrganismos produtores de metano (GOTTSCHALK, 1979; LENS *et al.*, 1998). Por outro lado, possuem um metabolismo cinético e energeticamente favorecido em relação às arqueias metanogênicas, contribuindo ainda mais para a redução na produção de metano no sistema anaeróbio (ELFERINK *et al.*, 1994; COLLERAN *et al.*, 1995).

Segundo LENS *et al.* (1998), o conteúdo de sulfeto de hidrogênio no biogás varia entre 10mg.Nm<sup>-3</sup> e 70 g.Nm<sup>-3</sup>. O emprego do biogás em diversas finalidades, tal como a geração de energia elétrica, é dependente do condicionamento prévio do gás combustível de forma a adequar as características deste às especificações dos equipamentos utilizados.

O sulfeto de hidrogênio, também denominado ácido sulfídrico, gás sulfídrico, hidrogênio sulfurado, é um gás da família química dos ácidos inorgânicos, incolor, ligeiramente mais denso do que o ar e com odor característico a ovo podre. Ocorre naturalmente no petróleo cru, gás natural, gases vulcânicos, e mananciais de águas termais. Altamente tóxico para microrganismos, biota e para a saúde humana, sendo capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório, e tem probabilidade de ocasionar intoxicação letal em concentrações entre 1000 e 2000 ppmV, devido à paralisia do centro respiratório e cardiorrespiratório (ACGIH, 1991).

A detecção do odor característico do sulfeto de hidrogênio varia conforme o indivíduo, e se dá a partir de 0,5 ppb (LEONARDOS *et al.*, 1969; DENG, 1992). Porém, devido provavelmente

a uma fadiga olfativa, a literatura reporta que os seres humanos podem perder a capacidade de sentir o odor em concentrações acima de 100 a 150 ppm, o que pode ocasionar graves acidentes (BEAUCHAMP *et al.*, 1984). De acordo com WHO (2003), paralisia olfativa pode ocorrer em concentrações de H<sub>2</sub>S superiores a 140 mg.m<sup>-3</sup> (~ 100 ppmV).

A perda de olfato pode levar a uma falsa sensação de segurança que é muito perigosa. Dentre os efeitos na saúde de seres humanos decorrentes da exposição ao sulfeto de hidrogênio, pode-se citar a morte e o comprometimento dos sistemas respiratórios, ocular, neurológico, cardiovascular, metabólico e reprodutivo. A menor dose relatada de H<sub>2</sub>S capaz de provocar efeitos adversos na saúde humana equivale a 2,8 mg.m<sup>-3</sup>, em indivíduos asmáticos, comprometendo o sistema respiratório e neurológico (WHO, 2003).

A toxicidade do H<sub>2</sub>S se deve em função da sua ligação com o ferro do citocromo e outros compostos essenciais que contêm ferro na célula. Menores concentrações podem comprometer o funcionamento dos sistemas respiratórios, ocular, neurológico, cardiovascular, metabólico e reprodutivo. A menor dose relatada de H<sub>2</sub>S capaz de provocar efeitos adversos na saúde humana equivale a 2,8 mg.m<sup>-3</sup>, em indivíduos asmáticos, comprometendo o sistema respiratório e neurológico (SILVA, 2008).

De acordo com o Cartão Internacional de Segurança Química – Sulfeto de Hidrogênio (ICSC 0165) (WHO, 2000), a inalação de H<sub>2</sub>S pode provocar dor de cabeça, tontura, inflamação da garganta, tosse, náusea, dor e queimação nos olhos, dificuldade de respiração e inconsciência. A Tabela 2.6 apresenta as características padrão do sulfeto de hidrogênio e seus registros junto às principais agências reguladoras do setor químico.

**Tabela 2.6** – Características padrão do sulfeto de hidrogênio e seus registros junto às principais agências reguladoras do setor químico

Registro no EINECS <sup>1</sup>	231-977-3
Registro no CAS <sup>2</sup>	7783-06-4
Registro na UN <sup>3</sup>	1053
Peso molecular	34,08 g/mol
Pressão de vapor	15.600mm Hg a 25°C
Densidade	1,5392 g/L a 0°C e 760mmHg
Temperatura de ignição	260,2°C
Solubilidade em água	3980 mg/L a 20°C
Limite inferior de inflamabilidade no ar	4,3%

Limite superior de inflamabilidade no ar	45%
Perigo imediato para a saúde (IDLH)	100ppm
Constantes de dissociação	pKa1 =7,04; pKa2 = 13,0
Fator de conversão	1ppm = 1.39 mg/m <sup>3</sup>

<sup>1</sup> European Inventory of Existing Chemical Substances

<sup>2</sup> Chemical Abstracts Service

<sup>3</sup> United Nations

**Fonte:** Adaptado de EPA (2003), CETESB (2010).

As rotas de transformações do enxofre na natureza são complexas, principalmente devido ao grande número de estados de oxidação que este elemento apresenta, conforme pode ser observado na Tabela 2.7 (VALLERO, 2003).

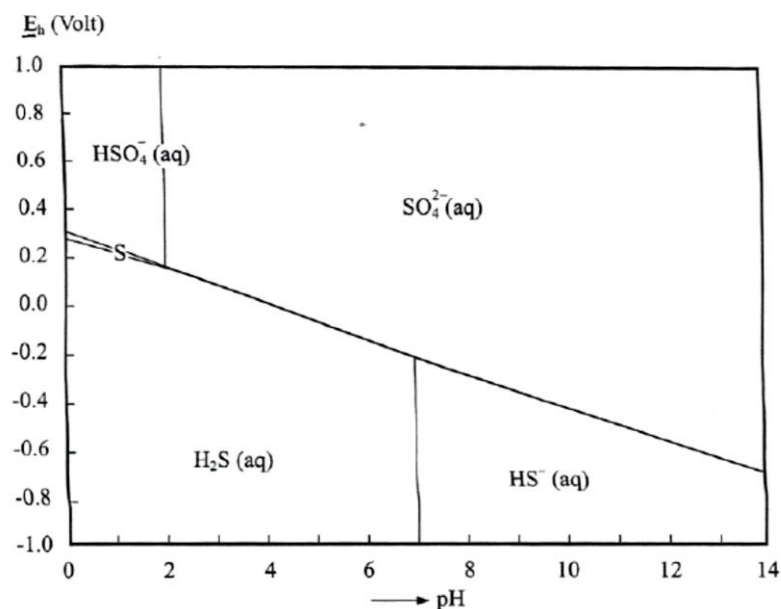
**Tabela 2.7 – Números de oxidação do enxofre**

Compostos	Estado de Oxidação
H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> (FeS), RSH (enxofre orgânico)	-2
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> S <sup>-</sup> (Fes <sub>2</sub> ), -S(S <sub>n</sub> )S <sup>-</sup> (polisulfetos)	-1
S <sub>n</sub> (enxofre coloidal), R-S-R (polisulfanos)	0
Cl-S-S-Cl (diclorodissulfano)	1
SCl <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	2
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ditionato)	3
SO <sub>2</sub> (dióxido de enxofre), SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (sulfito)	4
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , R-SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	5
SO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	6

**Fonte:** Adaptado de Steudel (2000) e Vallero, (2003).

Verificam-se nove estados de oxidação do enxofre, com valência de -2 a +6. Muitos deles desempenham um papel em sistemas aquosos em que as reações redox ocorrem tanto como resultado de atividades microbiológicas quanto pela termodinâmica do sistema em reações não enzimáticas. O equilíbrio em sistemas aquosos contendo enxofre e oxigênio pode ser observado no diagrama de *Pourbaix* (Figura 2.5). Dependendo do potencial redox, temperatura, pH e da concentração de enxofre, áreas de relativa estabilidade de compostos sulfurados são verificadas (GARRELS e NAESER, 1958; WILLIAMSON e RIMSTIDT, 1992).





**Figura 2.5** – Diagrama para um sistema binário enxofre/oxigênio em meio aquoso à 25°C e 1,013 bar, onde a somatória das atividades de íons contendo enxofre é igual a 01mM.

De acordo com o diagrama de *Pourbaix*, verifica-se qualitativamente que em águas residuárias com características oxidantes, o sulfato será a forma de enxofre que prevalecerá, sobre qualquer faixa de pH.

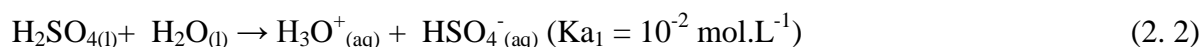
Entretanto cabe ressaltar que outros estados de oxidação do enxofre não são reportados no diagrama (sulfito, tiosulfatos, bissulfitos entre outros oxianions) tendo como justificativa a existência minoritária de tais espécies, por condições de não equilíbrio.

A alta estabilidade do sulfato em meio aquoso pode ser explicado pela teoria de ácidos e bases de *Lewis*. Em reações ácido-base ocorre um fenômeno descrito como gangorra de conjugação. O sulfato é uma base conjugada do ácido sulfúrico, sendo, portanto proveniente da dissociação de um ácido forte, fato que confirma sua basicidade fraca, conforme a reação a seguir:



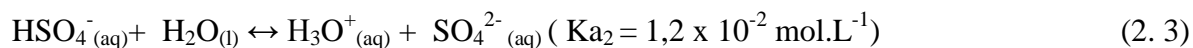
O ácido sulfúrico é um dos ácidos mais utilizados atualmente nos processos industriais. Um dos usos mais clássicos do ácido sulfúrico é no setor sucroenergético, na fermentação alcoólica, onde o fermento é submetido a um tratamento ácido, permitindo assim um controle efetivo de bactérias, fato que contribui para a redução de anomalias no processo fermentativo, tais como floculação das leveduras, inibição fermentativa e redução da viabilidade celular.

Para uma maior compreensão sobre o mecanismo reacional deste ácido e a estabilidade do sulfato, pode-se recorrer ao estudo dos equilíbrios químicos que ocorrem com a adição em meio aquoso. Tais valores foram obtidos a uma temperatura de 25°C.



A constante ácida  $\text{K}_{a1}$  é considerada muito alta, isso faz com que esta reação seja muito favorecida sendo que a desprotonação ocorrerá rapidamente.

No segundo equilíbrio com reação do íon hidrogenossulfato observa-se que a constante ácida para essa reação ao ser comparada com as constantes para ácidos fracos, apresenta um valor extremamente alto, fato que confere um equilíbrio em um pH de 1,92.



Ambas as reações são extremamente favoráveis do ponto de vista cinético. No entanto, ao se tratar de efluentes industriais com características ácidas, pode-se afirmar que a forma estável será o ânion sulfato.

Outra característica do ânion sulfato que deve ser levada em consideração é seu importante uso em processos eletroquímicos, justamente por sua grande capacidade eletrolítica e conseqüentemente grande estabilidade.

Ao se tratar de reatividade com metais presentes em efluentes, pode-se recorrer ao produto de solubilidade ( $\text{K}_{ps}$ ). A maioria dos sulfatos são solúveis, exceto sulfatos ligados a metais pesados, tais como chumbo, bário, entre outros. A vinhaça, por exemplo, não possui em sua composição metais pesados, tendo apenas íons presentes tais como cálcio, potássio, magnésio entre outros. Tendo em vista a alta condutividade elétrica do efluente pode-se afirmar que o sulfato tem sua solubilidade aumentada através da força iônica presente neste efluente. A presença destes íons e o pH levemente ácido induz ao sulfato uma maior participação em equilíbrios paralelos, exigindo maiores concentrações deste ânion, fato que comprova sua alta concentração no efluente, sendo uma das espécies inorgânicas mais abundantes neste efluente.

#### **2.4. A formação e o comportamento do sulfeto em sistemas anaeróbios**

A presença do íon sulfato em efluentes líquidos acarreta em uma maior complexidade de rotas de biodegradação anaeróbia (WIDDEL, 1988). Conforme já mencionado, na presença de sulfato, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) competem com os microrganismos

acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos pelos substratos disponíveis, principalmente o propionato, acetato e hidrogênio, utilizando-os como aceptores finais de elétrons (ELFERINK *et al.*, 1994) e influenciando nas rotas metabólicas de decomposição da matéria orgânica e, conseqüentemente, na produção de metano. Esta interferência negativa da presença de sulfato nos efluentes orgânicos submetidos à metanização é comprovada pelas reações estequiométricas apresentadas na Tabela 2.8.

As BRS são pertencentes à divisão *d-Proteobacteria*, geralmente anaeróbias e gram-negativas. Consideradas muito versáteis, podem utilizar grande variedade de substratos como, por exemplo: toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos e álcoois, hidrogênio, açúcares, aminoácidos e outros compostos fenólicos (MADIGAN *et al.*, 1997).

As BRS podem ser divididas em dois grupos principais: bactérias que promovem a oxidação completa da matéria orgânica, produzindo dióxido de carbono e água (i.e. bactérias dos gêneros *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema*, *Desulfobacterium*); e as bactérias que oxidam parcialmente a matéria orgânica, produzindo intermediários durante a redução do sulfato, como acetato e propionato (i.e. bactérias dos gêneros *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus*, *Desulfomonas*, e *Desulfovibrio*) (WIDDEL, 1988). Algumas delas utilizam o hidrogênio como doador de elétrons (*Desulfonema*, *Desulfosarcina*). Apesar da grande variedade de doadores de elétrons oxidáveis pelas BRS, o produto final do seu metabolismo é sempre o sulfeto. A redução incompleta até S<sub>0</sub> não foi reportada até o momento. As BRS ainda podem utilizar o nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) como acceptor de elétrons, reduzindo este até NH<sub>3</sub> (WIDDEL, 1988). Na ausência de sulfato algumas atuam como bactérias fermentativas, permitindo com esta flexibilidade metabólica sua sobrevivência em reatores anaeróbios sob condições de ausência de sulfato (COLLERAN *et al.*, 1995).

A Tabela 2.8 apresenta algumas reações envolvidas na formação de H<sub>2</sub>S em processos anaeróbios, bem como as respectivas energias livres de Gibbs.

**Tabela 2.8** – Estequiometria e energia livre de Gibbs da degradação anaeróbia de metanol, propionato, acetato e hidrogênio pelas BRS, AM e BA

Reações	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/reacção) <sup>1</sup>
<b>Metanol</b>	
$4 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4 \text{HCO}_3^- + 3 \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-362,0
<b>Propionato</b>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2$	+76,0

Reações	$\Delta G^\circ$ (kJ/reacção) <sup>1</sup>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 0,75 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + 0,75 \text{HS}^- + 0,25 \text{H}^+$	-37,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 1,75 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 3 \text{HCO}_3^- + 1,75 \text{HS}^- + 0,5 \text{H}^+ + 0,25 \text{OH}^-$	-88,9
<b>Acetato</b>	
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$	-47,6
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31,0
<b>Hidrogênio</b>	
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	-151,9
$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-135,6

<sup>1</sup>  $\Delta G^\circ$  a 37°C.

**Fonte:** Adaptado de Thauer *et al.* (1993), Lens *et al.* (2000), Vallero (2003) e Chernicharo (2007)

A energia de *Gibbs* é umas das variáveis de estudo mais importantes quando se trata de espontaneidade de processos. Sobre condições de pressão e temperatura constantes há três casos de espontaneidade de processos:

$\Delta_r G < 0$ , a reação direta é espontânea

$\Delta_r G > 0$ , a reação inversa é espontânea

$\Delta_r G = 0$ , a reação está em equilíbrio.

Pode-se verificar que o metanol é a molécula mais facilmente degradada, sendo que o produto formado tem como um dos componentes o sulfeto de hidrogênio, produzido a partir da redução do sulfato. Tal evento é catalisado por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Do mesmo modo tem-se que o mecanismo de degradação do propionato apresenta uma condição bastante favorável, mas depende da disponibilidade do sulfato no meio. A produção de metano e sulfeto de hidrogênio a partir do acetato é um processo espontâneo. Entretanto este processo pode ser muito favorável devido à disponibilidade destes substratos em um reator anaeróbio.

Resultados apontaram que quando não há limitação de sulfato, o hidrogênio é completamente consumido pelas BRS sendo que o propionato e butirato são degradados mais rapidamente pelas BRS do que pelo consórcio metanogênico (COLLERAN *et al.*, 1995). Além da competição que favorece as BRS, elas podem exercer um decréscimo na concentração de hidrogênio, inibindo o desenvolvimento das metanogênicas hidrogenotróficas (OMIL *et al.*, 1996; RINZEMA e LETTINGA, 1988; VISSER *et al.*, 1993b).

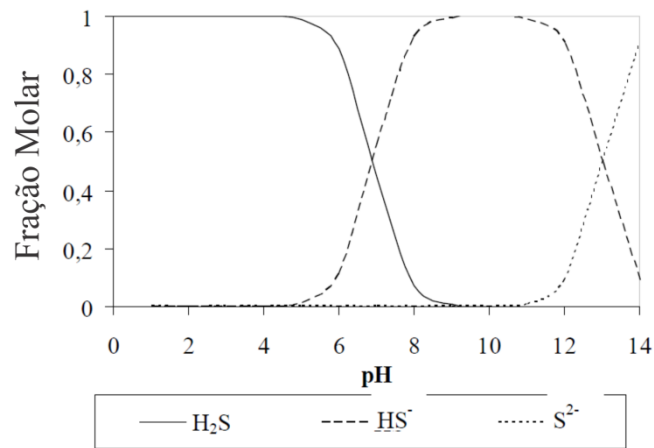
A Tabela 2.9 apresenta os principais fatores que influenciam a competição entre as BSR e o consórcio metanogênico, referenciando os artigos que abordam tais temas.

**Tabela 2.9** – Fatores de influência da competição entre as BRS e o consórcio metanogênico

<b>Fator</b>	<b>Referência</b>
<b>Composição do Inóculo</b>	
Fonte do lodo inoculado	McCartney e Oleszkiewicz (1991)
Composição microbiana	Harada <i>et al.</i> (1994); Omil <i>et al.</i> (1998)
Propriedades de fixação microbianas	Isa <i>et al.</i> (1986 a,b)
<b>Composição do afluente</b>	
Composição da DQO	Polprasert e Haas (1995)
Concentração de acetato	Yoda <i>et al.</i> (1987)
Concentração de sulfato	Overmeire <i>et al.</i> (1994)
Concentração de sulfeto	Omil <i>et al.</i> (1996)
Concentração de Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup>	De Smul <i>et al.</i> (1999a)
<b>Condições operacionais</b>	
pH	Visser <i>et al.</i> (1996); De Smul <i>et al.</i> (1999a)
Temperatura	Visser <i>et al.</i> (1992)

**Fonte:** Adaptado de Hulshoff Pol *et al.*, (1998).

Uma vez formado no ambiente anaeróbio pelas BRS, o H<sub>2</sub>S se dissocia de acordo com as equações apresentadas na sequência (GARRELS e CHRIST, 1965). A dissociação das espécies está relacionada à temperatura e ao pH do meio. A partir do diagrama de distribuição ilustrado na Figura 2.6, desenvolvido para a temperatura de 25°C, verifica-se que, uma vez que sistemas anaeróbios operam em valores de pH próximos da neutralidade, aproximadamente 50% do sulfeto estará na forma dissociada, menos tóxica, e os outros 50% na forma não dissociada, mais tóxica, uma vez que a concentração de sulfeto livre é desprezível na faixa de pH associada ao sistema de metanização (CHERNICHARO, 1997).



**Figura 2.6** – Fração molar das espécies químicas de sulfeto, em água, em função do pH.

A partir da análise do diagrama de distribuição para o sulfeto, verifica-se que:

- A forma não dissociada (H<sub>2</sub>S) é o principal componente dissolvido para valores de pH inferiores a 7;
- O hidrogenossulfeto (HS<sup>-</sup>) predomina para valores de pH entre 7 e 12;
- A concentração do íon sulfeto (S<sup>2-</sup>) é desprezível na faixa de pH associada ao tratamento anaeróbio; e
- Para pH igual a 7,0, 50% do sulfeto está presente na forma não dissociada (H<sub>2</sub>S), mais tóxica e os outros 50% está presente na forma dissociada (HS<sup>-</sup>), menos tóxica;
- Com o aumento da temperatura, a solubilidade dos gases decresce, desta forma, a operação em temperatura termofílica propicia uma maior concentração de sulfeto no biogás;
- A fração molar da forma não dissociada do sulfeto varia entre 20 e 50% no pH adequado ao processo de metanização. Esta forma é particularmente inibitória ao processo de degradação da matéria orgânica devido a sua toxicidade aos microrganismos participantes do processo de metanização, podendo ocasionar a completa desestabilização do sistema (KOSTER *et al*, 1986; VISSER *et al*, 1993; O'FLAHERTY *et al.*, 1998).

Por outro lado, existem algumas alternativas de redução e/ou minimização da geração e/ou despreendimento do sulfeto de hidrogênio em sistemas de metanização. A eliminação durante o processo de digestão anaeróbia pode ocorrer, principalmente, pela adição de biocidas específicos que reduzam a atividade dos microrganismos sulfatoredutores, pela adição de sais de ferro para precipitar o sulfeto de hidrogênio ou pelo aumento do pH, de forma que os sulfetos permaneçam na fase líquida do processo, promovendo uma maior concentração da

forma dissociada e deslocando o equilíbrio líquido-vapor à fase líquida (DEVAI e DELAUNE, 2002; SPEECE, 2008, VILLALOBOS, 2011). A Tabela 2.10 apresenta uma compilação das principais técnicas que podem ser utilizadas.

**Tabela 2.10** – Métodos de redução e/ou minimização da geração e/ou desprendimento do sulfeto de hidrogênio em sistemas de metanização

<b>Método</b>	<b>Referência</b>
<b>Co-digestão</b>	
Efluentes com baixa concentração de sulfato	Rinzema e Lettinga (1998)
<b>Retorno do efluente após passar por etapas de:</b>	
<b>Stripping do sulfeto</b>	
	Jensen e Webb (1995)
Precipitação do sulfeto	Särner (1990)
<b>Oxidação biológica do sulfeto utilizando-se de:</b>	
<i>Thiobacillus sp.</i> (oxigênio)	Buisman <i>et al.</i> (1990)
<i>Thiobacillus denitrificans</i> (nitrato)	Gommers <i>et al.</i> (1988)
<i>Chlorobium limicola</i> (luz natural/artificial)	Kim <i>et al.</i> (1993)
<i>Arcobacter sp.</i> (oxigênio)	
<i>Acinetobacter sp.</i> (oxigênio)	Ramos <i>et al.</i> (2014)
<i>Rhodococcus sp.</i> (oxigênio)	
<i>Sulfuricurvum sp.</i> (oxigênio)	
<i>Acidithiobacillus sp.</i> (oxigênio)	
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> (oxigênio)	Kobayashi <i>et al.</i> (2012)
<i>Sulfurimonas denitrificans</i> (oxigênio)	
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (oxigênio)	Ramírez <i>et al.</i> (2011)
<i>Thioalkalivibrio sp.</i> (oxigênio)	González-Sánchez e Revah, (2007)
<i>Thioalkalimicrobium sp.</i> (oxigênio)	
<b>Oxidação química a enxofre coloidal</b>	
Sulfato férrico	De Smul <i>et al.</i> (1999b)
<b>Diminuição da concentração da forma de sulfeto dissociada</b>	
Elevação do pH do reator	Rinzema e Lettinga (1998)
Elevação da temperatura do reator	Rintala <i>et al.</i> (1991)
Precipitação do sulfeto	McFarland e Jewell (1989)
<b>Separação da produção de sulfeto da etapa metanogênica</b>	
Sistemas de Duplo estágio	Rinzema e Lettinga (1998)
Sistemas de Multi estágios	Sipma <i>et al.</i> (1999)
<b>Inibição seletiva de BRS</b>	
Análogos de sulfato (ex.: $\text{MoO}_4^{2-}$ )	Yadav e Archer (1989)

<b>Método</b>	<b>Referência</b>
Elementos de transição (ex.: Co, Ni, Zn)	Clancy <i>et al</i> (1992)
Antibióticos (Gentamicin, Bacitracin)	Tanimoto <i>et al.</i> (1989)

**Fonte:** Adaptado de Lens *et al.* (2000).

No entanto, estas alternativas, quando utilizadas, não eliminam completamente a formação e/ou desprendimento do sulfeto de hidrogênio. Embora muito estudadas em escala laboratorial e piloto, a baixa eficiência e/ou os custos de operação envolvidos fazem com que a maioria dos sistemas de metanização em operação não utilize técnicas de minimização ou eliminação de sulfato no efluente, sendo a técnica mais comum a remoção do H<sub>2</sub>S do biogás, técnica denominada dessulfuração.

## **2.5. Problemática gerada pelos efluentes com altas concentrações de sulfato**

Verificando especificamente a problemática do sulfeto de hidrogênio em sistemas de metanização, pode-se citar os como principais problemas (HORIKAWA, 2001):

- Redução da eficiência de remoção de DQO e formação de metano;
- Corrosão no sistema de metanização (concreto, metais);
- Corrosão em sistemas de geração de energia e calor;
- Acumulação de material inerte no lodo (e.g.: sulfetos metálicos);
- Necessidade de remoção de H<sub>2</sub>S do biogás, mau cheiro;
- Geração de maus odores;
- Geração de SO<sub>2</sub>;
- Acidificação de óleos em motores de combustão interna;
- Deterioração do sistema aeróbico de pós-tratamento (crescimento de lodo ativado, crescimento excessivo de fototróficos).

Os problemas evidenciados são discutidos com maior detalha na sequência.

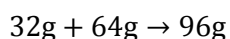
### **2.5.1. Redução da eficiência de remoção de DQO e formação de metano**

Conforme evidenciado nas reações envolvidas na formação de H<sub>2</sub>S em processos anaeróbios inibição do crescimento do consórcio metanogênico faz com que a eficiência de remoção de



DQO do reator seja prejudicada, já que as BRS irão realizar a remoção de DQO enquanto houver sulfato disponível podendo inibir a redução do acetato pelas metanogênicas.

Segundo Chernicharo (2008), pode-se estimar a produção de sulfeto em um sistema anaeróbio por meio da DQO degradada. A reação a seguir permite estimar a DQO utilizada para redução do sulfato:



Verifica-se que 1 mol de  $S^{2-}$  requer dois mols de oxigênio para sua oxidação a um mol de sulfato. Portanto, cada 96g de  $SO_4^{2-}$  pode consumir 64g DQO (relação 1,5  $SO_4^{2-}$ : 1,0 DQO). Como foi evidenciado que a cinética de reação é favorável às BRS em relação ao consórcio metanogênico, há uma perda significativa de produção de metano por esta competição a um substrato comum.

Por outro lado, o  $H_2S$  é um composto inibidor para as arqueias metanogênicas, podendo reduzir sua atividade e conseqüentemente a produção de metano (KARHADKAR *et al.*, 1987; KROISS e WABNEGG, 1983; SPEECE, 1983), sendo que esta inibição é mais acentuada quando a relação DQO/ $SO_4^{2-}$  no afluente é inferior a 7, sendo que o pH exerce forte influência (CHERNICHARO, 2008).

### **2.5.2. Acumulação de precipitados (e.g. sulfetos metálicos)**

Os sulfetos reagem com metais, caso haja presença destes no meio (LENS e HULSHOFF POL, 2000); seja no efluente ou nos materiais de construção do reator que permanecem em contato com efluente. A formação dos sulfetos metálicos, apesar de ser positiva devido à redução da concentração de sulfeto e de potencial tóxico no meio (advindo de alguns metais), é indesejada caso não haja mecanismo de purga de precipitados no reator; uma vez que pode haver sedimentação no interior do tanque de reação, reduzindo seu volume útil. A Tabela 2.11 apresenta a solubilidade em água de alguns sulfetos metálicos.

**Tabela 2.11 – Solubilidade em água dos principais sulfetos metálicos**

<b>Kps (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Substância</b>	<b><math>\Delta_{\text{sol}} G^\circ/\text{KJ mol}^{-1}</math></b>	<b>Raio do cátion (10<sup>-12</sup> metros)</b>	<b>Solubilidade em água (mg.L<sup>-1</sup> a 25°C)</b>
7,0 x 10 <sup>-16</sup>	MnS	86,5	91	2,3 x 10 <sup>-3</sup>
4,0 x 10 <sup>-19</sup>	FeS	105,0	82	5,56 x 10 <sup>-5</sup>
3,0 x 10 <sup>-21</sup>	NiS	117,1	69	4,97 x 10 <sup>-6</sup>
1,2 x 10 <sup>-23</sup>	ZnS	130,8	83	3,38 x 10 <sup>-7</sup>
1,0 x 10 <sup>-28</sup>	CdS	159,7	103	1,44 x 10 <sup>-9</sup>
7,0 x 10 <sup>-29</sup>	PbS	160,6	86	2,0 x 10 <sup>-9</sup>
8,0 x 10 <sup>-37</sup>	CuS	205,9	72	8,55 x 10 <sup>-14</sup>
5,5 x 10 <sup>-51</sup>	Ag <sub>2</sub> S	286,7	113	2,75 x 10 <sup>-12</sup>
1,6 x 10 <sup>-54</sup>	HgS	306,9	112	2,94 x 10 <sup>-22</sup>
1,0 x 10 <sup>-70</sup>	SnS <sub>2</sub>	399,3	74	5,34 x 10 <sup>-19</sup>
1,6 x 10 <sup>-93</sup>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	529,4	89	1,08 x 10 <sup>-16</sup>
1,0 x 10 <sup>-96</sup>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	547,7	96	1,27 x 10 <sup>-14</sup>

**Fonte:** Adaptado de Russel (1994) e Bronw e Holme (2009).

Verifica-se que a solubilidade possui relação com os valores de raio atômico, energia de dissolução ou mesmo o valor de Kps. Sulfetos de bismuto (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) e de antimônio (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) possuem os menores valores de Kps. Entretanto nota-se que a estequiometria reacional dessas espécies é diferente das demais apresentadas e conseqüentemente apresentam valores de solubilidade menores do que o sulfeto de chumbo que tem estequiometria semelhante.

Entretanto verifica-se que todas as espécies apresentadas são praticamente insolúveis e estáveis, sendo que o Sulfeto de Mercúrio (II) é o composto menos solúvel, seguido pelo sulfeto de estanho (IV) e o sulfeto de antimônio. Dentre os analisados, o sulfeto de manganês é o mais solúvel, seguido pelo sulfeto de ferro e o sulfeto de níquel. Os sulfetos de bismuto, antimônio e estanho são os mais solúveis.

### 2.5.3. Corrosão nos componentes do sistema de metanização

Os processos de corrosão onde microrganismos tem participação são mundialmente conhecidos como *Microbiologically Influenced Corrosion* - MIC. No caso em específico, tais reações de oxidação/redução são promovidas pelas BRS e BOS (bactérias oxidadoras de sulfato) e ocorrem em diversas aplicações industriais como encanamentos e equipamentos (compostos de metais, ligas metálicas e concreto) em contato com o efluente ou com o biogás.

Segundo Lens e Pol (2000), enxofre e compostos sulfúricos, como sulfetos ( $S^{2-}$ ), bissulfetos ( $HS^-$ ), sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), tiosulfatos ( $S_2O_3^{2-}$ ), e ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), podem ser produzidos e aprisionados em biofilmes, que em contato com outros materiais podem causar processos de corrosão.

Ademais, durante o processo de combustão do biogás são gerados óxidos de enxofre, os quais são altamente solúveis em água e propiciam a formação de ácido sulfúrico, o que reduz a vida útil das tubulações e equipamentos dos sistemas de aproveitamento do biogás.

#### 2.5.3.1. Corrosão em componentes metálicos

Conforme já explicitado, sulfetos reagem rapidamente com metais, caso estes se façam presentes no meio. A reação ocorre com metais presentes no efluente e nos materiais de construção do reator que permanecem em contato direto com o efluente/biogás.

Altas concentrações deste gás podem atacar uma superfície metálica formando uma camada de sulfeto ferroso que reveste tais tubulações.

Outra forma de ataque do ácido é a oxidação de uma superfície metálica. Na presença de umidade o gás o ácido se dissocia conforme as reações abaixo:



Por outro lado, as BRS aderem às superfícies metálicas, formando um biofilme que, pela redução do sulfato a sulfeto a superfície é oxidada.

A concentração de sulfetos de ferro na presença de  $H_2S$  aumenta a taxa de corrosão do ferro (WIKJORD *et al.* 1980), pois a reação catódica é iniciada e, já que um fluxo elétrico é estabelecido, o aço presente (da estrutura do recipiente por exemplo) passa a agir como anodo e conseqüentemente ser corroído. Além das MICs de metais e ligas metálicas, que acontece

devido à redução de compostos de enxofre, há também as MICs de materiais como concreto, que ocorrem devido à oxidação de sulfetos. De acordo com Lens e Hulshoff Pol (2000), tubulações de esgoto e outras estruturas de concreto são frequentemente causadas pela oxidação de sulfetos formados por BRS; a oxidação de sulfetos (onde o NOX do enxofre é 2-) dá origem ao ácido sulfúrico (onde o NOX do enxofre é 6+), que é quem ataca as estruturas de concreto causando corrosão. A oxidação dos sulfetos a ácido sulfúrico, um ácido forte, é realizada pelas BOS. Mittleman e Danko (1995) *apud* Lens e Pol (2000) reportaram que o ciclo do enxofre, envolvendo redução de sulfato e oxidação de sulfeto promovidos por microrganismos causou a deterioração de aço carbono e concreto em uma represa na América do Sul.

2.5.3.2. *Desta forma, caso haja presença de oxigênio e umidade nas tubulações de biogás e sistemas de aproveitamento energético, pode haver um crescimento de bactérias sulfoxidantes, sendo que pode haver geração de ácido sulfúrico*  
*Corrosão em concreto*

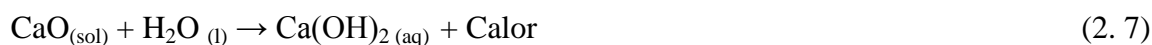
Com a adição de água ao cimento para o preparo do concreto, ocorrerá várias reações químicas com alguns óxidos presentes, principalmente aluminatos e silicatos proporcionando a formação de uma estrutura cristalina responsável pela rigidez do concreto.

Os principais componentes do concreto são:

- Silicato tricálcico –  $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ )
- Silicato dicálcico –  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ )
- Aluminato tricálcico –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ )
- Ferro aluminato tetracálcico –  $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ )

Entretanto cabe ressaltar a presença de outros óxidos tais como:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Em relação à composição química do cimento percebe-se que aproximadamente 60% é Cal virgem ( $\text{CaO}$ ), o que confere uma característica básica ao cimento. Na mistura com água poderão ocorrer as seguintes reações:

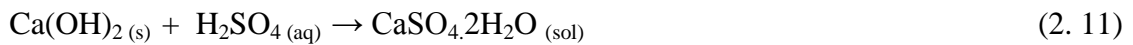


Com o aumento da alcalinidade poderão ser formados os hidróxidos dos respectivos óxidos, que por sua vez são praticamente insolúveis em água e tem grande estabilidade.



Conforme já explicitado, bactérias sulfoxidantes podem produzir ácido sulfúrico.

Uma das reações que podem ocorrer na matriz do concreto, decorrente da presença do ácido sulfúrico é a formação da gipsita.



Porém, outras substâncias hidratadas podem ser formadas com a reação do ácido sulfúrico, tais como:

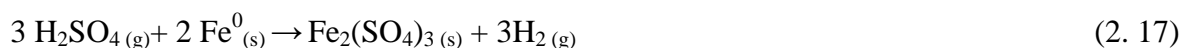
- Etringita ( $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ )
- Taumasita ( $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ )

### 2.5.3.3. Corrosão em sistemas de geração de energia e calor

As principais reações de oxidação que ocorrem através da queima do biogás em sistemas de geração de energia são:



Uma vez que o dióxido de enxofre é formado e há presença de água no meio, há uma sequência de reações apresentadas abaixo:



Verifica-se, portanto, que a presença de  $H_2S$  no biogás pode ocasionar na oxidação do ferro presente nas partes internas do gerador.

Outro evento que ocorre paralelo às reações apresentadas acima é reação do ácido sulfúrico com o óleo de motor. Um óleo mineral possui pH próximo da neutralidade. Alguns óleos inclusive possuem uma aditivização para a neutralização dos ácidos formados, denominada reserva alcalina, conferindo um caráter básico ao lubrificante.

A partir de um determinado grau de acidificação, o óleo lubrificante inicia um ataque corrosivo aos componentes do motor, além de contribuir para o aumento da acidez do óleo lubrificante e conseqüentemente a redução da viscosidade.

Desta forma, a presença de  $H_2S$ , além de proporcionar a oxidação de compostos metálicos do motor, acarreta na necessidade de troca prematura de peças e a perda da lubricidade do óleo. Geralmente, dois testes são utilizados para controlar a acidez e queda da alcalinidade de um óleo lubrificante: TAN (Número de Acidez Total) e TBN (Número de Basicidade Total).

## **2.6. Vantagens da presença de sulfeto em reatores de tratamento de efluentes**

Por outro lado, a presença de sulfeto no efluente ou na fase gasosa pode acarretar em algumas vantagens (LENS e HULSHOFF POL, 2000, LENS *et al.*, 2000)

O processo de formação de sulfeto em reatores de tratamento de efluentes, a redução de sulfato, consome prótons ( $H^+$ ) em soluções ácidas, portanto transformando um ácido forte (ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ ) em um ácido fraco (Sulfeto de Hidrogênio  $H_2S$ ) (LENS e HULSHOFF POL, 2000), alcalinizando o meio.

Além disso, o sulfeto formado reage com metais calcofílicos (de baixa solubilidade) formando e precipitando sulfetos metálicos de metais como Cobre, Cadmio e Zinco e conseqüentemente reduzindo suas concentrações no meio. Estas duas situações contribuem positivamente para garantir a sobrevivência e atividade de bactérias degradadoras de matéria orgânica, como as BRS, que podem ser inibidas a baixos valores de pH e altas concentrações de metais pesados (LENS *et al.*, 2000). É importante ressaltar que a precipitação de metais pode ainda ser utilizada para recuperar metais de valor comercial, caso o efluente possua alta concentração de metais dissolvidos, como é o caso dos DAM (Drenagem ácida de minas) (LENS *et al.*, 2000). Como um exemplo em grande escala, cita-se a mina de Cobre de Kennecott, Utah, onde recuperação de Cobre é realizada com sulfeto.

Além da recuperação de metais com fins lucrativos, ressalta-se que a concentração de metais pesados em efluentes despejados em corpos d'água pode causar sérios problemas de saúde ao ser humano já que água contaminada poderá ser utilizada em plantações de alimentos e até mesmo em fontes de abastecimento de água para consumo; portanto, a razão primária da precipitação de metais com sulfeto é reduzir suas concentrações no efluente despejado em corpos d'água. Em uma planta piloto na Colúmbia Britânica, Canadá, tratamento de AMD da mina de Cobre Britannia com 2 reatores utilizando BRS resultou em eficiência de remoção de Cobre, Zinco e Cadmio em respectivamente 99,9%, 97,8 - 99,9% e 90 - 99% (LENS e HULSHOFF POL 2000).

Por fim, a presença de sulfeto em reatores permite ainda a recuperação de enxofre coloidal, que também possui valor comercial, através da utilização de reatores de filme fixo, como praticado em Budelco, Holanda (BARNES *et al.* 1994; VEGT *et al.* 1997; BOONSTRA *et al.* 1999 *apud* LENS e HULSHOFF POL, 2000). Resumindo, as vantagens da presença de sulfeto em processos de tratamento de efluentes:

- Criação de condições favoráveis às populações de BRS (aumentam o pH e reduzem concentração de metais);
- Alta eficiência de remoção de metais dissolvidos no efluente;
- Possibilidade de recuperação de metais;
- Possibilidade de recuperação de enxofre coloidal;
- Precipitação de sulfetos metálicos (como FeS) forma bons precursores para granulação (LETTINGA, 1995).

Apesar destas vantagens, é evidente que, quando a finalidade é a utilização energética do biogás, fica evidente a importância do desenvolvimento de tecnologias e estudo de sistemas de remoção deste composto, processo denominado dessulfuração, detalhado no próximo item.

## **2.7. Processos de dessulfuração do biogás**

Diversas alternativas vêm sendo estudadas e utilizadas visando à redução da concentração de enxofre no afluente mediante a inibição de sua produção no próprio processo anaeróbio (biodigestor) ou a posterior eliminação do sulfeto de hidrogênio no biogás, processo denominado dessulfuração (McKINSEY, 2003).

A eliminação durante o processo de digestão anaeróbia pode ocorrer, principalmente, pela adição de biocidas específicos que reduzam a atividade dos microrganismos pelo aumento do pH, de forma que os sulfetos permaneçam na fase líquida do processo, promovendo uma maior concentração da forma dissociada e deslocando o equilíbrio líquido-vapor à fase líquida (DEVAI e DELAUNE, 2002; SPEECE, 2008, VILLALOBOS, 2011). Porém, devido aos altos custos envolvidos para a aquisição dos compostos químicos, essas abordagens não têm sido efetivamente aplicadas em escala industrial (McKINSEY, 2003).

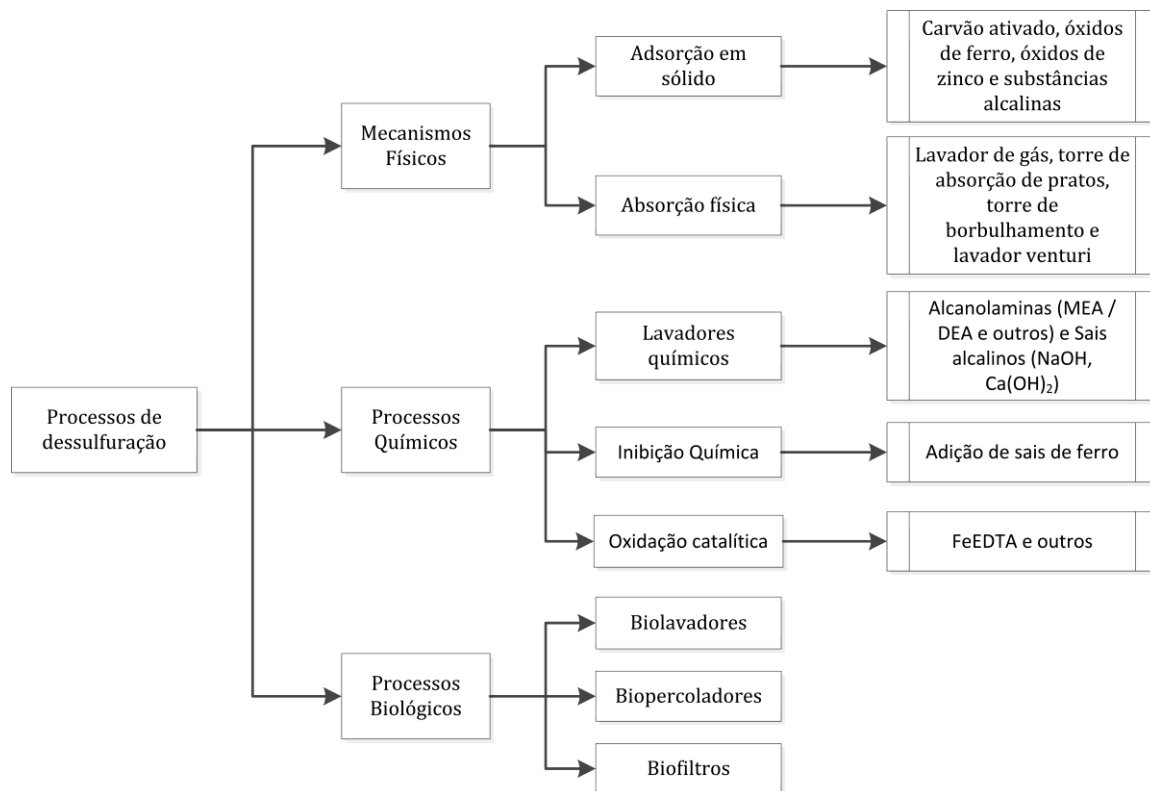
No caso da dessulfuração do biogás, uma análise do estado-da-arte em nível mundial indica a utilização de diferentes processos unitários para tal finalidade, que se distribuem em duas categorias principais: processos físicos, químicos ou biológicos (KOHL e NIELSEN, 1997; WELLINGER, 2000; SCHIEDER *et al.*, 2003; SODERMAN, 2003; HORIKAWA *et al.*, 2004; CYTRYN *et al.*, 2005; TRUONG, 2005; KAPDI *et al.*, 2007; ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009; RAMÍREZ-SÁENZ *et al.*, 2009).

Diversos agentes físicos e químicos são empregados para controle dos odores e dos problemas de corrosão associados à presença do sulfeto de hidrogênio no biogás, porém, é certo que a inibição completa da formação deste composto ocorre somente em condições totalmente aeróbias.

Os processos que objetivam o condicionamento de gases contendo sulfeto de hidrogênio foram originalmente concebidos para a remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> do gás natural (ZICARI, 2003; KOHL e NIELSEN, 1997; AMATUZI, 1996). Atualmente, há diversos processos comerciais apresentados na literatura para remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> (KOHL e NIELSEN, 1997), sendo que alguns se destacam no que diz respeito a uma maior eficiência na remoção de H<sub>2</sub>S e a um menor impacto ambiental (HORIKAWA, 2001).

Os distintos processos biológicos, físicos e químicos atualmente empregados para dessulfuração do biogás serão analisados a seguir, com o objetivo de oferecer um referencial teórico relacionado ao estado da arte no tema de estudo. A relação das principais rotas tecnológicas empregadas em processos de dessulfuração é apresentada na Figura 2.7.





**Figura 2.7 – Rotas tecnológicas para dessulfuração do biogás**

Ressalta-se que para obtenção das concentrações desejadas de  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás, é usual a combinação de diferentes processos de dessulfuração, combinando as rotas de tratamento biológicas e físico-químicas, por exemplo. O processo a ser empregado para dessulfuração do biogás deve ser definido a partir da concentração de sulfeto de hidrogênio, da vazão mássica de enxofre, das possibilidades posteriores de disposição dos resíduos gerados, do custo associado e da exigência de tratamento necessária.

Quanto menor o valor da constante de Henry a uma dada pressão, menor será a solubilidade do gás no líquido. A Tabela 2.12 apresenta os valores para a constante de Henry para o  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ , em função da temperatura.

**Tabela 2.12** – Valores para a constante de Henry para o CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em função da temperatura

T (°C)	CH <sub>4</sub>			H <sub>2</sub> S			CO <sub>2</sub>		
	K <sub>H</sub> (mg/L.atm)	K <sub>H</sub> (atm/fração molar)	K <sub>H</sub> C <sub>gás</sub> / C <sub>aq</sub>	K <sub>H</sub> (mg/L.atm)	K <sub>H</sub> (atm/fração molar)	K <sub>H</sub> C <sub>gás</sub> / C <sub>aq</sub>	K <sub>H</sub> (mg/L.atm)	K <sub>H</sub> (atm/fração molar)	K <sub>H</sub> C <sub>gás</sub> / C <sub>aq</sub>
0	41,1	21.636	17,38	6619,7	285	0,23	3371,7	725	0,58
5	35,5	25.020	19,73	5737,2	329	0,26	2794,6	875	0,69
10	31,2	28.528	22,10	5012,0	377	0,29	2347,3	1.041	0,81
15	27,7	32.105	24,44	4411,6	428	0,33	1996,4	1.224	0,93
20	24,9	35.695	26,71	3911,0	483	0,36	1718,0	1.423	1,06
25	22,7	39.243	28,87	3490,8	541	0,40	1494,9	1.635	1,20
30	20,8	42.694	30,89	3135,9	602	0,44	1314,4	1.860	1,35
35	19,3	45.999	32,74	2834,4	666	0,47	1167,0	2.095	1,49
40	18,1	49.114	34,40	2577,0	733	0,51	1045,8	2.337	1,64
45	17,1	52.002	35,85	2355,9	802	0,55	945,3	2.586	1,78
50	16,3	54.632	37,08	2165,3	872	0,59	861,6	2.837	1,93
55	15,6	56.980	38,09	2000,2	944	0,63	791,4	3.089	2,06
60	15,1	59.029	38,87	1856,6	1.017	0,67	732,3	3.338	2,20
65	14,6	60.770	39,42	1731,3	1.091	0,71	682,3	3.583	2,32
70	14,3	62.199	39,76	1621,6	1.165	0,74	639,9	3.820	2,44
75	14,0	63.317	39,89	1525,2	1.238	0,78	603,9	4.048	2,55
80	13,9	64.132	39,83	1440,4	1.311	0,81	573,3	4.264	2,65

Fonte: Elaborado a partir de Coker (2006).

Verifica-se que a solubilidade em água dos compostos analisados reduz com o aumento da temperatura. Isto se deve ao fato da dissolução de gases em líquidos ser, geralmente, exotérmica (PÖPEL, 1979 *apud* SOUZA, 2010). Nota-se, ainda, que o CH<sub>4</sub> é o menos solúvel em água em comparação com o H<sub>2</sub>S e o CO<sub>2</sub>, permitindo a separação destes compostos por diferença de solubilidade.

Ressalta-se que a lei de Henry não indica, apenas, a cinética de transferência de um gás para o meio líquido, porém pode ser empregada para inferir sobre o estado de equilíbrio de um sistema líquido-gás. Ademais, os valores de constante de Henry apresentados são válidos para água pura, portanto, alterações na solubilidade em misturas líquidas devem ser consideradas (SOUZA, 2010).

A solubilidade de gases também é influenciada pelo pH do meio, visto que este parâmetro altera o equilíbrio entre espécies dissociadas e espécies não dissociadas e somente as espécies não dissociadas estabelecem trocas entre a fase aquosa e gasosa (SOUZA, 2010). Staudinger e Roberts (1996) *apud* Souza (2010), afirmam que a presença de compostos químicos orgânicos, surfactantes, matéria orgânica e sólidos em suspensão no líquido pode aumentar a solubilidade dos gases, dependendo da natureza do gás.

A partir das leis e considerações supracitadas e aproximando o comportamento do biogás ao comportamento dos gases ideais, conclui-se que a solubilidade do gás se eleva, para um volume constante, com o decréscimo da temperatura e/ou com o aumento da pressão. Para desprendimento de gases de um meio líquido, emprega-se operações inversas, ou seja, aumento da temperatura e despressurização do sistema. A seguir serão apresentadas as principais tecnologias de dessulfuração do biogás atualmente empregadas, as quais se fundamentam, em sua maioria, nas leis dos gases descritas.

### ***2.7.1. Mecanismos físico-químicos***

#### ***2.7.1.1. Adsorção em sólido***

A adsorção é uma operação unitária frequentemente empregada para a remoção do sulfeto de hidrogênio. O princípio de funcionamento destes processos consiste na concentração do H<sub>2</sub>S (adsorbato) na superfície de um sólido (adsorvente), por meio de forças existentes entre o H<sub>2</sub>S e a superfície do sólido.

A eficiência do processo de adsorção é intimamente relacionada à área superficial específica do adsorvente. Segundo Kohl e Nielsen (1997), as impurezas do fluxo gasoso são

seletivamente concentradas na superfície interna do adsorvente, enquanto o gás purificado passa pelo leito. Além da área superficial, a natureza da superfície e das moléculas envolvidas; e a pressão e temperatura do fluxo gasoso são aspectos que influenciam na eficiência do processo (NEVERS, 1985), visto que modificam a intensidade das forças responsáveis por concentrar as impurezas na superfície do adsorvente.

O processo de adsorção é governado pelas leis de equilíbrio entre a concentração na fase gasosa e na fase sólida e é constituído das seguintes etapas:

- Transferência do fluido em direção à camada limite gasosa e o material poroso;
- Difusão da molécula, através da camada limite; e
- Difusão da molécula no interior dos poros do material adsorvente.

Uma importante limitação do processo de dessulfuração por adsorção física é a saturação do adsorvente, exigindo sua troca ou regeneração. Caso a regeneração do adsorvente seja economicamente viável, pode-se dessorver os compostos adsorvidos por aumento da temperatura; por despressurização do sistema; ou sujeitando o leito à passagem de um gás para diminuir a pressão parcial do gás adsorvido.

As peneiras moleculares são muito eficientes para remoção de sulfeto de hidrogênio, possibilitando a obtenção de fluxos gasosos com baixas concentrações deste composto. Tendo em vista que o  $H_2S$  é adsorvido mais fortemente pelas peneiras moleculares quando comparado ao  $CO_2$ , o emprego destes adsorventes possibilita remover seletivamente o sulfeto de hidrogênio em fluxos gasosos em que estas duas impurezas se fazem presentes.

Na sequência, será discutido o principal adsorvente usualmente empregado para dessulfuração de biogás.

#### 2.7.1.1.1. Carvão Ativado

Utilizado frequentemente para remover compostos orgânicos voláteis de correntes de gases industriais, os carvões ativados são empregados para remoção de pequenas quantidades de gás sulfídrico (MAIA, 2009). Para aumentar a seletividade deste adsorvente ao sulfeto de hidrogênio, é usual impregnar o leito com soluções alcalinas ou óxidos, tais como hidróxido de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de potássio (KOH), iodeto de potássio e óxidos metálicos.

Esta técnica possui diversas tecnologias em escala comercial, sendo mais aplicada em plantas de médio e grande escala. A regeneração é realizada geralmente por aumento da temperatura do leito. O emprego deste adsorvente para condicionamento de biogás com altos teores de sulfeto de hidrogênio e/ou grandes volumes de gás é limitado devido ao grande consumo de insumos, o que torna o processo oneroso (ZICARI, 2003).

#### 2.7.1.2. Processo físico-químico seco

Similar ao processo de adsorção, o processo físico-químico seco é realizado através da passagem do biogás em um filtro, mas neste caso ocorre uma reação química entre o composto que se deseja remover com o meio filtrante. Muito utilizado em sistemas de pequena escala ou como filtros de polimento. A seguir são resumidos alguns materiais utilizados neste processo.

##### 2.7.1.2.1. Óxidos de ferro

A remoção de sulfeto de hidrogênio utilizando óxidos de ferro ocorre pela formação de sulfeto de ferro insolúvel. A formação de enxofre coloidal por meio da inserção de ar atmosférico na coluna de dessulfuração prolonga o tempo de vida do material e a regeneração deste, porém o leito pode ser obstruído pelo enxofre gerado, devendo ser substituído periodicamente.

Nesta técnica de dessulfuração, geralmente são impregnados pequenos pedaços de madeira com o óxido de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e insere-se estes pedaços na coluna de dessulfuração, onde entram em contato com o sulfeto de hidrogênio. As equações a seguir demonstram a sequência de reação envolvendo o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (óxido de ferro III) e o  $\text{H}_2\text{S}$ .



É bastante comum no Brasil a utilização de “palha de aço” e a limalha de ferro, submetidas ao processo de oxidação.

Para evitar a parada do sistema, geralmente associa-se mais de uma coluna de dessulfuração em paralelo. Por ser uma das técnicas mais antigas para remoção do sulfeto de hidrogênio, o processo de dessulfuração utilizando óxidos de ferro possui diversas tecnologias comercialmente disponíveis, sendo muito empregada em plantas de pequena e média escala.

#### 2.7.1.2.2. Óxido de zinco

De funcionamento semelhante ao emprego de óxidos de ferro, a utilização de óxidos de zinco exige altas temperaturas, da ordem de 200 a 400°C. O contato entre o fluxo gasoso e o sólido ocorre, geralmente, em um leito fluidizado, no qual o H<sub>2</sub>S reage com o óxido, formando um composto insolúvel (KOHL e NIELSEN, 1997), conforme apresentado na reação química irreversível a seguir. Ressalta-se que esta técnica de dessulfuração do biogás não é muito utilizada em plantas em escala comercial.



#### 2.7.1.3. Absorção física

Esta operação unitária, cujo princípio baseia-se na transferência de componentes do fluxo gasoso para um absorvente líquido devido à diferença de solubilidade e concentração nas fases, possui grande importância no controle de emissões de poluentes gasosos. Segundo Nevers (1985), a maioria dos poluentes comumente encontrados em fluxos gasosos tem solubilidade limitada em água, exigindo, portanto, grande quantidade deste absorvente para lavagem do gás para que se atinja uma boa eficiência de remoção.

Nos processos físicos, diferentemente dos processos químicos, não há reações químicas, ocorrendo, apenas, dissolução de compostos em um absorvente não volátil, o qual encontra-se insaturado pelo contaminante no início do processo.

Particularmente para o caso de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> pode-se empregar, por exemplo, a água como absorvente. Destaca-se que a solubilidade do sulfeto de hidrogênio na água é aproximadamente três vezes superior que a do dióxido de carbono. Apesar da aplicação de água como absorvente para remoção de H<sub>2</sub>S não ser uma alternativa importante comercialmente, esta pode ser econômica em casos especiais e tem sido demonstrado como uma técnica viável para plantas de grande escala (KOHL e NIELSEN, 1997).

Cabe destacar que o processo é otimizado quando se aumenta a pressão do sistema (5 a 10 bar), visto que a solubilização de gases é diretamente proporcional ao aumento da pressão do sistema. Tem-se, ainda, que o sulfeto de hidrogênio somente é transferido do fluxo gasoso para a fase líquida, a qual deve ser tratada.

Dentre os equipamentos utilizados para realizar a transferência de componentes gasosos para o meio líquido, por meio de absorção física, destacam-se as torres de recheio, torres de prato

(ou bandejas), torres spray, lavadores de Venturi (CORBITT, 1990) e torres e tanques com agitação. Um sistema de absorção física eficiente deve maximizar o contato entre o gás e um solvente líquido para difusão interfacial dos compostos contaminantes para a fase líquida.

Apresenta-se a seguir uma breve descrição dos principais equipamentos para absorção física de compostos gasosos.

## **2.7.2. Processos químicos**

### **2.7.2.1. Lavadores químicos**

Em processos baseados em absorção química, o gás absorvido e o solvente líquido sofrem reações químicas, diferindo, portanto, dos processos físicos, nos quais o gás é simplesmente solubilizado no solvente.

Geralmente, estes processos aumentam a transferência de massa da fase gasosa para a líquida, aumentando a eficiência de remoção do sulfeto de hidrogênio. A variação do pH, por exemplo, influi na solubilidade aparente do produto a transferir.

O processo de transferência de massa denominado de lavagem ácido-base fundamenta-se na ocorrência de reações químicas de dissociação em formas iônicas solúveis, as quais são responsáveis por incrementar a solubilidade do produto alvo.

Nas lavagens oxidantes, o reagente fixa o sulfeto no meio na forma de enxofre, regenerando continuamente a solução de lavagem e aumentando a taxa de transferência, podendo, em alguns casos, utilizar as duas reações simultâneas.

Dentre os principais solventes utilizados em processos de dessulfuração de biogás em lavadores químicos soluções de aminas, amônias, soluções alcalinas e soluções oxidantes. Geralmente, as reações de oxidação são irreversíveis do ponto de vista químico. A reação a seguir exemplifica, de maneira genérica, o processo em que o componente B do biogás reage irreversivelmente com o reagente R presente no solvente não volátil, produzindo o composto não volátil C.



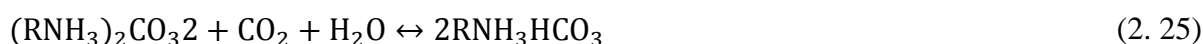
Como a reação é irreversível, enquanto houver reagente, qualquer quantidade do componente B do biogás que for solubilizado reagirá imediatamente para formar o produto RB.

### 2.7.2.1.1. Soluções de alcanolaminas

As soluções de alcanolaminas são frequentemente utilizadas para remover sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono de fluxos gasosos, sendo as mais empregadas as soluções de monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA). Além destas, utilizam-se, alternativamente, a diglicolamina (DOA), diisopropanolamina (DIPA) e metildietanolamina (MDEA). Dentre as aminas frequentemente utilizadas, a MEA é a mais empregada devido ao baixo custo, alta reatividade e estabilidade (BALL e VELDMAN, 1991).

Devido ao fato das soluções alcanolaminas serem básicas e o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio possuírem caráter ácido, a remoção destes componentes do biogás ocorre por meio de reações ácido-base (BALL e VELDMAN, 1991).

Apresentam-se, a seguir, as principais reações que ocorrem quando soluções de amina primária, tal como a MEA, são empregadas para remover o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio (KOHL e NIELSEN, 1997).



Conforme pode ser verificado, o dióxido de carbono reage diretamente com a amina, competindo com sulfeto de hidrogênio. Ao reagirem, a amina e o  $\text{H}_2\text{S}$  formam sulfeto e hidrosulfeto de amina. Reações semelhantes ocorrem entre o sulfeto de hidrogênio e as aminas secundárias e terciárias, tais como DEA, DIPA e MDEA.

O emprego de soluções de amina para remoção de sulfeto de hidrogênio deve ser realizado de maneira criteriosa, visto que soluções de amina já utilizadas possuem propriedades corrosivas e outros contaminantes podem comprometer a eficiência do sistema (BALL e VELDMAN, 1991).



#### 2.7.2.1.2. Solução de NaOH

A remoção de sulfeto de hidrogênio utilizando hidróxido de sódio fundamenta-se na ocorrência de reações ácido-base reversíveis entre a solução alcalina e o H<sub>2</sub>S. Assim como no caso de soluções de alcanolaminas, o dióxido de carbono presente no biogás compete com o sulfeto de hidrogênio para reagir com o hidróxido de sódio, elevando o consumo de reagente. Esta solução geralmente não é empregada devido justamente à competição do CO<sub>2</sub> com o H<sub>2</sub>S (HORIKAWA, 2001) e pela regeneração demandar alto consumo energético. As seguintes reações ocorrem durante a remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.



#### 2.7.2.1.3. Soluções de hidróxido de cálcio

De maneira semelhante à técnica de remoção de gás sulfídrico por meio de soluções de NaOH, apresenta-se a seguir a reação responsável por remover sulfeto de hidrogênio do biogás empregando soluções de hidróxido de cálcio.



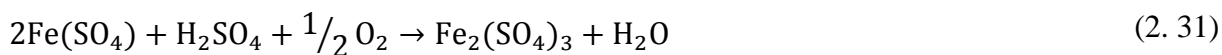
Por se tratar de uma reação praticamente irreversível do ponto de vista prático, dado seu alto consumo energético, o produto CaS não apresentar grande atrativo comercial e este ser corrosivo, esta técnica não é muito utilizada comercialmente (HORIKAWA, 2001).

#### 2.7.2.1.4. Soluções de sulfato férrico

Nesta técnica, o sulfeto de hidrogênio é oxidado a enxofre coloidal e o Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> é reduzido a Fe(SO<sub>4</sub>), conforme reação apresentada a seguir.



O enxofre coloidal é, então, separado da fase líquida por filtração ou em decantadores. Os produtos Fe(SO<sub>4</sub>) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> podem ser oxidados por uma bactéria ferrooxidante (*Thiobacillus ferroxidans*) em uma etapa posterior, regenerando o reagente Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, conforme reações a seguir (HORIKAWA, 2001).



Segundo Assai *et al.* (1990), esta técnica, se operada em sistema fechado, apresenta vantagens em comparação com outros processos de dessulfuração em que se obtém enxofre coloidal, os quais apresentam as seguintes desvantagens:

- Desativação ou perda do absorvente ou catalisador devido ao “envenenamento” ou reações laterais;
- Seletividade não favorável;
- Corrosividade;
- Toxidade;
- Necessidade de altas pressões e temperaturas de operação.

#### 2.7.2.1.5. Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio, produto químico geralmente comercializado em soluções aquosas com concentrações de 35% ou 50% em volume, reage com o sulfeto de hidrogênio produzindo enxofre coloidal, conforme reação a seguir.



Esta técnica é capaz de eliminar, por meio de reações irreversíveis, o  $\text{H}_2\text{S}$  e, conseqüentemente, odores relativos, gerando enxofre coloidal, água e oxigênio, sem a produção de outros sólidos.

Dentre as principais vantagens do emprego desta técnica, destaca-se o baixo custo de operação, se operado corretamente; o pequeno volume de reagente demandado e a geração de produtos não corrosivos (HORIKAWA, 2001).

#### 2.7.2.1.6. Inibição química

Para inibir a formação de sulfeto de hidrogênio durante o processo de digestão anaeróbia, pode-se empregar soluções aquosas de sais de ferro, as quais proporcionam a precipitação do

sulfeto de ferro II (FeS) ou enxofre coloidal (S). As reações a seguir apresentam as reações envolvendo o sulfeto de hidrogênio e o cloreto ferroso e cloreto férrico.



Adicionando-se sais de ferro (FeCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>) ao substrato que será tratado, promove-se a precipitação do enxofre no interior do digestor.

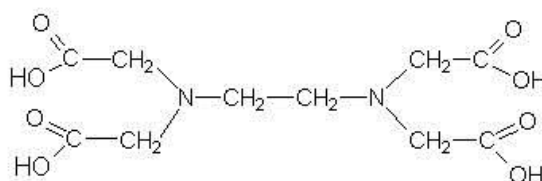
Dentre as vantagens desta técnica, destacam-se a simplicidade operacional e o controle do odor. Cabe destacar que a reação de precipitação do enxofre é dependente do pH, sendo menos eficiente e reversível em condições ácidas, portanto, é necessário controlar este parâmetro operacional (HORIKAWA, 2001).

Considerando as desvantagens do processo, destacam-se o aumento na carga de sólidos, produção de um composto corrosivo em decorrência da formação de HCl e o alto custo para aquisição, estocagem e dosagem dos reagentes. Outra importante limitação desta técnica de remoção de enxofre é não seletividade dos reagentes ao enxofre, possibilitando a ocorrência de diversas reações paralelas, o que aumenta substancialmente o consumo de sais de ferro (DEVAI e DELAUNE, 2002; SPEECE, 2008).

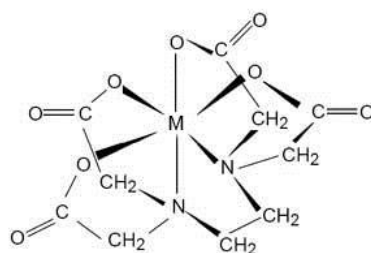
#### 2.7.2.1.7. Oxidação catalítica (metal quelato)

Para dessulfuração do biogás, a oxidação catalítica é, geralmente, realizada por meio do emprego de quelatos férricos. Os quelatos são ligantes capazes de doar pares de elétrons (base de Lewis) para um cátion metálico. Quando os quelatos associam-se a um cátion metálico, forma-se uma ligação metal-ligante (M-L). Quando os ligantes doam um par de elétrons, estes são denominados monodentados. Os ligantes capazes de doar dois ou mais pares de elétrons são ditos polidentados ou quelatos.

Um mesmo ligante pode doar diferentes quantidades de pares de elétrons. Dentre estes tipo de ligantes, destaca-se o ácido etilenodiaminotetracético (H<sub>4</sub>EDTA), o qual é um ligante hexadentado que pode atuar como pentadentado ou tetradentado em suas formas aniônicas, a saber: H<sub>2</sub>EDTA<sup>-2</sup>, HEDTA<sup>-3</sup> e EDTA<sup>-4</sup> (HORIKAWA, 2001). A Figura 2.8 e Figura 2.9 apresentam, respectivamente, a molécula de H<sub>4</sub>EDTA e uma molécula de EDTA complexada com um metal (M-EDTA).



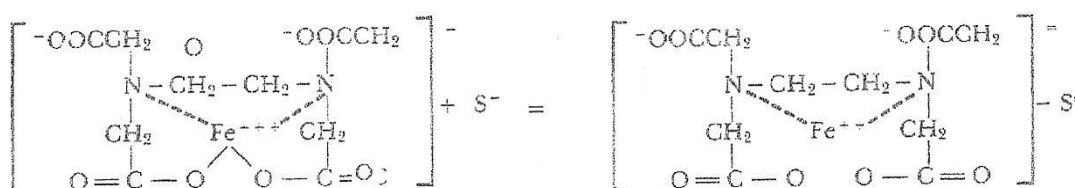
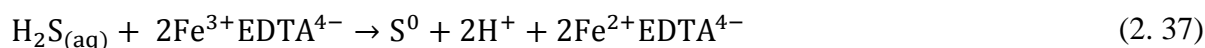
**Figura 2.8** – Representação da molécula de H<sub>4</sub>EDTA.  
**Fonte:** Adaptado de Horikawa (2001).



**Figura 2.9** – Representação da molécula de EDTA complexada com um metal M.  
**Fonte:** Adaptado de Horikawa (2001).

O emprego de soluções de quelatos de ferro está se tornando uma prática comum para reduzir as concentrações de H<sub>2</sub>S (ZICARI, 2003). Esta operação foi originalmente desenvolvida para remoção de ácido sulfídrico de fluxos gasosos, sendo empregado o processo LO-CAT<sup>®</sup>, o qual é empregado há mais de 30 anos na indústria de óleo e gás.

Na dessulfuração do biogás, o gás sulfídrico é, primeiramente, solubilizado na fase líquida. Em seguida, o sulfeto de hidrogênio aquoso reage com o quelato de ferro, sendo oxidado a enxofre coloidal. Nesta etapa, o ferro é reduzido. As reações envolvidas na dessulfuração do biogás são apresentadas nas reações a seguir e ilustrado na Figura 2.10.



**Figura 2.10** – Reação entre o quelante de ferro e o enxofre.  
**Fonte:** Horikawa (2001).

A regeneração do quelato ferroso ( $\text{Fe}^{2+}\text{EDTA}^{4-}$ ) a quelato férrico ( $\text{Fe}^{3+}\text{EDTA}^{4-}$ ) é realizada por oxidação da solução com oxigênio, conforme apresentado nas reações a seguir.



As condições operacionais para processos que operam com soluções de quelato férrico são apresentadas na Tabela 2.13.

**Tabela 2.13** - Condições operacionais típicas para processos que utilizam quelato de ferro.

Parâmetro	Condição Operacional
Temperatura	20 – 60 °C
pH	6 – 9
Pressão	< 100 bar
Quelantes mais importantes	EDTA, HEDTA
Concentração de ferro quelato	0,56 a 56 g.L <sup>-1</sup>
Razão Quelante/Ferro	1,1 – 1,6

**Fonte:** Adaptado de Wubs e Beenackers (1994).

Segundo Horikawa (2001), dentre as principais vantagens do emprego do quelato de ferro para dessulfuração do biogás, destacam-se:

- Elevada eficiência de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , atingindo cerca de 99,9% de remoção;
- Grande seletividade na remoção do  $\text{H}_2\text{S}$ , evitando gasto desnecessário de reagentes;
- Condições ambientes favoráveis ao processo;
- Facilidade para regeneração da solução catalítica Fe-EDTA; e
- Produção de enxofre coloidal, produto estável, de fácil comercialização e disposição final.

### 2.7.3. *Processos biológicos*

Em todos os tipos de processos biológicos empregados para dessulfuração do biogás, primeiramente, o sulfeto de hidrogênio deve ser transferido da fase gasosa para um meio líquido ou biofilme, nos quais se encontram os microrganismos responsáveis por degradar o  $\text{H}_2\text{S}$ . Esta degradação biológica ocorre por meio de oxidações bioquímicas envolvendo

compostos orgânicos e inorgânicos, as quais resultam em biomassa microbiana,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sais e outros elementos. Para ocorrência das reações bioquímicas responsáveis pela dessulfuração do biogás, as seguintes condições devem ser observadas:

- Contaminantes apresentarem potencial de biodegradabilidade;
- Haver concentrações adequadas de microrganismos no biorreator;
- Suprimento adequado de oxigênio e nutrientes para os microrganismos;
- Umidade, temperatura, pH e pressão adequadas;
- Gestão contínua do processo.

As principais vantagens de utilizar microrganismos fototróficos, heterotróficos e autotróficos para dessulfuração do biogás em relação aos processos físicos e químicos se deve à baixa demanda de insumos (nutrientes e oxigênio) e à possibilidade de produção e consequentemente, de recuperação de enxofre coloidal e/ou sulfato, conforme balanço estequiométrico em função da concentração de oxigênio no meio (BUISMAN *et al.*, 1990; BUISMAN e LETINGA, 1990; ELIAS *et al.*, 2002; JIN *et al.*, 2005; SYED *et al.*, 2006).

De acordo com Syed *et al.*(2006), pesquisas estão sendo desenvolvidas em microrganismos (*Thiobacillus*, *Thermothrix*, *Thiothrix* e *Beggiato*) para otimizar o processo de oxidação inorgânica (enxofre coloidal, sulfeto de hidrogênio, tiosulfato) ou orgânica (metanetiol, dimetilsulfeto e dimetildisulfeto) de compostos sulfurosos. Os microrganismos utilizados no processo de dessulfuração biológica são quimiotróficos, utilizam carbono inorgânico ( $\text{CO}_2$ ) como fonte de carbono e compostos inorgânicos ( $\text{H}_2\text{S}$ ) como fonte de energia química. Quando há fonte de carbono orgânicos (glicose, aminoácidos, entre outros), alguns destes microrganismos podem crescer heterotroficamente utilizando estas fontes como fonte de energia (SYED *et al.*, 2006).

A Tabela 2.14 resume as características de alguns microrganismos frequentemente empregados para degradação de compostos sulfurosos.

**Tabela 2.14** – Características de alguns microrganismos responsáveis pela degradação do sulfeto de hidrogênio.

Característica	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	<i>Thiobacillus novellus</i>	<i>Thiobacillus thioparus</i>	<i>Thiobacillus denitrificans</i>	<i>Thermothrix azorensis</i>	<i>Thiostrix nivea</i>
pH de crescimento	-	0,5 – 6,0	5,7 – 9,0	5 – 9	-	6,0 – 8,5	6,0 – 8,5
pH ótimo	1,3 – 4,5	2,0 – 3,5	7,0	7,5	6,8 – 7,4	7,0 – 7,5	-
Temperatura de crescimento (°C)	10 – 37	10 – 37	10 – 37	-	-	63 – 86 (termofílica)	-
Temperatura ótima (°C)	30 – 35	28 – 30	30	28	28 - 32	76 – 78	15 - 30
Forma e tamanho	Bacilo 0,5–1 µm	Bacilo 0,5 x 1,1–2 µm	Bacilo 0,4–0,8 x 0,8 – 2 µm	Bacilo 0,9–1,8 µm	Bacilo 0,5 x 1–3 µm	Bacilo 0,3–0,8 x 2–5 µm	Bacilo 0,7–2,6 x 0,7–5 µm
Nível trófico	Quimiautotrófica obrigatória	Quimiautotrófica obrigatória	Quimiautotrófica facultativa	Quimiautotrófica obrigatória	Quimiautotrófica obrigatória	Quimiautotrófica obrigatória	Quimiautotrófica facultativa
Fontes de energia	Íons ferrosos e compostos sulfurosos reduzidos	Sulfeto de hidrogênio, plitionatos, enxofre coloidal	Sulfeto de Hidrogênio, metil mercaptanas, dimetil sulfeto, dimetil disulfeto	Tiosulfato, sulfeto	Tiosulfato, tetrionato, tiocianato, sulfeto, enxofre coloidal	Tiosulfato, tetrionato, sulfeto de hidrogênio, enxofre coloidal	Enxofre inorgânico, compostos orgânicos simples, açúcar
Necessidade de oxigênio	Facultativo Anaeróbio*	Aeróbio estrito	Aeróbio estrito	Aeróbio estrito	Facultativo Anaeróbio**	Aeróbio estrito	Aeróbio estrito e microaerofílico
Deposito de enxofre	-	-	-	Extracelular	-	Intracelular	Intracelular

\*Sob condições anaeróbias o *Thiobacillus ferrooxidans* pode crescer no enxofre coloidal utilizando o ferro iônico como um aceptor.

\*\*Cresce como um anaeróbio quimiautotrófico utilizando nitrato, nitrito ou óxidos nitroso.

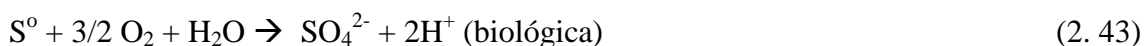
**Fonte:** Adaptado de Deublein e Steinhauser (2008).

A eficiência de remoção do processo de dessulfuração biológico depende da concentração de sulfeto de hidrogênio presente no biogás, bem como a vazão volumétrica deste, os quais, por suas vezes, são dependentes do substrato a ser metanizado e o regime de operação do reator de digestão. Para dimensionamento de um sistema de dessulfuração biológico, é necessário definir as concentrações máximas e médias de H<sub>2</sub>S, a vazão mássica e a temperatura do biogás.

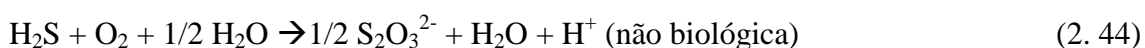
Após absorção, a biodegradação do H<sub>2</sub>S ocorre de acordo com as seguintes reações (Kuenen, 1975):



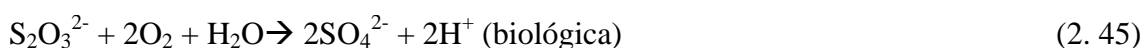
Dependendo do potencial redox, se houver limitação de sulfato e presença de S, pode ocorrer também a seguinte reação:



Por outro lado, pode ocorrer uma oxidação química do sulfeto a tiossulfato, conforme equação a seguir:



Por outro lado, o tiossulfato pode ser oxidado biologicamente a sulfato, conforme equação a seguir:



Além disso, já foi reportado a formação e oxidação abiótica de polisulfetos em meios alcalinos (van den BOSCH *et al*, 2007 e González-Sánchez, 2008).

Ressalta-se que a injeção de oxigênio no sistema deve ser criteriosa, de modo a evitar a formação de uma mistura explosiva, exigindo monitoramento contínuo da quantidade de



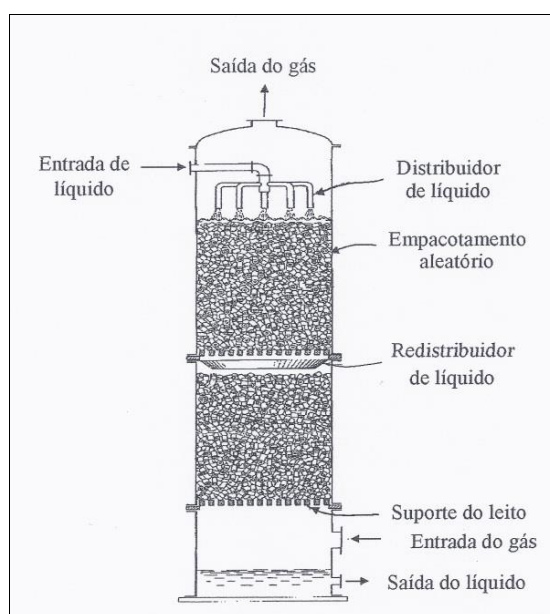
oxigênio introduzido. Destaca-se que as bactérias utilizam, como fonte de carbono, o  $\text{CO}_2$ , o qual é presente no biogás, dispensando o fornecimento adicional de carbono. Por outro lado, elas podem utilizar carbono orgânico.

Apresenta-se, a seguir, uma breve descrição de alguns sistemas biológicos empregados para dessulfuração do biogás.

### 2.7.3.1. Biopercolador

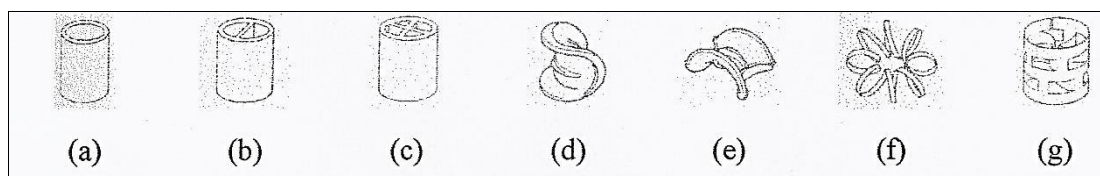
Segundo Davis (2000), os biopercoladores são as unidades mais frequentemente empregadas para controle de poluentes presentes em meios gasosos, permitindo a remoção de compostos indesejáveis, vapores e/ou odores.

A operação dos biopercoladores ocorre geralmente em contracorrente, sendo o líquido distribuído na porção superior do equipamento e o biogás junto à base. Os biopercoladores são preenchidos por um leito fixo de recheio, o qual é responsável por aumentar a área de contato entre o gás e o líquido, promovendo o contato contínuo entre o líquido e o fluxo gasoso. Nas torres de recheio, de caráter inorgânico, a quantidade de líquido solvente é maior do que nas outras torres. Os caminhos preferenciais pelo líquido são reduzidos por meio da instalação de distribuidores de fluxo ao longo da coluna, conforme evidenciado na Figura 2.11.



**Figura 2.11** – Configuração esquemática de um biopercolador.  
**Fonte:** Adaptado de Davis (2000).

O leito de recheio pode ser randômico (aleatório) ou estruturado. O primeiro tipo é inserido sem qualquer organização no interior da coluna. Quando o recheio é estruturado, este é disposto em pilhas no interior do equipamento (DAVIS, 2000). O material do recheio deve ser resistente à corrosão e quimicamente inerte aos fluidos em que este está sujeito a entrar em contato. A Figura 2.12 apresenta alguns tipos de recheios randômicos disponíveis.



**Figura 2.12** – ilustrações de tipos de recheios randômicos. (a) anéis Raschig, (b) anéis com partição, (c) roseta Teller, (d) selas de Berl, (e) selas Intalox, (f) anéis em espiral, (g) anéis Pall

**Fonte:** Frare (2006).

A escolha do material a ser utilizado como material de recheio deve ser fundamentada na eficiência, preço, operacionalidade e hidrodinâmica da coluna. A Tabela 2.15 apresenta algumas características dos principais materiais de enchimento empregados para dessulfuração de biogás.

**Tabela 2.15** – Características de alguns materiais de enchimentos de biopercoladores.

Material de enchimento	Tamanho (mm)	Densidade do leito (kg/m <sup>3</sup> )	Superfície específica (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Índice de vazios (%)	Fator de enchimento (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )
Anel Raschig cerâmico	6	960	794	62	5250
	9	970	575	64	3280
	12	880	368	67	2100
	19	800	240	69	840
	25	770	200	71	525
	31	730	190	71	410
	38	680	130	73	310
	50	650	95	74	210
Anel Raschig plástico	25	-	193	-	456
	38	-	122	-	278
	51	-	102	-	190
Anel Pall cerâmico	25	-	220	73	278
	38	-	165	76	158
	51	-	120	77	112
	76	-	105	78	72

Material de enchimento	Tamanho (mm)	Densidade do leito (kg/m <sup>3</sup> )	Superfície específica (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Índice de vazios (%)	Fator de enchimento (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )
Anel Pall plástico	25	112	341	87	320
	38	88	207	90	170
	50	76	128	91	130
	88	68	102	92	82
	-	64	85	92	52
Intalox cerâmico	6	860	-	65	2400
	9	800	-	67	1080
	12	730	-	71	660
	19	700	300	73	475
	25	670	250	73	300
	38	620	150	76	170
	50	600	110	76	130
	76	570	-	79	72
Super Intalox cerâmico	Nº 1	96	207	90	210
	Nº 2	60	108	93	108
	Nº 3	52	88	94	52
Super Intalox plástico	25	-	-	-	131
	50	-	-	-	92
Tellerettes plástico	25	-	300	75	110
	50	-	110	90	50

**Fonte:** Laplanche (1999).

### 2.7.3.2. Biofiltro

De maneira semelhante ao funcionamento dos biopercoladores, a operação dos biofiltros fundamenta-se na passagem de um fluxo gasoso, carregado com um contaminante, em um meio suporte úmido, onde os microrganismos fixam-se. Neste equipamento, o meio suporte é de origem natural, tais como turfa, fibra de coco, solo ou composto. A principal diferença entre o biopercolador e o biofiltro é que neste último, além do material de recheio ser orgânico, não há circulação contínua de uma fase líquida, apesar de umidade entre 40 a 60%. Esta condição é atingida por meio da aspersão periódica e controlada de água no sistema.

Comparado às outras técnicas de tratamento biológico, o biofiltro apresenta reduzido custo de investimento (*Capital Expenditure* - CAPEX) e custo de operação (*Operational Expenditure* - OPEX), o que o torna frequentemente empregado para tratamento de gases. Sua eficiência de remoção para uma grande variedade de poluentes

comuns pode superar 90% e sua aplicação pode ser empregada para tratamento de grandes volumes de gás constituídos por compostos facilmente degradáveis em baixas concentrações (<1.000 ppm).

O meio suporte, onde a biomassa é fixada, deve permitir a transferência de massa entre as fases gasosa e líquida, além de permitir o escoamento dos fluidos no interior do equipamento. Para aumentar a biomassa no sistema, para tratamento de biogás concentrado por exemplo, deve-se utilizar um meio filtrante rico em fibras e ativo biologicamente. O meio suporte deve possuir as seguintes características:

- Forte capacidade de retenção líquida;
- Grande superfície específica;
- Manutenção de elevada permeabilidade ao longo do tempo;
- Composição química variada;
- pH neutro; e
- Poder tampão para as situações de produtos ácidos.

Dentre as vantagens dos biofiltros, destacam-se a baixa demanda energética, condições moderadas de temperatura e pressão, fácil manutenção e os reduzidos CAPEX e OPEX. Outra importante vantagem dos biofiltros é a degradação dos contaminantes ao longo do processo, não, somente, transferindo o composto para outra fase ou para o meio ambiente. A principal desvantagem é a degradação do material de recheio, sendo necessário sua troca devido a problemas de acomodação do material e conseqüentemente, colmatção do meio.

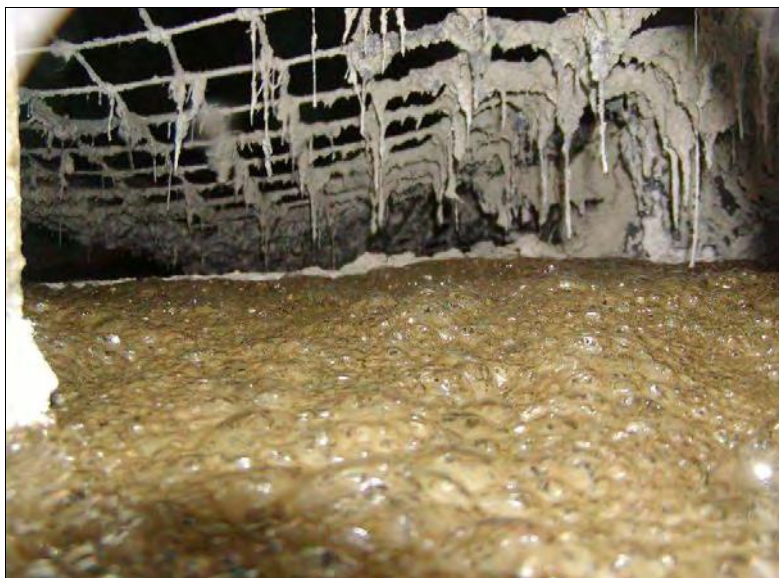
#### 2.7.3.3. Dessulfuração biológica interna ao reator anaeróbio

A dessulfuração interna ao reator, também denominada microaeração, corresponde à principal técnica para redução primária das concentrações de sulfeto de hidrogênio no biogás gerado em plantas de metanização no setor de agricultura que utilizam grupos de geradores CHP (BEIL e HOFFSTEDE, 2010).

Nesta técnica, instala-se uma malha (peneira) no interior do reator, para fixação dos microrganismos, e injeta-se de 2 a 12% de ar no interior do reator (BEIL e

HOFFSTEDE, 2010), obtendo concentrações de sulfeto de hidrogênio de 50 a 2.000 ppmv (GIZ, 2010). As principais vantagens desta técnica de dessulfuração são a simplicidade operacional, o reduzido CAPEX e OPEX, o não emprego de produtos químicos, os baixos requisitos energéticos e a formação de enxofre coloidal. Dentre as desvantagens da dessulfuração interna ao digestor, destacam-se a controlabilidade limitada do sistema, a baixa eficiência para reduzir picos de concentração de  $H_2S$  e o acúmulo de  $O_2$  e  $N_2$  no fluxo gasoso, diminuindo o potencial calorífico do biogás. Tendo em vista que a maioria das tecnologias de purificação de biogás não é capaz de remover  $O_2$  e  $N_2$  do fluxo gasoso, a dessulfuração interna ao digestor é pouco aplicada como pré-tratamento do biogás. Para minimizar o problema de diluição do biogás, pode-se, alternativamente, injetar oxigênio puro no digestor, porém eleva-se o OPEX desta técnica (BEIL e HOFFSTEDE, 2010). Outra importante desvantagem desta técnica de dessulfuração é a necessidade de interromper periodicamente o sistema para limpeza do meio suporte da biomassa.

A Figura 2.13, Figura 2.14 e Figura 2.15 ilustram o acúmulo de enxofre nas redes internas do digestor.



**Figura 2.13** – Visão interna de um digestor com dessulfuração biológica interna.  
**Fonte:** Beil e Hoffstede (2010).



**Figura 2.14** – Precipitação de enxofre na malha utilizada de suporte para os microrganismos.

**Fonte:** Beil e Hoffstede (2010).



**Figura 2.15** – Limpeza da malha suporte para remoção do enxofre precipitado.

**Fonte:** Beil e Hoffstede (2010).

A Tabela 2.16 apresenta aspectos a serem considerados na tomada de decisão preliminar para escolha do processo de dessulfuração a ser empregado.

As principais características, vantagens e desvantagens de cada método foram ranqueadas de acordo com aspectos considerados importantes para utilização do biogás para cogeração de energia, como economia, eficiência de remoção de compostos de enxofre, aplicabilidade para a remoção de  $H_2S$  em elevadas concentrações e

possibilidade de remoção seletiva de  $H_2S$  são apresentadas na Tabela 2.17 e Tabela 2.18.

A fim evidenciar pesquisas relacionadas ao tema apresenta-se, na Tabela 2.19 a Tabela 2.22 a relação dos principais parâmetros e resultados, os quais permitem avaliar e comparar diferentes sistemas de dessulfuração.

**Tabela 2.16** – Aspectos a serem considerados na tomada de decisão preliminar para escolha do processo de dessulfuração a ser empregado.

Tecnologia	Custos fixos	Custos de operação	Requer a introdução de ar no biogás	Observações
Dessulfuração biológica interna	-	-	Sim	Dinâmica lenta Risco de corrosão no biodigestor
Biopercolador	+	-	Sim	Compartimentos com pouca entrada de ar
Biolfiltro	++	-	Não	Pode haver colmatação devido à degradação do meio suporte
Precipitação de sulfetos	+	++	Não	Pode precipitar outros elementos
Oxidação Catalítica (quelatos férricos, etc.)	(+)++	-	Sim	Experiência pouco consolidada em sistemas de biogás
Fe(OH) <sub>3</sub>	(+)++	+	(Sim) Não	Muito exotérmica
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(+)++	+	(Sim) Não	Muito exotérmica Altos custos de disposição dos resíduos
Carvão ativado (KI, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> )	-	++	Não	Altos custos de disposição dos resíduos Resíduos perigosos
Óxido de Zinco	-	++	Não	Altas temperaturas
Surfactantes	+	+	Não	Para baixos fluxos de biogás
Absorção com glicóis e etanolaminas.	++	++	Não	Competição com o CO <sub>2</sub>
Oxidação direta	+	++	Sim	Catalisador de curta duração

**Nota:** ++ muito alto, + alto, - baixo.

Os comentários entre parênteses significam algumas condições.

**Fonte:** Adaptado de Deublein e Steinhauser (2008); Díaz *et al.* (2010)



**Tabela 2.17 – Principais características e análise comparativa dos principais métodos de controle do sulfeto de hidrogênio**

Rota tecnológica	Principais características	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Refere-se ao processo em que as moléculas entram em contato com a superfície de um adsorvente sólido e se ligam via forças moleculares fracas. A superfície de um adsorvente inclui todas as áreas acessíveis e pode, portanto, ser extensiva a sólidos que incorporam uma rede interna de poros, incluindo aqueles com diâmetros de dimensões moleculares</li> <li>– Um tratamento típico por adsorção consiste em uma coluna vertical, empacotada com meios suportes estáticos de material granular. O carvão ativado é o adsorvente mais comumente utilizado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custos de capital moderados</li> <li>– Mecanicamente simples</li> <li>– Ocupam pequena área (devido ao baixo tempo de retenção)</li> <li>– Estável e de desempenho elevado e confiável</li> <li>– Pode remover seletivamente H<sub>2</sub>S quando combinado com um adsorvente com afinidade pelo H<sub>2</sub>S (ex. carvão ativado)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Os poluentes são transferidos para uma nova fase ao invés de serem destruídos</li> <li>– Custos operacionais muito elevados (substituição/regeneração do carvão ativado)</li> <li>– Vida útil do carvão ativado reduzida pela umidade do gás</li> <li>– Gera corrente secundária de resíduo (carvão não regenerável)</li> <li>– Perda de carga mediana</li> <li>– Somente aplicável para baixas cargas de contaminantes (para permitir vida útil aceitável para o carvão ativado)</li> <li>– Pode ser um problema para a remoção seletiva de H<sub>2</sub>S e recuperação de metano como biocombustível, uma vez que hidrocarbonetos são apenas ligeiramente polares e, portanto, são preferencialmente adsorvidos antes dos compostos polares, como o H<sub>2</sub>S.</li> </ul>
Absorção (Lavador com água)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Refere-se à transferência do H<sub>2</sub>S presente no biogás para uma fase líquida não-volátil. Diferentemente dos lavadores químicos, água limpa é usualmente utilizada como líquido de lavagem, sem a adição de produtos químicos. As colunas empacotadas são projetadas de maneira similar aos lavadores químicos, objetivando a promoção de grande área interfacial entre o gás poluente e o adsorvente (água). A fase líquida contaminada resultante é usualmente tratada biologicamente e recirculada para o lavador</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custos de capital moderados</li> <li>– Custos operacionais moderados</li> <li>– Fácil operação</li> <li>– Podem operar com a presença de material particulado na corrente gasosa</li> <li>– Ocupam área relativamente pequena</li> <li>– Tecnologia comprovada e estabelecida</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– O H<sub>2</sub>S é transferido para uma nova fase ao invés de serem destruídos.</li> <li>– Somente aplicável para correntes gasosas moderadamente contaminadas</li> <li>– Não remove a maioria dos compostos orgânicos voláteis</li> </ul>
Lavador químico	<ul style="list-style-type: none"> <li>– O princípio básico de um lavador químico empacotado é a absorção do H<sub>2</sub>S presente na corrente gasosa, no líquido de lavagem. Isso é alcançado pelo intenso contato do biogás com a solução absorvente, no interior de uma coluna empacotada especialmente projetada para propiciar uma grande área interfacial. Produtos químicos são adicionados à solução lavadora com o objetivo de incrementar a</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custos de capital moderados</li> <li>– Podem operar com a presença de material particulado na corrente gasosa</li> <li>– Ocupam pequena área</li> <li>– Habilidade de suportar cargas variáveis</li> <li>– Tecnologia comprovada e estabelecida</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custos operacionais elevados</li> <li>– Desempenho reduzido pela formação de incrustações</li> <li>– Necessidade de sistemas complexos de alimentação de produtos químicos</li> <li>– Pode haver reação com o CO<sub>2</sub>, consumindo maior quantidade de compostos químicos</li> </ul>

	<p>absorção e remoção do H<sub>2</sub>S.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Principais tipos: i) contracorrente, no qual ambas as correntes (gasosa e líquida) fluem verticalmente, a gasosa no modo ascendente e a líquida no modo descendente; ii) horizontal ou fluxo cruzado, no qual a corrente líquida flui verticalmente, enquanto a gasosa atravessa o meio suporte horizontalmente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Podem remover seletivamente o H<sub>2</sub>S presente no biogás, mas podem gerar halometano</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Requer produtos químicos tóxicos e perigosos</li> <li>– Possibilidade de arraste gasoso dos produtos químicos não utilizados</li> <li>– Manutenção elevada</li> <li>– Geração de halometanos</li> </ul>
Oxidação catalítica (quelato férrico)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Trata-se de uma variante dos lavadores químicos, no qual é utilizado um catalisador seletivo para acelerar a reação entre H<sub>2</sub>S e O<sub>2</sub> para produzir enxofre.</li> <li>– O catalisador é regenerado e o enxofre é retirado na forma de uma lama, devendo ser disposto apropriadamente e/ou recuperado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custos operacionais baixos</li> <li>– Pode remover H<sub>2</sub>S com elevada eficiência (&gt;99,9%).</li> <li>– Pode remover seletivamente o H<sub>2</sub>S presente nos gases de reatores anaeróbios.</li> <li>– Pode ser mais barato que a adsorção com carvão ativado granulado na faixa de concentração de 20 a 60 ppmv.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custos de capital elevados</li> <li>– Pouca utilização em escala comercial de correntes gasosas de biogás</li> </ul>
Inibição química	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Refere-se a medidas de controle utilizadas para o controle do H<sub>2</sub>S presentes na fase líquida, antes que este seja liberado para a fase gasosa.</li> <li>– Produtos químicos são usualmente injetados no interior da corrente líquida visando interromper a produção do sulfeto ou reagir com este no líquido.</li> <li>– A prática mais usada é a adição de sais de ferro para propiciar a precipitação do sulfeto</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custos de capital baixos</li> <li>– Elevada eficiência</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custos operacionais elevados</li> <li>– Controle de sulfeto em baixos níveis pode ser difícil</li> <li>– Aumenta a produção de lodo.</li> </ul>
Biofiltro	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Constituído de um único reator (absorção e a biodegradação ocorrem no mesmo reator) com biomassa e fase aquosa</li> <li>– O gás a ser tratado é forçado através de um meio suporte constituído de material natural (carvão, turfa, solo, cavaco de madeira, composto etc.) ou sintético, no qual microrganismos ficam aderidos na forma de um biofilme. Os compostos voláteis biodegradáveis são absorvidos pelo meio suporte e pelo biofilme, sendo biologicamente oxidados.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Custos de capital moderados</li> <li>– Custos operacionais baixos</li> <li>– Aplicável para o tratamento de grandes vazões e baixas/médias concentrações H<sub>2</sub>S</li> <li>– Área superficial específica mais elevada que a dos biofiltros percoladores</li> <li>– Proporcionam a degradação de compostos menos solúveis em água</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Critérios de projeto ainda em desenvolvimento</li> <li>– Apropriados somente para o tratamento de baixas/médias concentrações de H<sub>2</sub>S</li> <li>– Maior tempo de residência requerido frente a processos químicos.</li> <li>– Controle limitado das condições das reações (quando da inexistência de uma fase líquida)</li> <li>– Caminhos preferenciais da corrente gasosa podem ser um problema</li> <li>– Adaptação lenta a flutuações na concentração do H<sub>2</sub>S</li> <li>– Riscos de explosão devido à adição de oxigênio</li> <li>– Requer controle automatizado do processo</li> </ul>

			<ul style="list-style-type: none"> <li>- Degradação do meio suporte</li> <li>- Redução do poder calorífico do biogás (diluição com N<sub>2</sub>)</li> </ul>
Biopercolador	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Constituído de um único reator (absorção e biodegradação ocorrem no mesmo reator) com biomassa imobilizada e fase aquosa móvel.</li> <li>- O gás a ser tratado é forçado através de uma coluna não submergida, preenchida com material de enchimento coberto por um biofilme ativo. No topo do material de enchimento, é feita a aspersão de uma fase líquida que é continuamente recirculada</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Custos de capital baixos a moderados</li> <li>- Custos operacionais baixos</li> <li>- Projeto flexível</li> <li>- Adequado para correntes gasosas com concentrações moderadas de H<sub>2</sub>S</li> <li>- Possibilidade de adição de nutrientes e de controle de pH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Critérios de projeto ainda em desenvolvimento.</li> <li>- Tempo de residência requerido superior aos processos químicos (a dissolução na fase líquida é a etapa limitante).</li> <li>- Controle operacional limitado</li> <li>- Caminhos preferenciais podem ser problema</li> <li>- Requerimento de automatizar o sistema devido aos riscos de explosão pela adição de oxigênio</li> <li>- Redução do poder calorífico do biogás (diluição com N<sub>2</sub>)</li> </ul>
Microaeração	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Constituído pela injeção de ar atmosférico na câmara de gás do reator</li> <li>- É instalada uma rede na câmara de gás para servir como meio suporte para os microrganismos envolvidos no processo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Custo de capital baixo</li> <li>- Não exige uso de produtos químicos</li> <li>- Tecnologia de baixa manutenção</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não possibilita a otimização da remoção do H<sub>2</sub>S</li> <li>- A injeção de oxigênio pode prejudicar o processo e oxidar o metano</li> <li>- Oscilações de temperatura na câmara de gás (dia e noite) afetam o processo</li> <li>- Corrosão no biodigestor</li> <li>- Risco de formar misturas gasosas explosivas</li> <li>- Acúmulo de enxofre coloidal no interior do reator, sendo necessário interromper a operação para limpeza, causando prejuízos e riscos</li> <li>- Redução do poder calorífico do biogás (diluição com N<sub>2</sub>)</li> </ul>

**Fonte:** Adaptado de Kennes e Thalasso (1998), Burgess *et al.* (2001), WEF (2004), Barbosa e Stuetz (2005), Noyola *et al.* (2006), GIZ (2010).

**Tabela 2.18 – Análise comparativa dos principais métodos para controle de sulfeto de hidrogênio**

Categoria	Método	Aspectos econômicos					Sustentabilidade	Confiabilidade	Simplicidade	Eficiência na remoção compostos de enxofre	Remoção de H <sub>2</sub> S em elevadas concentrações	Remoção seletiva de H <sub>2</sub> S
		Custo de implantação	Custos de operação e manutenção	Requisito de energia	Requisito de produtos químicos	Requisito de área						
Físico	<b>Adsorção</b>	++	+	+++ <sup>(*)</sup>	+	+++++	++	+++++	+++	+++++	+	+ /+++++
	<b>Lavador com água</b>	+++	+++	+++	+++++	++++	+++	++++	+++	+++	+	+
Químico	<b>Lavador químico</b>	+++	+	+++	+	+++++	+	+++++	++	+++++	+++++	+++
	<b>Oxidação catalítica</b>	++	+++	+++	++	+++++	+++	++++	++	+++++	++++	+++++
	<b>Inibição química</b>	+++++	++++	+++++	+	+++++	++	++	+++++	+++	+++	+
Biológico	<b>Biofiltro</b>	+++++	+++++	+++++	+++	+++	+++++	+++	+++	++++	+++	++++
	<b>Biopercolador</b>	+++	++++	+++++	++++	+++	++++	++++	+++	++++	++++	++++
	<b>Biolavador</b>	++	++	++	+++	+++++	++	+++++	++	++++	+++++	+

+++++: mais favorável    +: menos favorável    +++++, +++, ++: níveis intermediários, em ordem crescente    + / +++++: variável de acordo com o tipo de processo, equipamento, variante ou projeto

(\*) Desconsiderado o consumo de energia para regeneração do adsorvente.

**Nota:** Os campos métodos destacados em negrito e hachurados em cinza são os que reúnem aspectos mais favoráveis para a remoção seletiva de sulfeto de hidrogênio do biogás. Destes, o lavador químico apresenta custos mais elevados.

A partir dos dados da Tabela 2.18 pode-se constatar que os métodos mais favoráveis para a remoção de elevadas concentrações de H<sub>2</sub>S são o lavador químico e o biolavador, no entanto, o lavador químico possui altos custos de operação e manutenção e o biolavador apresenta custos de operação e manutenção medianos tendendo a altos. Por outro lado, ambos possuem resultados intermediários de custos de implantação e simplicidade operacional.

O lavador químico possui eficiência tão elevada quanto adsorção e a oxidação catalítica, só que esses últimos apresentam custos altos ou intermediários de implantação, operação, manutenção, requisitos de energia e de produtos químicos. A oxidação catalítica destaca-se, ainda, por ser bastante seletiva quanto à remoção de H<sub>2</sub>S, enquanto que a adsorção pode variar a seletividade da remoção de H<sub>2</sub>S conforme o tipo de processo, equipamento, variante ou processo. Os resultados mais expressivos encontrados em lavadores químicos são bastante semelhantes aos da oxidação catalítica, diferindo principalmente dos custos de implantação e operação e manutenção.

O biofiltro e o biopercolador são os métodos que possuem os menores custos de operação e manutenção e requisitos de energia. Possuem resultados intermediários em todos os demais aspectos analisados, o que faz com que sejam também boas opções para a remoção seletiva de H<sub>2</sub>S do biogás, assim como o lavador químico e a oxidação catalítica. A inibição química possui baixos custos de implantação e requisito de energia, no entanto, custos intermediários de operação e manutenção.

O lavador com água não se adapta bem quando há necessidade de remover H<sub>2</sub>S em elevadas concentrações e não atua bem quanto à seletividade de remoção de H<sub>2</sub>S. Nos demais aspectos, o processo obtém resultados intermediários, destacando-se apenas por requisitar baixa quantidade de produtos químicos.

Diversos estudos têm se dedicado a avaliar a remoção de sulfeto de hidrogênio de fluxo gasoso empregando diferentes processos físico-químicos. As principais variáveis de análise e resultados obtidos encontram-se sintetizadas na Tabela 2.19 e Tabela 2.20.

**Tabela 2.19** – Estudos de remoção de sulfeto de hidrogênio de fluxo gasoso empregando processos físico-químicos.

Técnica de dessulfuração	Material / substância empregado (a)	Eficiência de remoção (%)	Carga aplicada / Injeção de oxidante	Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás bruto	Volume do leito / reator	Referência
Absorção física e oxidação catalítica	Fe(III)EDTA (15 g/L)	> 90	~ 1.056 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	~ 24 g/m <sup>3</sup>	432 L	Saelee <i>et al.</i> (2008)
Absorção física e oxidação catalítica	Fe/EDTA (0,4 M)	100	~ 758.285 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	2,42%	0,707 L	Frare <i>et al.</i> (2009)
Absorção físico-química e oxi-redução	Solução aquosa de amônia (5,6 g NH <sub>3</sub> /L)	67	25.178 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	0,32 mol/m <sup>3</sup>	20,2 L	Brettschneider <i>et al.</i> (2004)
Absorção físico-química e oxi-redução	Solução aquosa de hidróxido de sódio (5 g NaOH/L)	98	14.532 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	0,26 mol/m <sup>3</sup>	20,2 L	
Absorção físico-química e oxi-redução	Solução aquosa de hidróxido de sódio (3,3 g NaOH/L)	99	22813 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	0,29 mol/m <sup>3</sup>	20,2 L	
Absorção físico-química e oxi-redução	Solução aquosa de hidróxido de sódio (2N)	>85	1,33 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	10 ppm	7,854 L	Panza e Belgiorno (2010)
Absorção físico-química e oxi-redução	Solução aquosa de hidróxido de sódio (2N)	>85	26,61 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	100 ppm	7,854 L	
Absorção físico-química e oxi-redução	Solução aquosa de hidróxido de sódio (2N)	>85	266,06 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	1.000 ppm	7,854 L	
Absorção física e oxidação catalítica	Fe/EDTA (0,2 mol/L)	>90	2.393 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	2,36%	0,825 L	Horikawa <i>et al.</i> (2004)
Absorção físico-química e oxi-redução	Solução aquosa de hidróxido de sódio (6,0 mol NaOH / mol H <sub>2</sub> S)	97	≤ 608,84 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	≤ 3.000 ppmv	1,188 m <sup>3</sup>	Krischan <i>et al.</i> (2012)
Absorção físico-química e oxi-redução	Solução aquosa de peróxido de hidrogênio com acréscimo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para correção do potencial redox	97	≤ 608,84 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	≤ 3.000 ppmv	1,188 m <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Carvão ativado impregnado por Cu (II) e Cr (VI) (NORIT)	> 90	1,71 g H <sub>2</sub> S/g carbono	50 ppm	18 mL	Monteleone <i>et al.</i> (2011)
Adsorção em sólidos e oxi-redução	Carvão ativado impregnado por KI	100	0,062 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	2.400 ppm	-	Pipatmanomai <i>et al.</i> (2009)
Absorção físico-química	Solução aquosa de CuSO <sub>4</sub> (0,37 M)	~ 85	158,44 - 633,75 g	500 - 2.000 ppm	14,137 L	ter Maat <i>et al.</i>

Técnica de dessulfuração	Material / substância empregado (a)	Eficiência de remoção (%)	Carga aplicada / Injeção de oxidante	Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás bruto	Volume do leito / reator	Referência
e oxi-redução			H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h			(2005)
Absorção físico-química e oxi-redução	Solução aquosa regenerada de CuSO <sub>4</sub> (0,375 M)	~ 98,5	147,87 - 422,50 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	350 - 1.000 ppm	14,137 L	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Esponja de ferro	~85	0,0560 kg H <sub>2</sub> S/kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	Taylor (1956) <i>apud</i> Zicari (2003)
Absorção física e oxidação catalítica	Fe/EDTA (0,4 mol/L)	100	650 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	22.000 ppm	0,7 L	Maia (2009)
Absorção físico-química e oxi-redução	Catalisador: suporte de magnesia com óxido férrico (15% em peso de ferro)	> 50	3,74 g H <sub>2</sub> S/g catalisador	-	-	Lee <i>et al.</i> (2005) <i>apud</i> Abatzoglou e Boivin (2009)
Absorção física e oxidação catalítica	Fe <sup>3+</sup> CDTA <sup>4-</sup> (100 µM)	91	30,47 kg solução/kg gás	70 ppm	9,073 L	Piché <i>et al.</i> (2005)
Absorção física e oxi-redução	Solução aquosa de íon de Fe(III) (60 g/L), íon Fe (II) (30 g/L) e íon de Cu(II) (80g/L)	100	0,465 - 1,394 g H <sub>2</sub> S/ L solução	1.000 - 3.000 ppm	-	Zhang e Tong (2006)
Adsorção em sólido e oxi-redução	Material de sílica mesoporosa (SBA-15-F) impregnado com 15% (peso) de ZnO (nanopartículas)	90	0,0218 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	200 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Material de sílica mesoporosa (SBA-15-F) impregnado com 20% (peso) de ZnO (nanopartículas)	90	0,0217 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	200 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Material de sílica mesoporosa (SBA-15-S) impregnado com 15% (peso) de ZnO (nanopartículas)	90	0,0211 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	200 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Material de sílica mesoporosa (SBA-15-F) impregnado com 10% (peso) de ZnO (nanopartículas)	90	0,0154 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	200 ppm	-	Hussain <i>et al.</i> (2012)
Adsorção em sólido e oxi-redução	Material de sílica mesoporosa (SBA-15-S) impregnado com 10% (peso) de ZnO (nanopartículas)	90	0,0097 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	200 ppm	-	
Adsorção em sólido e	Material de sílica mesoporosa	99,5	0,0185 kg H <sub>2</sub> S/kg	200 ppm	-	

<b>Técnica de dessulfuração</b>	<b>Material / substância empregado (a)</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>Carga aplicada / Injeção de oxidante</b>	<b>Concentração de H<sub>2</sub>S no biogás bruto</b>	<b>Volume do leito / reator</b>	<b>Referência</b>
oxi-redução	(SBA-15-S) impregnado com 15% (peso) de ZnO (nanopartículas)		adsorvente			
Adsorção em sólido e oxi-redução	Material de sílica mesoporosa (SBA-15-F) impregnado com 15% (peso) de ZnO (nanopartículas)	99,5	0,0156 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	200 ppm	-	Hussain <i>et al.</i> (2012)
Adsorção em sólido e oxi-redução	Material de sílica mesoporosa (SBA-15-F) impregnado com 10% (peso) de ZnO (nanopartículas)	99,5	0,0124 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	200 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Material de sílica mesoporosa (SBA-15-S) impregnado com 10% (peso) de ZnO (nanopartículas)	99,5	0,0081 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	200 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Material de sílica mesoporosa (SBA-15-F) impregnado com 20% (peso) de ZnO (nanopartículas)	99,5	0,0076 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	200 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Carvão ativado comercial (ROZ3)	90	0,0031 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	190,1 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Carvão ativado comercial (ROZ3)	99,5	0,0006 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	190,1 ppm	-	Hernández <i>et al.</i> (2011)
Adsorção em sólido e oxi-redução	Carvão ativado comercial (ROZ3) impregnado com 10% (peso) de ZnO (nanopartículas)	90	0,0080 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	190,1 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Carvão ativado comercial (ROZ3) impregnado com 10% (peso) de ZnO (nanopartículas)	99,5	0,0071 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	190,1 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Leito composto por carvão ativado RB4W e ROZ3 impregnado com 10% (peso) de ZnO (nanopartículas)	90	0,0029 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	190,1 ppm	-	
Adsorção em sólido e oxi-redução	Leito composto por carvão ativado RB4W e ROZ3 impregnado com 10% (peso) de ZnO (nanopartículas)	99,5	0,0016 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	190,1 ppm	-	
Adsorção em sólido e	Carvão ativado não regenerável	> 98	0,15 - 0,35 kg	24,1 ppm	2 x 0,424 m <sup>3</sup>	Spiegel <i>et al.</i>



<b>Técnica de dessulfuração</b>	<b>Material / substância empregado (a)</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>Carga aplicada / Injeção de oxidante</b>	<b>Concentração de H<sub>2</sub>S no biogás bruto</b>	<b>Volume do leito / reator</b>	<b>Referência</b>
oxi-redução	impregnado com KOH		H <sub>2</sub> S/kg adsorvente			(1997) <i>apud</i> Zicari (2003); Spiegel e Preston (2000) <i>apud</i> Zicari (2003)
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (15 % em peso). Tipo de carvão ativado: BAX 1500 (W)	99,5	0,108 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	Bagreev & Bandosz (2002)
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (10 % em peso). Tipo de carvão ativado: G55C (P)	99,5	0,147 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (15 % em peso). Tipo de carvão ativado: S208C (S)	99,5	0,108 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (15 % em peso). Tipo de carvão ativado: RB4 (N)	99,5	0,104 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (10 % em peso). Tipo de carvão ativado: BAX 1500 (W)	99,5	0,103 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (7 % em peso). Tipo de carvão ativado: G55C (P)	99,5	0,103 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	

Por meio da Tabela 2.19 é possível observar que, dentre os processos físico químicos empregados para dessulfuração do biogás, predominam a absorção do H<sub>2</sub>S em meio líquido ou adsorção deste composto em uma matriz sólida, seguidos de processos de oxi-redução.

Restringindo a análise para os processos em que a técnica de dessulfuração empregada é a absorção físico-química, é possível notar que é usual empregar soluções aquosas de hidróxido de sódio (BRETTSCHEIDER *et al.*, 2004; PANZA & BELGIORNO, 2010; KRISCHAN *et al.*, 2012) e soluções de Fe/EDTA (SAELEE *et al.*, 2008; FRARE *et al.*, 2009; HORIKAWA *et al.*, 2004; MAIA, 2009) para remover o H<sub>2</sub>S.

Frare *et al.* (2009) e Maia (2009) obtiveram eficiência máxima de remoção de sulfeto de hidrogênio em biogás com elevadas concentrações deste composto, tal como é observado no biogás obtido a partir da metanização da vinhaça. Ambos os estudos aplicaram elevadas cargas de H<sub>2</sub>S aos sistemas de dessulfuração, os quais empregaram soluções de Fe/EDTA (0,4 mol.L<sup>-1</sup>). Horikawa *et al.* (2004) também removeram H<sub>2</sub>S de biogás aplicando elevadas cargas deste componente ao sistema de dessulfuração, o qual empregava solução de Fe/EDTA (0,2 mol.L<sup>-1</sup>), obtendo eficiências de remoção superiores a 90%.

Considerando os sistemas de dessulfuração de biogás operados empregando soluções aquosas de hidróxido de sódio, nota-se que as eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio superaram os 85%, atingindo 99%. Brettschneider *et al.* (2004) aplicaram elevadas cargas de H<sub>2</sub>S no sistema de dessulfuração (14.532 a 22.813 g H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>) utilizando soluções aquosas de hidróxido de sódio com concentrações entre 3,3 e 5 g NaOH/L, atingindo eficiências de remoção superiores a 98%. Krischan *et al.* (2012) obtiveram eficiência média de remoção de sulfeto de hidrogênio de 97% empregando solução aquosa de NaOH com concentrações da ordem de 0,15 g NaOH.L<sup>-1</sup>, aplicando cargas inferiores a 608,84 g H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>. Utilizando solução aquosa de hidróxido de sódio (2N), Panza & Belgiorno (2010) atingiram eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S superiores a 85%, tratando biogás com até 1.000 ppm de H<sub>2</sub>S em sua composição e aplicando entre 1,33 e 266,06 g H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>.

Solução aquosa de peróxido de hidrogênio, solução aquosa de CuSO<sub>4</sub>, solução de Fe/CDTA, soluções aquosas com íons de ferro dissolvidos e solução aquosa de amônia também foram avaliadas para remover o sulfeto de hidrogênio (KRISCHAN *et al.*, 2012; TER MAAT *et al.*, 2005; PICHÉ *et al.*, 2005; ZHANG & TONG, 2006; BRETTSCHEIDER *et al.*, 2004).

No presente estudo, a remoção de H<sub>2</sub>S propriamente dita ocorre na etapa química, por meio da absorção deste componente em solução, sendo a etapa biológica destinada a regenerar a solução alcalina. Para um comparativo com os estudos supracitados, conforme será apresentado oportunamente, o sistema de dessulfuração proposto atingiu eficiências de remoção de 100%, aplicando uma carga de sulfeto de hidrogênio equivalente a cerca de 11,5 kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> e sem nenhuma demanda por solução aquosa de hidróxido de sódio.

Considerando sistemas de dessulfuração que empregam a técnica de adsorção em sólido seguida de oxi-redução do sulfeto de hidrogênio, os estudos avaliados indicam que estes sistemas possuem capacidade para remover entre 85% a 100% do H<sub>2</sub>S afluente. Cabe destacar que as concentrações de H<sub>2</sub>S no biogás empregado por estes estudos não superam 200 ppm, com exceção de Monteleone *et al.* (2011), que utilizaram um biogás com 2.400 ppm de H<sub>2</sub>S em sua composição. A carga de sulfeto de hidrogênio aplicada ao sistema variou entre 0,0006 a 1,71 g por grama de adsorvente, sendo que os adsorventes utilizados nos estudos avaliados foram o carvão ativado impregnado por Cu (II) e Cr (VI), carvão ativado impregnado por KI, esponja de ferro, material de sílica mesoporosa impregnado com ZnO (nanopartículas), carvão ativado comercial impregnado com ZnO (nanopartículas), carvão ativado impregnado com NaOH e carvão ativado não regenerável impregnado com KOH.

**Tabela 2.20** – Estudos de remoção de sulfeto de hidrogênio de fluxo gasoso empregando processos físicos.

Técnica de dessulfuração	Material / substância empregado (a)	Eficiência de remoção (%)	Carga aplicada	Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás bruto	Volume do leito / reator	Referência
Adsorção em sólido	Cinza de incinerador de RSU	> 90	200 - 500 mg H <sub>2</sub> S/kg de adsorvente	140 mg H <sub>2</sub> S.Nm <sup>-3</sup>	8 L	Ducom <i>et al.</i> (2009)
Adsorção em sólido	Carvão ativado granulado	81,6 – 89,3	4,44 - 88,78 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	200 - 4.000 ppm (gás)	0,950 L	Rattanapan <i>et al.</i> (2008)
Adsorção em sólido	Mistura de dois carvões ativados (RB4W e ROZ3). Razão RB4W/ROZ3: 0/100	>99,5	0,0796 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	245 ppm	1,57 m <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de dois carvões ativados (RB4W e ROZ3). Razão RB4W/ROZ3: 100/0	>99,5	0,0300 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	245 ppm	1,57 m <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de dois carvões ativados (RB4W e ROZ3). Razão RB4W/ROZ3: 40/60	>99,5	0,0871 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	245 ppm	1,57 m <sup>3</sup>	Mescia <i>et al.</i> (2011)
Adsorção em sólido	Mistura de dois carvões ativados (RB4W e ROZ3). Razão RB4W/ROZ3: 60/40	>99,5	0,0945 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	245 ppm	1,57 m <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de dois carvões ativados (RB4W e ROZ3). Razão RB4W/ROZ3: 70/30	>99,5	0,1008 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	245 ppm	1,57 m <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e lodo metálico (T) após pirólise a 650°C. Razão T/S: 100/0	> 90	0,0200 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	1.000 ppm	3 cm <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e lodo metálico (T) após pirólise a 650°C. Razão T/S: 100/0	> 90	0,0202 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	1.000 ppm	3 cm <sup>3</sup>	Yuan e Bandosz (2007)
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e lodo metálico (T) após pirólise a 950 °C. Razão T/S: 0/100	> 90	0,0201 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	1.000 ppm	3 cm <sup>3</sup>	

<b>Técnica de dessulfuração</b>	<b>Material / substância empregado (a)</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>Carga aplicada</b>	<b>Concentração de H<sub>2</sub>S no biogás bruto</b>	<b>Volume do leito / reator</b>	<b>Referência</b>
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e lodo metálico (T) após pirólise a 650 °C. Razão T/S: 50/50	> 90	0,0204 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	1.000 ppm	3 cm <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e lodo metálico (T) após pirólise a 950 °C. Razão T/S: 10/90	> 90	0,0203 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	1.000 ppm	3 cm <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e cinzas volantes após pirólise a 950°C. Razão S/cinza: 100/0	>95	0,0561 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	3.000 ppm	6 cm <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e cinzas volantes após pirólise a 950°C. Razão S/cinza: 100/0	> 95	0,0421 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	3.000 ppm	6 cm <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e cinzas volantes tipo LETS após pirólise a 950°C. Razão S/cinza: 90/10	> 95	0,0374 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	3.000 ppm	6 cm <sup>3</sup>	Seredych <i>et al.</i> (2008)
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e cinzas volantes tipo MATS após pirólise a 950°C. Razão S/cinza: 90/10	> 95	0,0347 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	3.000 ppm	6 cm <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Mistura de lodo de esgoto (S) e cinzas volantes tipo FAS após pirólise a 950°C. Razão S/cinza: 90/10	> 95	0,0344 kg H <sub>2</sub> S/kg adsorvente	3.000 ppm	6 cm <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Lodo de esgoto após pirólise a 950°C.	83	0,0860 g H <sub>2</sub> S/g catalisador	3.000 ppm	6 cm <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Lodo de esgoto e óleo mineral usado após pirólise a 600°C.	83	0,0352 g H <sub>2</sub> S/g catalisador	3.000 ppm	6 cm <sup>3</sup>	Bagreev e Bandosz (2004)
Adsorção em sólido	Lodo de esgoto e óleo mineral usado após pirólise a 800°C.	83	0,0496 g H <sub>2</sub> S/g catalisador	3.000 ppm	6 cm <sup>3</sup>	

<b>Técnica de dessulfuração</b>	<b>Material / substância empregado (a)</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>Carga aplicada</b>	<b>Concentração de H<sub>2</sub>S no biogás bruto</b>	<b>Volume do leito / reator</b>	<b>Referência</b>
Adsorção em sólido	Lodo de esgoto e óleo mineral usado após pirólise a 950°C.	83	0,1150 g H <sub>2</sub> S/g catalisador	3.000 ppm	6 cm <sup>3</sup>	
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (15 % em peso). Tipo de carvão ativado: BAX 1500 (W)	99,5	0,108 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (10 % em peso). Tipo de carvão ativado: G55C (P)	99,5	0,147 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (15 % em peso). Tipo de carvão ativado: S208C (S)	99,5	0,108 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (15 % em peso). Tipo de carvão ativado: RB4 (N)	99,5	0,104 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	Bagreev e Bandosz (2002)
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (10 % em peso). Tipo de carvão ativado: BAX 1500 (W)	99,5	0,103 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	
Adsorção em sólido	Carvão ativado impregnado com NaOH (7 % em peso). Tipo de carvão ativado: G55C (P)	99,5	0,103 g H <sub>2</sub> S/ cm <sup>3</sup> adsorvente	10.000 ppm	-	

Pode-se verificar, por meio da Tabela 2.20, que os estudos avaliados que empregaram a técnica de adsorção em sólido para remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás atingiram eficiências superiores a 80%, com destaque para Mescia *et al.* (2011), Seredych *et al.* (2008), Yuan & Bandosz (2007) e Ducom *et al.* (2009), que atingiram valores superiores a 99,5%, 95%, 90% e 90%, respectivamente. Ressalta-se que a concentração máxima de sulfeto de hidrogênio durante os ensaios foi de 3.000 ppm. Em relação à carga aplicada, tem-se que este parâmetro variou entre 0,0200 e 0,1150 g H<sub>2</sub>S.g<sup>-1</sup> adsorvente. Os adsorventes utilizados nos estudos supracitados foram cinzas de incinerador de resíduo sólido urbano; carvão ativado granulado; mistura de lodo de esgoto e cinzas volantes após pirólise; mistura de dois carvões ativados; lodo de esgoto após pirólise; lodo de esgoto e óleo mineral usado após pirólise; e mistura de lodo de esgoto e lodo metálico, após pirólise.

**Tabela 2.21** – Estudos de remoção de sulfeto de hidrogênio de fluxo gasoso empregando processos biológicos.

Técnica de dessulfuração	Material / substância / microrganismo empregado (a)	Eficiência de remoção (%)	Carga aplicada	Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás bruto	Volume do leito / reator	Referência
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	81-92	0,59 - 1,27 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	16 mg/L (líquido)	8 L	Kobayashi <i>et al.</i> (1983) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	100	102 - 125 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	19-24 mg/L (líquido)	0,1 L	Cork <i>et al.</i> (1985) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	100	74 - 109 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	-	0,8 L	Maka e Cork (1990) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	90-100	32 - 64 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	1-2 mM (gás)	0,8 L	Kim <i>et al.</i> (1991) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	>99	61 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	2,1 mM (gás)	4 L	Basu <i>et al.</i> (1996) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	100	64 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	2,1 mM (gás)	4 L	Henshaw <i>et al.</i> (1997) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	99,8	14,6 - 19 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	1,45-1,87 mM (gás)	11,9 L	Henshaw e Zhu (2001) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	>96,6	94,4 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	25.000 mM (gás)	1,25 L	Syed e Henshaw (2003) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	>90	2,1 - 5,6 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	90-550 mg/L (líquido)	13,7 L	
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	82-100	111 - 286 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	141-380 mg/L (líquido)	0,02 L	
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias fotoautotróficas	100	1.323 - 1.451 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	91-164 mg/L (líquido)	0,0048 L	



Técnica de dessulfuração	Material / substância / microrganismo empregado (a)	Eficiência de remoção (%)	Carga aplicada	Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás bruto	Volume do leito / reator	Referência
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas ( <i>Thiobacillus thioparus</i> )	85-99	0,17 - 28,70 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	5-100 ppm (gás)	0,7 L	Chung <i>et al.</i> (1996) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas ( <i>Indigenous</i> )	>99	5,35 - 35,71 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	300-2000 ppm (gás)	3 m <sup>3</sup>	Nishimura e Yoda (1997) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas ( <i>Indigenous</i> )	90-100	1,26 - 56,91 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	10-450 ppm (gás)	18 L	Wani <i>et al.</i> (1999) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas ( <i>Pseudomonas putida</i> )	>90	4,13 - 8,27 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	60-120 ppm (gás)	0,7 L	Chung <i>et al.</i> (2001) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas	100	22,8 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	170 ppm (gás)	10 L	Cox e Deshusses (2001) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas	98	2,29 - 11,45 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	10-50 ppm (gás)	3,8 m <sup>3</sup>	
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas	85-99	69,64 - 179,89 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	60-155 ppm (gás)	51 m <sup>3</sup>	
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas ( <i>Thiobacillus thioparus</i> )	75-99	2,41 - 108,47 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	30-450 ppm (gás)	1 L	Kim <i>et al.</i> (2002) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas ( <i>Indigenous</i> )	90-100	5,02 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	50 ppm (gás)	8 L	Morgan-Sagastume <i>et al.</i> (2003) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas ( <i>Thiobacillus thioparus</i> )	65-100	14,26 - 56,25 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	355-1.400 ppm (gás)	1 L	Oyarzún <i>et al.</i> (2003) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)

Técnica de dessulfuração	Material / substância / microrganismo empregado (a)	Eficiência de remoção (%)	Carga aplicada	Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás bruto	Volume do leito / reator	Referência
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas	100	25 mM H <sub>2</sub> S/g-biomassa.h	< 1 mg/L	-	Sublette (1987) <i>apud</i> Krishnakumar (2005)
Oxidação (metabolismo biológico)	-	97,7	56 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	2.000 ppm	2 L	Fortuny <i>et al.</i> (2011)
Oxidação (metabolismo biológico)	-	75-95	75 - 370 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	2.500–12.300 ppm	0,5 L	Fortuny <i>et al.</i> (2008)
Oxidação (metabolismo biológico)	-	83-97	25 - 280 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	900–10.000 ppm	2,15 L	
Oxidação (metabolismo biológico)	Composto de RSU e pedaços de PVC com recirculação de lixiviado	~100	1,03 - 21,78 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	12,5 - 265 ppm	6 L	Roshani <i>et al.</i> (2012)
Oxidação (metabolismo biológico)	<i>Sulfolobus metallicus</i> : Hipertermofílica e quimioautotrófica	~100	4 - 8 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	-	2 L	
Oxidação (metabolismo biológico)	<i>Sulfolobus metallicus</i> : Hipertermofílica e quimioautotrófica	68 - 72	26 - 50 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	-	2 L	Morales <i>et al.</i> (2011)
Oxidação (metabolismo biológico)	<i>Sulfolobus metallicus</i> : Hipertermofílica e quimioautotrófica	47 - 54	> 70 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	-	2 L	
Oxidação (metabolismo biológico)	Efluente tratado anaeróticamente contendo lodo ativado e mistura de nitrato e nitrito	> 95	83 - 167 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	13.000 - 37.000 ppm	2,4 m <sup>3</sup>	Baspinar <i>et al.</i> (2011)
Oxidação (metabolismo biológico)	Lodo ativado	> 99	5,36 - 35,71 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	300 – 2000 ppm	3 m <sup>3</sup>	Nishimura <i>et al.</i> (1997) <i>apud</i> Baspinar <i>et al.</i> (2011)

Técnica de dessulfuração	Material / substância / microrganismo empregado (a)	Eficiência de remoção (%)	Carga aplicada	Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás bruto	Volume do leito / reator	Referência
Oxidação (metabolismo biológico)	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	100	468,71 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	700.000 ppm	400 m <sup>3</sup>	Shiratori <i>et al.</i> (1993) <i>apud</i> Baspinar <i>et al.</i> (2011)
Oxidação (metabolismo biológico)	Lodo ativado; lodo anaeróbio	80	6,25 - 9,11 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	1.400 – 1.700 ppm	4,5 L	Deng <i>et al.</i> (2009) <i>apud</i> Baspinar <i>et al.</i> (2011)
Oxidação (metabolismo biológico)	Lodo anaeróbio	80	21 - 82 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	2.300 ppm	1 L	Chaiprapat <i>et al.</i> (2010) <i>apud</i> Baspinar <i>et al.</i> (2011)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias em ambiente aeróbio	> 95	53 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	2.000 ppm	2 L	Montebello <i>et al.</i> (2012)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias em ambiente anóxicas	> 95	63 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	2.000 ppm	2,375 L	
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas	99	250 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	240 mg/L	-	Buisman <i>et al.</i> (1990) <i>apud</i> Krishnakumar (2005)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas (Thiobacillus)	90	583 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	240 mg/L	-	Janssen <i>et al.</i> (1997) <i>apud</i> Krishnakumar (2005)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas	99	250 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	-	-	Buisman <i>et al.</i> (1993) <i>apud</i> Krishnakumar (2005)
Oxidação (metabolismo biológico)	<i>Thiobacillus denitrificans</i> (aeróbia)	90 - 100	292 - 1.250 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	-	0,48 L	Krishnakumar <i>et al.</i> (2005)
Oxidação (metabolismo biológico)	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (aeróbia)	>94	670 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	200 - 2.200 ppm	-	Lee <i>et al.</i> (2006)

Técnica de dessulfuração	Material / substância / microrganismo empregado (a)	Eficiência de remoção (%)	Carga aplicada	Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás bruto	Volume do leito / reator	Referência
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas	> 98	144 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	-	1,9 L	Ramírez-Sáenz <i>et al.</i> (2008)
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas	85 - 100	200 - 300 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	-	1,9 L	
Oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias quimiotróficas ( <i>Indigenous</i> )	>90	10 - 45 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	-	5,9 L	Elias <i>et al.</i> (2002) <i>apud</i> Syed <i>et al.</i> (2006)
Oxidação (metabolismo biológico) / Dessulfuração interna ao reator	Mistura de lodo granular e disperso, contendo carvão ativado, oriundo de um reator de leito fluidizado que trata vinhaça	82	8-10 mol O <sub>2</sub> /mol S	-	1,7 L	van der Zee <i>et al.</i> (2007)
Oxidação (metabolismo biológico) / Dessulfuração interna ao reator	Lodo de reatores anaeróbios (digestores de lodo)	> 99	0,013 - 0,024 L O <sub>2</sub> /L reator.d	9.318 - 10.361 ppm	200 L	Fdz.-Polanco <i>et al.</i> (2009)
Oxidação (metabolismo biológico) / Dessulfuração interna ao reator	Lodo de reatores anaeróbios (digestores de lodo)	> 98	0,013 L O <sub>2</sub> /L reator.d	12.926 - 14.437 ppm	200 L	Díaz <i>et al.</i> (2011)
Oxidação (metabolismo biológico) / Dessulfuração interna ao reator	Lodo de reatores anaeróbios (digestores de lodo)	> 99	0,20 - 0,25 Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> / m <sup>3</sup> substrato	15.811 ppm	200 L	
Oxidação (metabolismo biológico) / Dessulfuração interna ao reator	Lodo de reatores anaeróbios (digestores de lodo)	> 97	0,94 - 1,27 Nm <sup>3</sup> ar/ m <sup>3</sup> substrato	14.075 ppm	200 L	
Oxidação (metabolismo biológico) / Dessulfuração interna ao reator	Lodo de reatores anaeróbios (digestores de lodo)	97	6,4 NL O <sub>2</sub> / Nm <sup>3</sup> biogás	3.300 ppm	200 L	
Oxidação (metabolismo biológico) / Dessulfuração interna ao reator	Lodo de reatores anaeróbios (digestores de lodo)	99	118 NL O <sub>2</sub> / Nm <sup>3</sup> biogás	33.800 ppm	200 L	Fernández <i>et al.</i>
Oxidação	-	99	120 g S <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .h	1.400 - 14.600	2,4 L	

Técnica de dessulfuração	Material / substância / microrganismo empregado (a)	Eficiência de remoção (%)	Carga aplicada	Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás bruto	Volume do leito / reator	Referência
(metabolismo biológico)				ppmv		(2013)
Oxidação (metabolismo biológico) / Dessulfuração interna ao reator	Vários microrganismos	> 97	0,9 - 2,5 O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S (mol/mol)	0,48 - 0,55 (% v/ v)	-	Ramos et al. (2014)
Oxidação (metabolismo biológico)	-	> 95	< 79 gS/m <sup>3</sup> .h	3.542 ppm	-	Lin et al. (2013)
Oxidação (metabolismo biológico)	-	>96	15 - 65,1 gS/m <sup>3</sup> .h	1.500 - 1.645 ppm	-	Ho et al. (2013)

A Tabela 2.21 apresentada indica que os processos de dessulfuração que empregam processos biológicos apresentam uma maior amplitude na eficiência de remoção deste composto, quando comparado às outras técnicas. Nota-se, ainda, que é possível atingir elevadas eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio, mesmo aplicando grandes cargas ao reator biológico de dessulfuração ou tratando biogás com elevadas concentrações de H<sub>2</sub>S em sua composição.

Shiratori *et al.* (1993) *apud* Baspinar *et al.* (2011), por exemplo, atingiram eficiência máxima de remoção de sulfeto de hidrogênio tratando um fluxo gasoso com concentrações da ordem de 700.000 ppm de H<sub>2</sub>S e aplicando carga de 468,71 g H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> ao reator de dessulfuração. Ressalta-se que o referido autor empregou a mesma concepção do presente estudo, a qual consiste na associação de um processo químico, para remoção do H<sub>2</sub>S do fluxo gasoso, seguido de um processo biológico, para regeneração do absorvente empregado no processo anterior. Enquanto neste estudo utilizou-se solução de hidróxido de sódio, Shiratori *et al.* (1993) *apud* Baspinar *et al.* (2011) empregaram solução de íon férrico. Processos físico-químicos seguidos de tratamentos biológico para dessulfuração de biogás têm sido empregados com frequência e obtendo resultados satisfatórios (GONZÁLEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2014; HO *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2013)

Elevadas eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás foram obtidas por Baspinar *et al.* (2011). Os referidos autores trataram continuamente biogás com concentrações de H<sub>2</sub>S entre 13.000 e 37.000 ppmV, aplicando cargas de 83 a 167 g S<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> ao reator, atingindo eficiências de remoção superiores a 95%. Fernández *et al.* (2013) também trataram biogás com altas concentrações de H<sub>2</sub>S (até 14.000 ppm) em sua composição, atingindo 99% de eficiência de remoção deste componente ao aplicarem 120 g S<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>.

Díaz *et al.* (2011), empregando a técnica de microaeração, obtiveram eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio superiores a 97% tratando biogás com concentrações de H<sub>2</sub>S entre 3.300 e 33.800 ppmV.

Syed & Henshaw (2003) *apud* Syed *et al.* (2006) utilizaram um reator em escala laboratorial para tratamento de biogás, com eficiência máxima de remoção de H<sub>2</sub>S aplicando altas cargas de sulfeto de hidrogênio (1.323 a 1.451 gS<sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>.h). Krishnakumar *et al.* (2005) também utilizaram um reator biológico (*Thiobacillus denitrificans*) em escala laboratorial para tratamento de biogás e aplicaram elevadas cargas de sulfeto de hidrogênio (292 a 1.250 gS<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>), atingindo eficiências de remoção deste composto superiores a 90%.

Elevadas cargas também foram aplicadas por Janssen *et al.* (1997) *apud* Krishnakumar (2005), os quais utilizaram bactérias quimiotróficas (*Thiobacillus*) para atingirem eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S de 90%, aplicando cargas de 583 gS<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>. Eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S superiores a 94% foram obtidas por Lee *et al.* (2006) ao aplicarem cerca de 670 gS<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> ao reator biológico para tratamento de biogás com concentrações de sulfeto de hidrogênio entre 200 a 2.200 ppmV.

**Tabela 2.22** – Estudos de remoção de sulfeto de hidrogênio de fluxo gasoso empregando processos alternativos.

<b>Técnica de dessulfuração</b>	<b>Material / substância / microrganismo empregado (a)</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>Carga aplicada</b>	<b>Concentração de H<sub>2</sub>S no biogás bruto</b>	<b>Volume do leito / reator</b>	<b>Referência</b>
Não especificada	Dejetos bovinos digeridos anaerobiamente	> 80	24 – 112 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> -sólidos.h	1500 ppm (gás)	18,7 L	Zicari (2003)
Não especificada	Dejetos bovinos digeridos anaerobiamente	> 80	16 – 118 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> -sólidos.h	1500 ppm (gás)	2,45 L	
Adsorção em sólidos e oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias aeróbias oxidantes de enxofre imobilizadas em carvão ativado granulado	94,3–98,7	4,44 - 88,78 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	200 - 4.000 ppm (gás)	0,950 L	Rattanapan <i>et al.</i> (2008)
Adsorção em sólidos e oxidação (metabolismo biológico)	Bactérias aeróbias oxidantes de enxofre imobilizadas em carvão ativado granulado	100	11,51 g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> .h	200 ppm (gás)	0,950 L	



Em relação aos processos de dessulfuração alternativos, tem-se que os estudos avaliados atingiram eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio superiores a 80%. A carga de sulfeto de hidrogênio aplicada aos sistemas variaram entre 4,44 e 118 g H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, tratando biogás com concentrações de sulfeto de hidrogênio entre 200 e 4.000 ppmV.

Estes sistemas ainda precisam ser mais bem avaliados para completo entendimento do mecanismo de dessulfuração antes da aplicação destes em escala comercial.

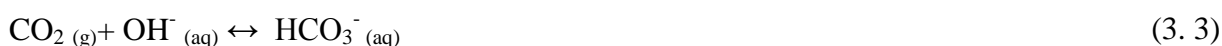
### 3 PREMISSAS E HIPÓTESES DE INVESTIGAÇÃO

#### 3.1. Dessulfuração química do biogás com regeneração biológica de íons hidroxila e enxofre coloidal

**Premissa:** A revisão da literatura mostra que a dessulfuração química do biogás com o uso de hidróxido de sódio é uma alternativa eficiente na remoção de H<sub>2</sub>S e com diversas aplicações bem sucedidas em escala industrial. Porém, duas principais desvantagens deste processo são apontadas (KOHL e NIELSEN, 1997, HORIKAWA, 2001, FRARE, 2006, ABATZOGLOU e BOVIN, 2008, GALANTE *et al.*, 2012):

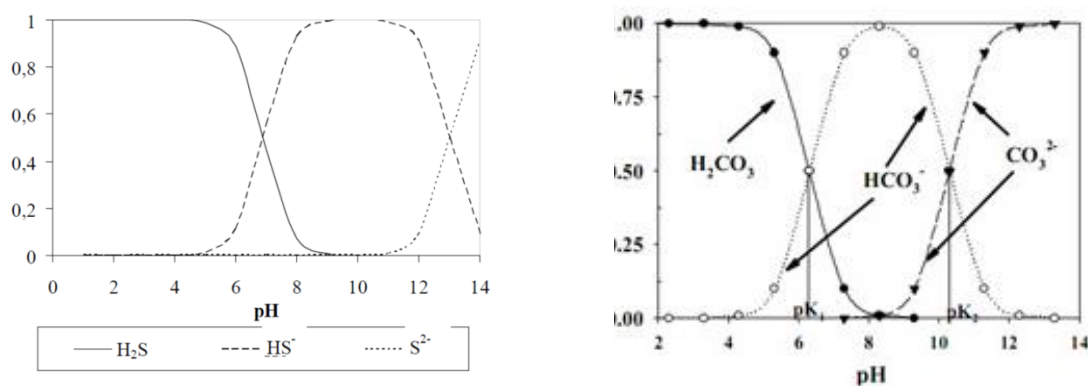
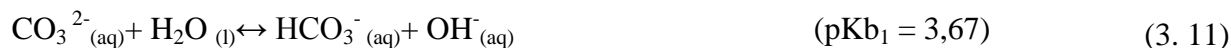
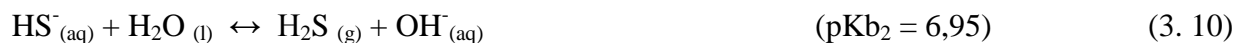
- i) O processo não é seletivo para o H<sub>2</sub>S, sendo que o CO<sub>2</sub> compete com H<sub>2</sub>S para reagir com o hidróxido de sódio;
- ii) O processo não é regenerativo, resultando em elevado consumo de hidróxido de sódio no processo de dessulfuração do biogás o que, por sua vez, acarreta em elevados custos de operação e geração de elevada quantidade de efluente do processo.

As reações químicas envolvidas no processo de dessulfuração química via hidróxido de sódio podem ser resumidas a seguir:



Verifica-se que, além da reação com o H<sub>2</sub>S, há também reatividade entre o CO<sub>2</sub> e as hidroxilas, possibilitando que o CO<sub>2</sub> seja removido concomitantemente, podendo incrementar o poder calorífico do biogás. Verifica-se ainda que o bicarbonato formado pode reagir com as hidroxilas e formar carbonato que por sua vez reage com o H<sub>2</sub>S.

Porém, a dissociação das espécies químicas e conseqüentemente as reações que ocorrerão são dependentes do pH do meio, como pode ser observado nas reações seguintes e Figura 3.1.



**Figura 3.1** – Diagrama de dissociação do sulfeto (esquerda) e ácido carbônico (direita) em água.

**Fonte:** Villalobos (2011).

Por outro lado, bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS) são largamente utilizadas em sistemas de dessulfuração do biogás (BUISMAN *et al.*, 1990; BUISMAN e LETINGA, 1990; ELIAS *et al.*, 2002; JIN *et al.*, 2005; SYED *et al.*, 2006, FORTUNY *et al.*, 2008, DÍAZ *et al.*, 2010).

A faixa de pH vai influenciar também na possível regeneração das hidroxilas, uma vez que o pH de crescimento dos principais microrganismos sulfoxidantes (*Thiobacillus novellus*, *Thiobacillus thioeparus*, *Thermothrix azorensis* e *Thiothrix nivea*) que sobrevivem em pH básico, é inferior a 9 (ver Tabela 2.14).

Desta maneira, com o controle do pH, alcalinidade, concentração de sulfeto dissolvido e controle microbiológico, torna-se possível associar o processo químico, responsável pela

remoção do H<sub>2</sub>S do fluxo gasoso, ao processo biológico, o qual possibilitará a regeneração das hidroxilas por meio das seguintes reações:



Verifica-se que a regeneração das hidroxilas ocorre a partir dos íons bissulfeto, bicarbonato e carbonato, sugerindo que as hidroxilas consumidas para remover CO<sub>2</sub> do fluxo gasoso podem ser regeneradas.

Desta forma, a associação de um sistema químico utilizando NaOH acoplado a um sistema de regeneração biológica possibilitaria reduzir as principais limitações do emprego de processos químicos para dessulfuração do biogás, visto que o reagente (hidroxilas) poderá ser regenerado e o enxofre, caso formado, poderá ser separado do meio líquido por uma etapa posterior de decantação. Ressalta-se que é importante controlar a injeção de oxigênio no meio, uma vez que o excesso pode acarretar no consumo de hidroxilas pela reação de oxidação do enxofre a sulfato.

**Hipótese 1:** Em sistemas de dessulfuração química utilizando somente hidróxido de sódio, o CO<sub>2</sub> exerce uma competição desigual com o H<sub>2</sub>S pela alcalinidade do meio. No entanto, em tais sistemas pode-se trabalhar com faixas de pH nas quais praticamente todo H<sub>2</sub>S introduzido se mantenha no meio líquido na forma de bissulfeto. Tal faixa de pH seria, também, mais apropriada para o desenvolvimento de bactérias sulfo-oxidantes.

**Hipótese 2:** A utilização de processo de dessulfuração bioquímica utilizando hidróxido de sódio com regeneração biológica das hidroxilas pode se constituir em uma eficiente alternativa para remoção de elevadas concentrações de H<sub>2</sub>S em biogás gerado a partir da metanização da vinhaça.

**Hipótese 3:** É possível regenerar as hidroxilas consumidas nos mecanismos reacionais de oxidação (HS<sup>-</sup>) e de neutralização (H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>) por meio da utilização de processo biológico devido a atuação de microorganismos oxidadores de sulfeto, resultando em menor demanda de hidróxido de sódio no processo de dessulfuração química. No entanto este processo exige

um controle eficiente na injeção de ar no sistema de modo a resultar em uma relação estequiométrica favorável.

**Hipótese 4:** Por meio do controle da injeção de oxigênio no meio é possível favorecer a geração de enxofre, evitando sua oxidação a tiosulfato e posteriormente a sulfato, que pode ser recuperado da fase líquida através de uma etapa posterior de sedimentação decantação.

## 4 OBJETIVOS

### 4.1. *Objetivo geral*

Desenvolver um sistema de dessulfuração que associe um processo químico a um biológico para remoção de elevadas concentrações de sulfeto de hidrogênio do biogás, com vistas ao seu aproveitamento energético.

#### 4.1.1. **Objetivos específicos**

##### *Objetivo Específico relacionado à Hipótese 1*

Verificar como ocorre a competição entre  $H_2S$  e  $CO_2$  com base nos resultados experimentais e nos cálculos referentes aos respectivos equilíbrios químicos, a fim de determinar a faixa de pH limite no qual a fração molar total de  $H_2S$  se encontra na forma de bissulfeto no líquido.

##### *Objetivo Específico relacionado à Hipótese 2*

Avaliar o desempenho operacional da torre de absorção venturi, operando com líquido proveniente de uma etapa de regeneração biológica das hidroxilas, buscando aplicar a maior carga volumétrica possível e atingir eficiências de remoção de  $H_2S$  acima de 99%.

##### *Objetivo Específico relacionado à Hipótese 3*

Avaliar a capacidade de manutenção de um pH favorável à solubilização do  $H_2S$  no meio líquido mediante o controle na injeção de oxigênio na torre de regeneração biológica, de forma a favorecer o desenvolvimento de microrganismos sulfoxidantes e, por conseguinte, reduzir o requerimento de adição de agente alcalinizante no sistema.

##### *Objetivo Específico relacionado à Hipótese 4*

Avaliar a viabilidade de formação e recuperação de enxofre coloidal por meio de um processo de decantação.

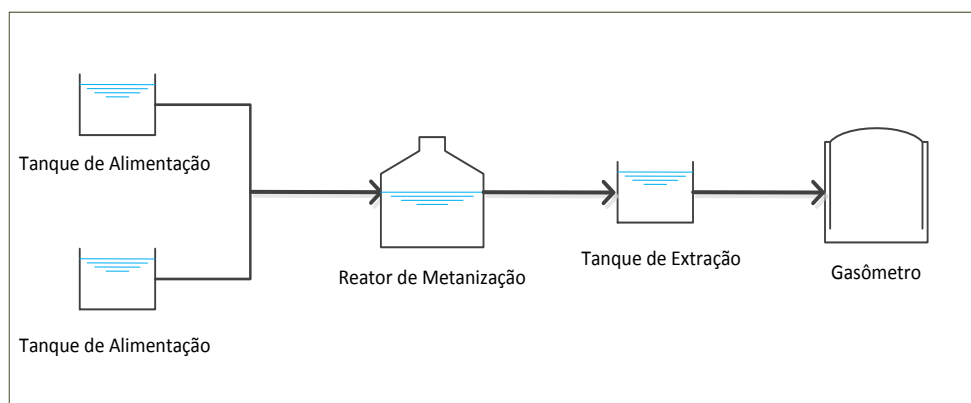
## 5 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida na Usina Monte Alegre (UMA), no município de Monte Belo, Minas Gerais, onde está em operação um sistema de metanização em escala piloto, ao qual foi acoplado o sistema de dessulfuração desenvolvido para a realização deste trabalho.

Na sequência são apresentados os Sistemas de Metanização e Dessulfuração utilizados na pesquisa, seguidos dos métodos de dimensionamento, monitoramento (sistema supervisor e análises físico-químicas), condições operacionais e análise da diversidade microbiana.

### 5.1. Sistema de Metanização

O sistema de metanização utiliza tecnologia desenvolvida pela empresa Methanum Resíduo e Energia, sendo composto por dois tanques de alimentação, um reator de metanização, um reservatório de armazenagem de lodo extraído (digestato) e um gasômetro para armazenamento do biogás (Figura 5.1).



**Figura 5.1** - Fluxograma dos componentes que integram o sistema de metanização

O reator de metanização é um modelo híbrido de  $10\text{m}^3$  de volume total (sendo  $8,5\text{m}^3$  de volume útil), operado em temperatura mesofílica ( $37^\circ\text{C}$ ) e carga orgânica volumétrica que varia de  $10$  a  $20\text{ kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ , tratando vinhaça *in natura* proveniente da destilaria da referida Usina.

Para o transporte do biogás gerado no sistema de metanização até o sistema de dessulfuração são utilizadas tubulações em aço inoxidável e PVC. Acoplada a esta tubulação encontra-se um sistema de desumidificação, cuja vazão é mensurada em dois medidores volumétricos de gás do tipo diafragma (LAO Indústria, modelos G1,6 e G2,5) sendo o biogás então encaminhado ao acumulador de gás (gasômetro), de laminado reforçado de PVC com  $9\text{m}^3$  de volume, cuja

função é estocar e homogeneizar o biogás gerado. Nesta linha está instalado um ponto de amostragem para o monitoramento da temperatura e das concentrações de metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) do biogás, realizado com o auxílio de um analisador portátil (Landtec GEM<sup>TM</sup>5000Plus).

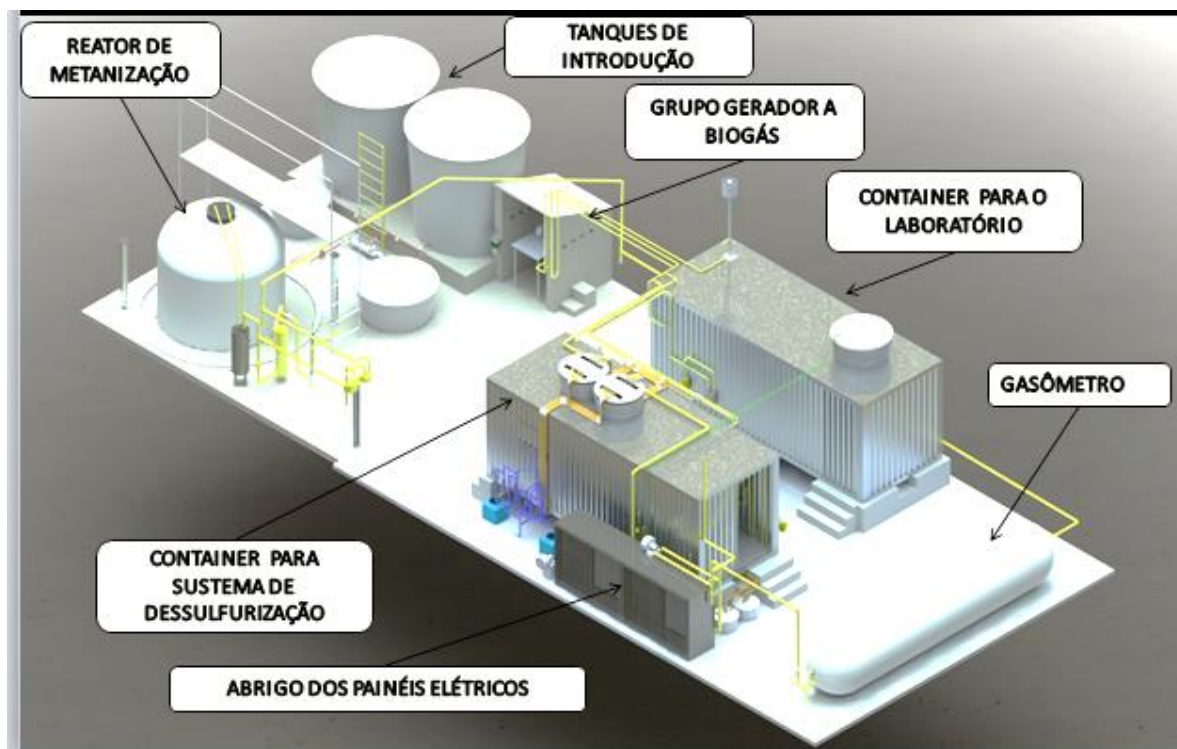
A Figura 5.2 apresenta uma imagem fotográfica do sistema de metanização.



**Figura 5.2** - Imagem do Sistema de Metanização da usina Monte Alegre

Em operação desde a safra de 2010, esta planta foi utilizada para fornecer o biogás gerado, uma vez que a mesma utiliza vinhaça proveniente do processo produtivo da UMA, onde são produzidos açúcar branco, açúcar do tipo VHP e etanol a partir do caldo, melaço ou mistura caldo/melaço, fornecendo, desta forma, biogás proveniente da metanização das diversas composições físico-químicas da vinhaça. A Figura 5.3 apresenta o desenho do aparato experimental indicando o sistema de metanização e o sistema de dessulfuração acoplado a esta instalação.





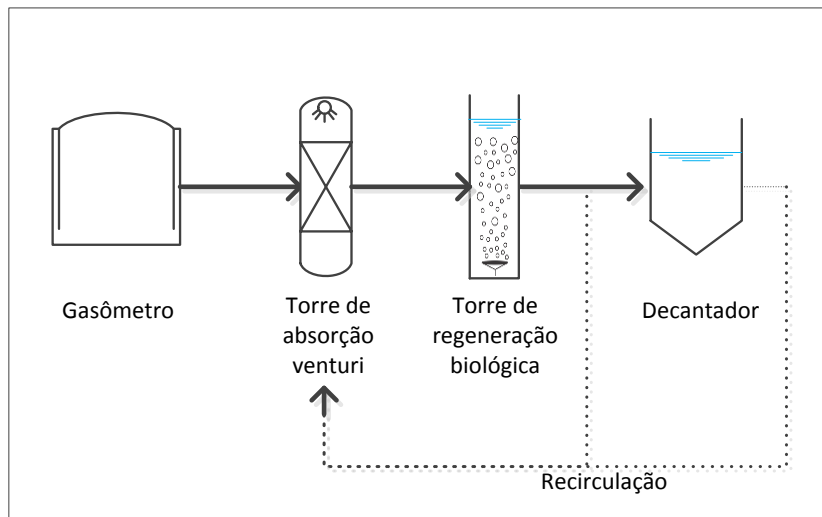
**Figura 5.3** - Aparato experimental indicando o Sistema de Metanização e o Sistema de Dessulfuração utilizados na pesquisa

## **5.2. Aparato Experimental**

Para avaliar a remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás, associou-se ao Sistema de Metanização descrito um sistema de dessulfuração química com regeneração biológica das hidroxilas, concebido para operar com os seguintes componentes:

- Torre de absorção venturi (TAV);
- Torre de regeneração biológica (TRB) da fase líquida;
- Decantador lamelar (DL).

O sistema desenvolvido é apresentado esquematicamente na Figura 5.4 e seus componentes são descritos individualmente nos itens seguintes.



**Figura 5.4** - Sistema de dessulfuração química com regeneração biológica dos íons hidroxila

### 5.2.1. Torre de absorção Venturi (TAV)

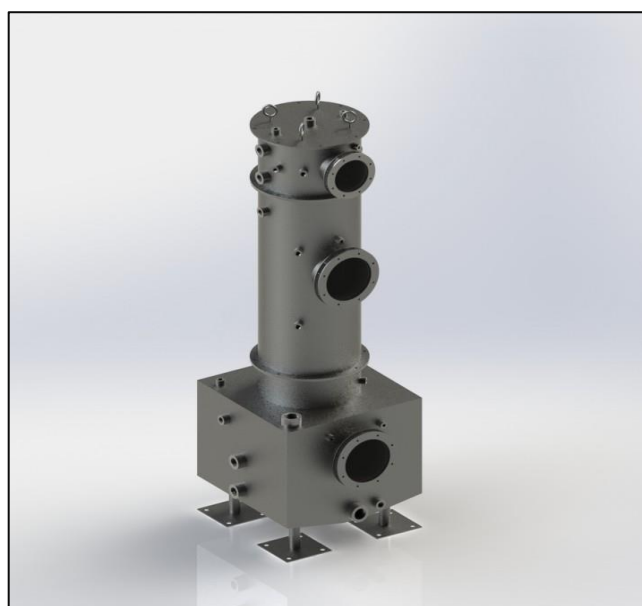
A torre de absorção do tipo venturi é construída em aço inoxidável e possui volume útil para reação de 1,2L, sendo dividida em três partes principais: cabeça, cilindro central, onde ocorre a reação e o plenum, na parte inferior do equipamento.

A eficácia do equipamento é obtida ao pulverizar o líquido (solução alcalina), operação que eleva substancialmente a área interfacial deste, otimizando a transferência de fase do  $H_2S$ . Uma vantagem em se utilizar este sistema para remoção de  $H_2S$  é que incrustações de enxofre no venturi são evitadas devido à alta velocidade do líquido-gás.

O equipamento possui diversos pontos para acoplamento para sensores e transmissores de variáveis físico-químicas, de forma a possibilitar o monitoramento da unidade. A Figura 5.5 e Figura 5.6 ilustram este equipamento.



**Figura 5.5** - Isométrica lateral direita da torre de absorção venturi



**Figura 5.6** - Isométrica lateral esquerda da torre de absorção venturi

O biogás proveniente do gasômetro é direcionado através de uma tubulação e introduzido na cabeça da TAV. São mensuradas a vazão, temperatura, pressão, e as concentrações de metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) do biogás (biogás afluyente).

A solução líquida (hidróxido de sódio ou lodo) também é introduzida em uma tubulação localizada na cabeça da TAV, sendo o sistema operado em co-corrente entre as fases líquida e

gás. Ao serem direcionados aos canais do venturi, cria-se uma zona de turbulência de forma a otimizar o contato líquido-gás, e conseqüentemente a reação química com o hidróxido de sódio ou lodo utilizados no sistema, possibilitando a solubilização e conseqüente remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás.

O biogás tratado sai por uma tubulação localizada na lateral inferior da torre de reação, sendo novamente mensuradas a vazão, temperatura, pressão, e as concentrações de metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) do biogás (biogás efluente).

Para monitoramento da fase líquida, foram instalados no plenum da TAV sensores para monitoramento de pH, temperatura e potencial de oxi-redução (ORP), um transdutor de condutividade e uma chave de nível do tipo condutiva.. O líquido tem sua vazão medida através de um rotâmetro e em seguida é enviado por uma bomba centrífuga à um trocador de calor, para manutenção da temperatura e direcionado à torre de pré-condicionamento da fase líquida.

### **5.2.2. Torre de regeneração biológica (TRB)**

A torre de regeneração biológica (TRB) da fase líquida é construída em aço inoxidável, possui formato cilíndrico e volume útil de 96,4 litros, sendo constituída por duas partes denominadas plenum (parte inferior) e torre de reação.

Na torre, o líquido é introduzido pela parte inferior (plenum) e removido pela parte superior da torre de reação. Uma bomba do tipo centrífuga injeta ar atmosférico pela base do equipamento de forma a solubilizar oxigênio no meio líquido.

A fim de promover a retenção da biomassa, foi desenvolvido um meio suporte circular, com fios de nylon de 0,1 mm de diâmetro e 1 m de comprimento afixados na parte superior da torre. A Figura 5.7 apresenta a imagem isométrica frontal da torre de regeneração biológica (TRB) (esquerda) e o meio suporte utilizado (direita).



**Figura 5.7** - Vista frontal da torre de regeneração biológica (TRB) (esquerda) e meio suporte utilizado (direita).

Para o controle e monitoramento a torre possui chave de nível do tipo condutiva, para supervisionar o volume mínimo e máximo de líquido no sistema, sensores de pH/ORP/ Temperatura e OD, instalados na lateral da base da torre de reação.

O líquido resultando desta etapa do processo é então direcionado ao decantador lamelar (DL) da fase líquida. O aporte de NaOH foi realizado através da parte superior da mesma, uma vez que a mesma é aberta à atmosfera, com o auxílio de uma bomba dosadora.

### **5.2.3. Decantador lamelar (DL)**

O decantador do tipo lamelar é constituído por calha, lamelas, corpo do decantador e estrutura de sustentação. A função da calha é coletar líquido sobrenadante e das lamelas é realizar efetivamente a separação sólido/líquido. Já o corpo do decantador recebe as lamelas e a calha, enquanto que a estrutura de sustentação comporta todo o equipamento.

A Figura 5.8 e Figura 5.9 apresentam imagens isométricas do decantador lamelar, em suas faces direita e esquerda.



**Figura 5.8** Isométrica lateral esquerda do decantador lamelar



**Figura 5.9-** Isométrica lateral direita do decantador lamelar

O líquido proveniente da TRB é bombeado até a câmara do decantador, onde as lamelas são dispostas em módulos e com inclinação de  $60^\circ$ , fazendo com que as partículas sólidas existentes no líquido sedimentem suavemente em direção a um poço de coleta instalado abaixo dos módulos, enquanto que o líquido tratado permaneça em fluxo ascendente.

Para monitoramento desta etapa do processo, o decantador lamelar possui dois sensores de pH/ORP/temperatura, introduzidos por pontos de entrada inclinados e distribuídos verticalmente na lateral do corpo do decantador com a finalidade de monitorar tais parâmetros

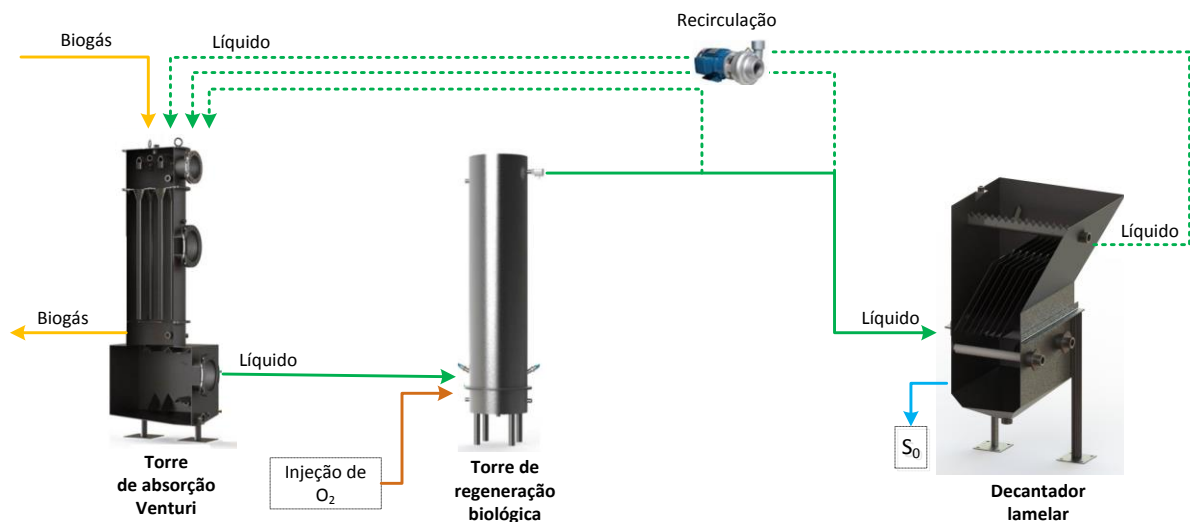
do líquido sobrenadante, que possui baixa carga de sólidos, assim como do líquido que se encontra na base do corpo do decantador, cuja concentração de sólidos é maior.

A chave de nível condutiva é instalada através de um orifício que se encontra no topo do decantador e suas hastes acompanham paralelamente toda a extensão da placa vertical posterior do equipamento. Desta forma, sua montagem não interfere no funcionamento das lamelas e/ ou do equipamento e, assim, os níveis mínimo e máximo serão garantidos, de forma que o decantador não opere em ausência de fluxo ou então possa transbordar.

O corpo do decantador possui fundo cônico para facilitar a limpeza e remoção dos sólidos sedimentados do decantador, e é realizada através de um ponto de saída de purga situado em sua parte inferior.

O líquido sobrenadante sai do equipamento por um flange situado na parte superior do corpo decantador e é enviado à TAV.

A Figura 5.10 apresenta o fluxograma simplificado do processo de dessulfuração, indicando os fluxos de biogás (amarelo), de líquidos (verde), de oxigênio (laranja) e de enxofre coloidal (azul), caso formado e passível de recuperação.



**Figura 5.10** - Fluxograma do processo

### 5.3. Dimensionamento do sistema de dessulfuração

Foi realizado um balanço de massa para dimensionar o volume dos equipamentos bem como as vazões necessárias para as diversas bombas e sopradores do sistema de dessulfuração. Além de fundamental para o dimensionamento, o domínio do fluxo de matéria no sistema pode auxiliar na tomada de decisões no processo industrial, de forma a avaliar as melhores práticas operacionais a serem adotadas. A seguir são apresentados os principais cálculos utilizados.

#### 5.3.1. Relações Estequiométricas

##### 5.3.1.1. Hidróxido de Sódio (NaOH)

A demanda estequiométrica de NaOH na TAV foi calculada a partir das seguintes reações:



Com base nas reações apresentadas, pode-se estabelecer as seguintes relações:

- Demanda de Hidróxido de Sódio: 2,35 gNaOH/gOH<sup>-</sup>
- Produtividade de hidroxilas (OH<sup>-</sup>): 0,42gOH<sup>-</sup>/gNaOH

A demanda estequiométrica de hidroxilas na TAV é regida pela seguinte reação:



Consegue-se, portanto, estabelecer as seguintes relações:

- Demanda de hidroxila: 0,5 gOH<sup>-</sup>/gH<sub>2</sub>S
- Demanda de Hidróxido de Sódio: 1,17 gNaOH/gH<sub>2</sub>S
- Produtividade de Água: 0,53 gH<sub>2</sub>O/gH<sub>2</sub>S
- Produtividade de HS<sup>-</sup>: 0,97gHS<sup>-</sup>/gH<sub>2</sub>S

##### 5.3.1.2. Oxigênio (O<sub>2</sub>)

A demanda por O<sub>2</sub> ocorre tanto nos processos de dessulfuração, quanto na regeneração das soluções utilizadas. Estes processos serão detalhados na sequência.



### 5.3.1.2.1. Processo de Dessulfuração

Na torre de regeneração biológica da fase líquida a demanda estequiométrica de O<sub>2</sub> para a geração de enxofre coloidal (S<sup>0</sup>) é dada pela seguinte reação:



Com base na reação dada, pode-se estabelecer as seguintes relações:

- Demanda de oxigênio: 0,47gO<sub>2</sub>/gH<sub>2</sub>S
- Produtividade de água: 0,53gH<sub>2</sub>O/gH<sub>2</sub>S
- Produtividade de enxofre coloidal: 0,94gS<sub>8</sub>/gH<sub>2</sub>S

Em função da quantidade de O<sub>2</sub> introduzido no sistema, poderá ocorrer a geração de Sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), ao invés de S<sub>8</sub>. A demanda estequiométrica de O<sub>2</sub> para a geração de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) na torre de regeneração biológica é dada pela seguinte reação:



Com base na reação acima, pode-se estabelecer as seguintes relações:

- Demanda de oxigênio: 1,88gO<sub>2</sub>/gH<sub>2</sub>S
- Produtividade de sulfato: 2,82gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/gH<sub>2</sub>S
- Produtividade do íon H<sup>+</sup>: 0,06gH<sup>+</sup>/gH<sub>2</sub>S

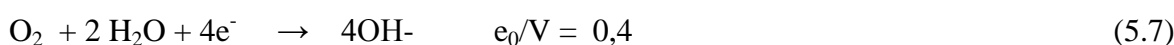
### 5.3.1.2.2. Processo de Regeneração

A regeneração do hidróxido de sódio ocorre de forma indireta, em função da disponibilização do íon OH<sup>-</sup>. Esta etapa ocorrerá na torre de regeneração biológica, conforme a reação a seguir:



De acordo com a reação dada, obtêm-se a seguinte relação:

- Produtividade de Enxofre Coloidal: 0,97gS<sub>8</sub>/gHS<sup>-</sup>



Para a reação onde ocorre a redução do oxigênio tem-se

- Produtividade de Hidroxilas : 1.062 g OH<sup>-</sup>/ g O<sub>2</sub>

### 5.3.2. Cálculo do Balanço de Massa Preliminar

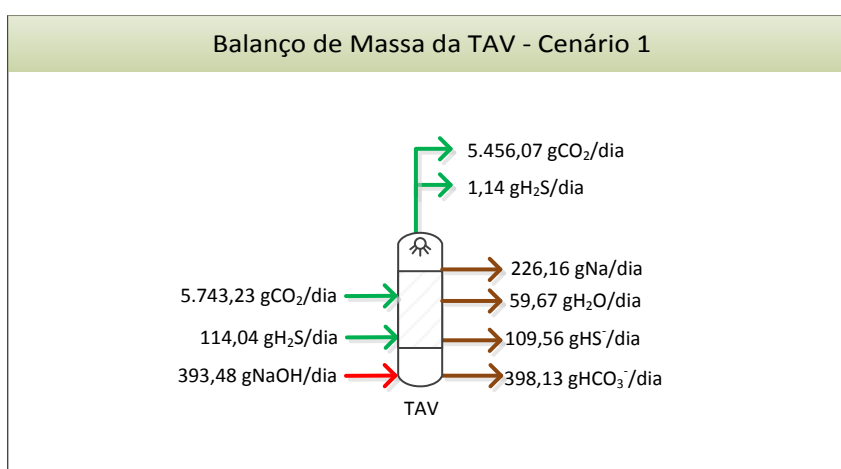
Com base nas relações estabelecidas no item anterior, pode-se estimar as principais variáveis do Balanço de Massa da unidade de dessulfuração.

A Tabela 5.1 apresenta a composição do biogás considerada para o balanço de massa. Foram consideradas duas condições para a composição do biogás, pois a concentração de H<sub>2</sub>S varia em função do processo produtivo da usina. As concentrações mínima e máxima consideradas foram baseadas em valores médios obtidos para estes parâmetros, tendo como base o biogás gerado na Unidade de Metanização da vinhaça.

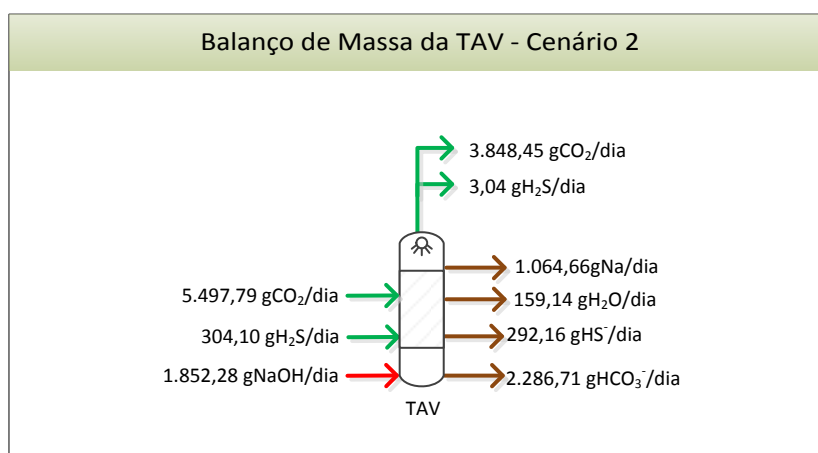
**Tabela 5.1-** Composição do biogás *in-natura*

Parâmetro	Unidade	Valor	
		Cenário 1	Cenário 2
Vazão de biogás	Nm <sup>3</sup> .dia <sup>-1</sup>	10,0	10,0
Concentração de H <sub>2</sub> S	ppmV	7.500	20.000
Concentração de CO <sub>2</sub>	% v/v	29,25	28,00
Concentração de CH <sub>4</sub>	% v/v	70,00	70,00
Eficiência de remoção de H <sub>2</sub> S	%	99	99
Eficiência de remoção de CO <sub>2</sub>	%	5	30

Com base nas relações estabelecidas e eficiências esperadas, elaborou-se o balanço de massa para duas condições operacionais estabelecidas, as quais são representadas na Figura 5.11 e Figura 5.12.



**Figura 5.11 –** Balanço de massa para o cenário 1.



**Figura 5.12 – Balanço de massa para o cenário 2.**

Cabe salientar que os balanços de massa apresentados não consideram qualquer competição bioquímica, tais como a utilização de O<sub>2</sub> por outros microrganismos presentes. Estes cálculos foram realizados de forma a oferecer uma base para o dimensionamento do sistema.

#### **5.4. Análises Físico Químicas**

As concentrações de sulfato e sulfeto foram determinadas em um espectrofotômetro visível portátil (DR800, Hach), utilizando-se os reagentes SulfaVer (CAT-21067-69, Hach) para sulfato e sulfeto 1 (1816-32, Hach) e sulfeto 2 (1817-32, Hach) para análise de sulfeto.

A concentração da Demanda Química de Oxigênio foi determinada em amostras submetida à 150°C por duas horas em um Reator da marca Hach, modelo DQO DRB200. Logo após este procedimento a amostra é resfriada e em seguida analisada em um espectrofotômetro visível portátil (DR800, Hach) utilizando o reagente dicromato de potássio (CAT-21.259.25 faixa de detecção de 1.500 a 15.000mg.L<sup>-1</sup>)

A concentração de enxofre foi determinada através da adaptação ao método AOAC n° 980.02.

Inicialmente realizou-se etapas de separação dos sólidos nas amostras (100mL), onde as mesmas foram submetidas por um processo de centrifugação, lavagem e secagem. Após separação dos sólidos, o enxofre foi então solubilizado utilizando solução alcoólica de hidróxido de potássio. Em seguida tais amostras foram aquecidas por um período de 10 minutos a uma temperatura de 100°C. Feito isso o enxofre foi oxidado a sulfato utilizando peróxido de Hidrogênio. A concentração de sulfato foi então determinada utilizando técnicas

espectrofotométricas já descritas acima. Utilizando estequiometria básica determinou-se a concentração de enxofre no lodo.

A temperatura e as concentrações de metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e oxigênio (O<sub>2</sub>) no biogás foram aferidas com um analisador de gás portátil (LandtecGEM<sup>TM</sup>5000Plus) para o biogás afluente ao sistema de dessulfuração e com um analisador de gás contínuo (Landtec GA<sup>TM</sup>3000).

O monitoramento do pH, temperatura e ORP na TAV, TRB e DL foi realizado com transdutores combinados (Endress + Hauser modelo CPS16D-1009/0).

O oxigênio dissolvido na torre de regeneração foi mensurado por um transdutor de oxigênio dissolvido, (Endress + Hauser, modelo COS61D-1077/0) na TRB. A condutividade do líquido das TAV e da TRB foi mensurada por um transdutor de condutividade (Endress + Hauser modelo CLS21D-C1EG). A alcalinidade do reator foi aferida com o auxílio de um titulador automático (HI-902, Hanna). As vazões do biogás foram mensuradas por medidores de gás do tipo diafragma (LAO Indústria, modelos G1,6 e G2,5), instalados em diferentes pontos da linha de gás.

Todos os transdutores são acoplados a um sistema de automação e monitoramento, que armazena os dados para posterior análise dos mesmos. Os pontos de amostragem e frequência das análises físico-químicas são apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2 - Monitoramento dos parâmetros obtidos no experimento**

Parâmetro	Biogás afluente	Biogás efluente	TAV	TRB	DL
Temperatura	On-line	On-line	On-line	On-line	On-line
Vazão	On-line	On-line	5X por semana	5X por semana	5X por semana
Pressão	On-line	On-line	On-line	On-line	-
pH	-	-	On-line	On-line	On-line
ORP	-	-	On-line	On-line	On-line
OD	-	-	-	On-line	-
Condutividade	-	-	on line	on line	-
DQO	-	-	-	5X por semana	-

Parâmetro	Biogás afluente	Biogás efluente	TAV	TRB	DL
Sulfato	-	-	-	5X por semana	-
Sulfeto	-	-	-	5X por semana	-
Enxofre	-	-	2 X por semana	2 X por semana	-
CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub>	3X ao dia	On-line	-	-	-
O <sub>2</sub>	3X ao dia	On-line	-	-	-

### 5.5. Tratamento dos dados

A conversão da vazão em unidade de m<sup>3</sup>/h para Nm<sup>3</sup>/h foi realizada automaticamente pelo CLP utilizando a seguinte equação:

$$Q_1 = Q_2 \times \left(\frac{T_p}{T_r}\right) \times \frac{[P_r - (P_v \times R_h)]}{P_p} \quad (5.7)$$

Na qual:

Q<sub>1</sub>: Vazão em Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>;

Q<sub>2</sub>: Vazão em m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>;

T<sub>p</sub>: Temperatura padrão em Kelvin (273,15 K = 0 °C);

T<sub>r</sub>: Temperatura real do biogás em Kelvin;

P<sub>p</sub>: Pressão padrão em bar absoluto;

P<sub>r</sub>: Pressão real do biogás em bar absoluto

P<sub>v</sub>: Pressão parcial de vapor em bar absoluto

R<sub>h</sub>: Umidade relativa local (%)

A carga total encontrada de H<sub>2</sub>S em ppmV foi convertida para a unidade de concentração (g.m<sup>-3</sup>) e utilizada para o cálculo da Carga volumétrica aplicada de H<sub>2</sub>S através da equação abaixo:

$$\text{Carga Volumétrica H}_2\text{S} = \frac{Q \times C_{\text{H}_2\text{S}}}{V_{\text{útil}}} \quad (5.8)$$

A eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S (ER), para a TAV foi calculada a partir das diferenças entre as concentrações de H<sub>2</sub>S encontradas no biogás após os tratamentos biológico e químico e da concentração de H<sub>2</sub>S encontrada no biogás bruto após o armazenamento pelo gasômetro.

A Eficiência de Remoção de H<sub>2</sub>S indica o percentual de H<sub>2</sub>S eliminado no tratamento, sendo obtida de acordo com a seguinte equação:

$$ER = \frac{C_{inH_2S} - C_{outH_2S}}{C_{inH_2S}} \times 100 \quad (5.9)$$

Na qual:

ER: Eficiência de Remoção (%)

C<sub>in</sub>: Concentração de H<sub>2</sub>S na entrada dos sistemas

C<sub>out</sub>: Concentração de H<sub>2</sub>S na saída dos sistemas

A Capacidade de Eliminação indica a massa de H<sub>2</sub>S eliminada por unidade de tempo e volume do sistema de reação, sendo obtida de acordo com a seguinte equação:

$$CE = (C_{in} - C_{out}) \times \frac{Q}{V} \quad (5.10)$$

Na qual:

CE: Capacidade de eliminação (g.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

C<sub>in</sub>: Concentração de H<sub>2</sub>S na entrada dos sistemas (g);

C<sub>out</sub>: Concentração de H<sub>2</sub>S na saída dos sistemas (g);

Q: Vazão de biogás (L.s<sup>-1</sup>)

V: volume útil do reator (L)

O tempo de residência no sistema (TR) foi calculado segundo a equação abaixo:

$$TR = \frac{V}{Q} \quad (5.11)$$

Na qual:

TR: Tempo de residência (s)

V: volume útil do reator (L)

Q: vazão de biogás (L.s<sup>-1</sup>)

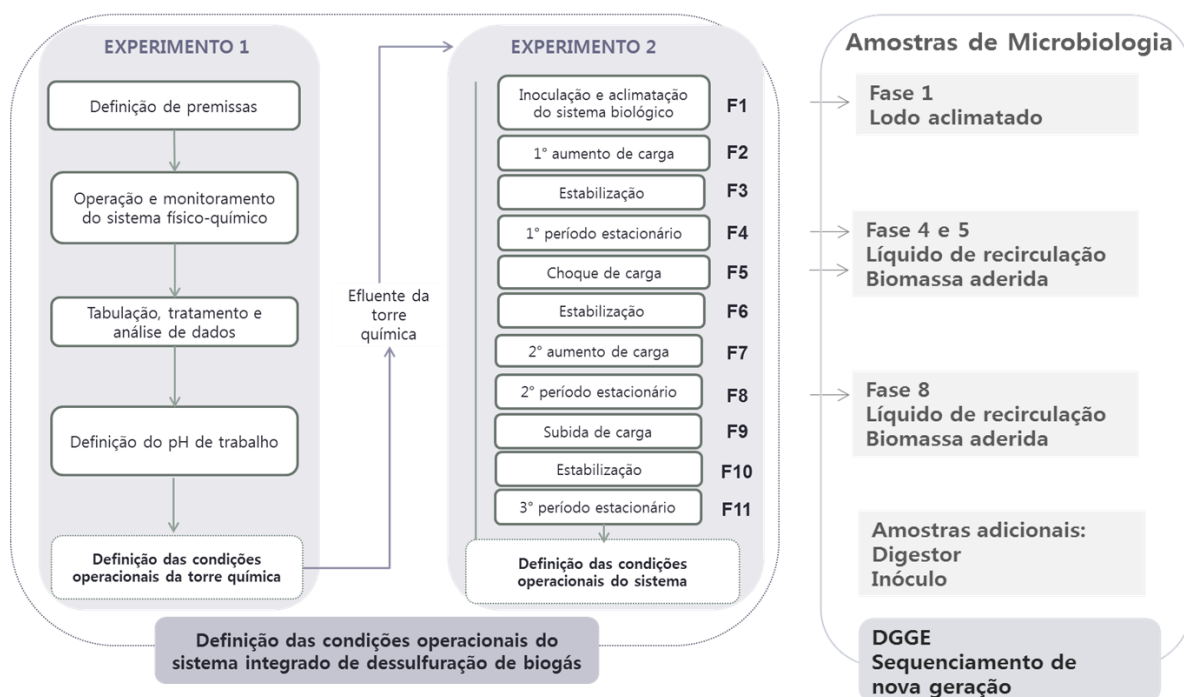
## **5.6. Desenho experimental**

O desenvolvimento da pesquisa para avaliar a eficiência de um sistema de dessulfuração de biogás associando processos químicos e biológicos teve como base dois experimentos principais, realizados em bateladas, a saber:

1. Definição do pH ideal limite no qual o sistema detém a maior fração molar de bissulfeto na solução;
2. Operação em contínuo da TAV em associação com a TRB e DL, visando minimizar o consumo de reagentes químicos (NaOH). Como não foi conseguido sedimentar enxofre, os resultados apresentados se restringirão aos obtidos na TAV e TRB.

Cada experimento, por sua vez, foi conduzido em etapas, de modo a possibilitar a avaliação do desempenho do sistema em diferentes condições operacionais. Desta maneira, foi possível determinar as condições operacionais nas quais foram obtidas elevados valores de eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S com reduzido consumo de reagentes. A Figura 5.13 apresenta, esquematicamente, as etapas de cada experimento, bem como a interação dos mesmos ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

Ressalta-se que a definição de parâmetros operacionais do sistema de dessulfuração de forma integrada, tais como temperatura e pH, fundamentou-se nas limitações e potencialidades de cada processo (químico e biológico). Ou seja, buscou-se operar o sistema de modo a potencializar o ótimo funcionamento após integração dos processos e minimizar as limitações de cada unidade em separado, elevando, assim, a eficiência do sistema integrado.



**Figura 5.13** – Resumo esquemático da pesquisa para desenvolvimento de um sistema de dessulfuração de biogás, associando processos químicos e biológicos.

O Experimento 1 teve como objetivo definir as condições operacionais para a torre química (TAV), estabelecendo, principalmente, o pH ideal para ser empregado no segundo experimento, de forma a garantir elevadas eficiências de remoção de  $H_2S$  do biogás e propiciar o desenvolvimento de microrganismos sulfo-oxidantes. Para tanto, operou-se o sistema em bateladas, aplicando uma vazão constante de biogás, recirculando uma solução absorvente com uma concentração inicial de NaOH pré-estabelecida e monitorando os parâmetros operacionais até que fossem observadas reduções nas eficiências de remoção de  $H_2S$ . Ao recircular a solução absorvente, reduz-se a alcalinidade desta, possibilitando inferir sobre a concentração inicial de NaOH necessária para adequado funcionamento do sistema químico.

Após definição das condições operacionais da torre química, procedeu-se o desenvolvimento do Experimento 2, o qual visou determinar a operacionalização do sistema químico acoplado ao sistema de regeneração biológica das hidroxilas, em circuito fechado. Para tanto, submeteu-se o sistemas a diferentes cargas de sulfeto de hidrogênio e avaliou seu desempenho por meio de monitoramento contínuo.

A seguir, apresenta-se uma breve descrição da metodologia adotada em cada experimento, especificando as atividades previstas para cada uma das etapas.



## 5.6.1. Experimento 1

### 5.6.1.1. Definição de premissas

Para que ocorra a remoção de H<sub>2</sub>S do fluxo gasoso por meio de processos químicos, deve-se garantir o efetivo contato entre a fase gasosa e a solução líquida. Para tanto, optou-se por empregar um lavador do tipo Venturi para tal finalidade, alimentando este sistema com biogás e solução de hidróxido de sódio. A concentração inicial da solução de hidróxido de sódio aplicada ao sistema foi estipulada em  $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 5.6.1.2. Operação e monitoramento contínuo do sistema químico

Após comissionamento da unidade e definição das premissas iniciais, operou-se a torre química com uma vazão constante de biogás e com as linhas de fluxo da fase líquida circulando em sistema fechado (recirculação). Ao longo da operação da unidade, monitorou-se continuamente o processo, sem acréscimo de reagente (NaOH) e/ou purga da solução absorvente, até atingir a mínima concentração de NaOH. Os ensaios foram realizados em quintuplicata.

Para o fluxo de biogás, os parâmetros monitorados durante o Experimento 1, na linha afluenta e efluente, foram: vazão de biogás, concentração de H<sub>2</sub>S, concentração de O<sub>2</sub>, concentração de CO<sub>2</sub>, concentração de CH<sub>4</sub>, pressão e temperatura.

Para a fase líquida (solução absorvente), os parâmetros monitorados ao longo da operação do sistema foram: alcalinidade, concentração de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), (concentração de sulfeto (S<sup>2-</sup> e HS<sup>-</sup>), pH e condutividade. A concentração de sulfeto, sulfato foram determinadas utilizando técnicas de espectrofotometria. Alcalinidade total e bicarbonato, pH e condutividade foram mensuradas respectivamente por, potenciometria, condutivimetria.

### 5.6.1.3. Tabulação, tratamento e análise de dados

Após exportação dos dados do sistema supervisorio, estes foram submetidos a tratamento analítico, e posteriormente foram gerados gráficos do tipo *box plot* para avaliar a variação dos parâmetros monitorados em diferentes estágios dos ensaios.

Para o eixo das abscissas, optou-se por utilizar a massa acumulada de sulfeto afluenta ao sistema ou a alcalinidade da solução. Estes dois parâmetros remetem a ideia de tempo decorrido do ensaio, visto que a vazão de biogás e a concentração de sulfeto de hidrogênio são relativamente constantes ao longo do experimento, sendo que obviamente a carga de H<sub>2</sub>S aplicada também era constante; e a alcalinidade tende a reduzir com o decorrer do ensaio

devido ao consumo de hidroxilas da solução para solubilização do  $H_2S$ . Ademais, desta maneira é possível, em gráficos do tipo *box plot*, correlacionar a massa acumulada de sulfeto removido e a alcalinidade da solução absorvente com outros parâmetros, tais como eficiência de remoção de  $H_2S$  do biogás na TAV e sulfeto dissolvido na solução absorvente.

#### 5.6.1.4. Definição da solução de NaOH a ser empregada

Após desenvolvimento dos gráficos, estes foram comparados e discutidos, de modo a identificar a mínima concentração de NaOH na solução absorvente para obter a alcalinidade necessária para atingir eficiências de remoção de  $H_2S$  capazes de promover o aproveitamento energético do biogás.

Esta concentração de hidróxido de sódio foi, então, assumida como a ideal para operação da torre química, visto que há reduzido consumo de reagentes (NaOH), menor demanda biológica para regeneração desta alcalinidade na etapa posterior e permitir obter elevados valores de eficiência de remoção de  $H_2S$  do biogás.

### 5.6.2. Experimento 2

Definidas as condições operacionais da torre química e com o conhecimento das características físico-químicas do efluente líquido desta unidade, procedeu-se o desenvolvimento do Experimento 2.

O experimento foi concebido para operar em diferentes etapas, sendo que a duração específica de cada uma das fases experimentais foi sendo estabelecida no decorrer do experimento, em função da resposta do sistema com relação às condições de operação impostas. A meta estabelecida foi de que, ao longo de todo o experimento, a eficiência de remoção deveria ser sempre superior a 99%, de forma a possibilitar gradativos incrementos de carga ao longo das fases, a fim de avaliar seu efeito sobre a eficiência de remoção de  $H_2S$  do sistema. Como verificou-se alta eficiência da TRB em relação à regeneração das hidroxilas, os resultados apresentados se limitarão aos verificados na TAV e TRB.

As fases pré-definidas serão descritas separadamente na sequência.

#### 5.6.2.1. Inoculação e aclimatação do sistema biológico (Fase 1)

O inóculo da torre de regeneração foi produzido anteriormente ao início dos experimentos, tendo sido coletado diretamente no tanque de extração do sistema de metanização de vinhaça (descrito no item 5.1.). Para aclimatação desta biomassa, foi injetado ar difuso no tanque de

extração (volume de  $2\text{m}^3$ ) durante 15 dias, a uma vazão de  $4,5\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ . Posteriormente, o inóculo foi submetido a pulsos de injeção de  $\text{H}_2\text{S}$ , diariamente, com uma carga equivalente a  $15\text{g H}_2\text{S}\cdot\text{d}^{-1}$  durante um período de 10 dias. Após este procedimento, o inóculo foi transferido para a torre de regeneração da solução alcalina absorvente. O experimento foi então iniciado, sendo que a vazão de recirculação de líquido foi mantida em  $1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  e foi aplicada uma carga inicial de  $3,4\text{ kg H}_2\text{S}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ , sendo mantida até que o sistema apresentasse uma  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  igual ou superior a 99%.

#### 5.6.2.2. 1º Aumento de carga (Fase 2)

5.6.2.3. **Após inoculação do sistema e aclimatação da biomassa, iniciou-se o aumento da carga de  $\text{H}_2\text{S}$  aplicada ao sistema. Para tanto, realizou-se sucessivos incrementos de carga até que o sistema apresentasse  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  inferior a 99%.**

#### 5.6.2.3. Estabilização do Sistema (Fase 3)

Período necessário para conseguir uma  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  superior a 99%, onde a carga era mantida, reduzida ou ligeiramente incrementada.

#### 5.6.2.4. 1º período estacionário (Fase 4)

Período de no mínimo 10 (dez) dias onde a carga foi mantida constante e a  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  superior a 99%.

#### 5.6.2.5. Choque de carga (Fase 5)

Com o objetivo de elevar a robustez do sistema e favorecer a seleção de microrganismos mais resistentes a elevadas concentrações de sulfeto dissolvido, elevou-se abruptamente a carga média de  $\text{H}_2\text{S}$  aplicada ao sistema biológico.

#### 5.6.2.6. Estabilização do Sistema (Fase 6)

Após desestabilização do sistema, ocasionada pelo repentino aumento de carga de  $\text{H}_2\text{S}$  aplicada ao sistema de regeneração da alcalinidade, procedeu-se a redução da carga aplicada, a valores inferiores à carga média aplicada no primeiro período estacionário, com o objetivo de reestabelecer as condições de estabilidade do sistema. Para tanto, considerou-se que quando o sistema passasse a apresentar maior estabilidade seria um indicativo de que os microrganismos mais resistentes estariam se replicando, possibilitando a ampliação progressiva da eficiência e maior capacidade de assimilação de carga.

#### 5.6.2.7. 2º Aumento de Carga e Estabilização do Sistema(Fase 7)

Após estabilização da biomassa realizada após o choque de carga, iniciou-se o aumento da carga de H<sub>2</sub>S aplicada ao sistema. Para tanto, realizou-se sucessivos incrementos de carga até que o sistema apresentasse ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> inferior a 99%. Como o sistema foi rapidamente estabilizado, não foi necessário estabelecer uma fase posterior de estabilização.

#### 5.6.2.8. 2º Período estacionário (Fase 8)

Operação e monitoramento do sistema em regime estacionário compreendido por um período igual ou superior a 10 dias, aplicando uma carga de H<sub>2</sub>S, no mínimo, semelhante à aplicada no primeiro período estacionário. Esta etapa teve como objetivo permitir o reestabelecimento integral do consórcio sulfo-oxidante e avaliar a eficiência do sistema operando sem variação de parâmetros operacionais.

#### 5.6.2.9. Subida de carga (Fase 9)

Com o propósito de verificar a capacidade de eliminação de H<sub>2</sub>S do novo consórcio sulfo-oxidante, supostamente selecionado após o choque de carga e consolidado nas etapas de estabilização e segundo período estacionário, elevou-se, gradativamente, a carga aplicada ao sistema. A motivação para esse segundo aumento de carga foi a de alcançar elevadas eficiências de remoção de sulfeto por vias biológicas e, conseqüentemente, regenerar hidroxila, aplicando cargas de H<sub>2</sub>S superiores às aplicadas durante os períodos estacionários anteriores. Isso possibilitaria conceber um sistema mais compacto para uma determinada concentração de H<sub>2</sub>S de hidrogênio no biogás.

#### 5.6.2.10. Estabilização do Sistema (Fase 10)

Verificou-se que o sistema parecia estar em sua capacidade de eliminação de H<sub>2</sub>S limite, sendo que foi verificada grande instabilidade e redução da ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub>. Desta forma, foi necessário estabelecer um período onde procedeu-se a redução da carga aplicada e tentou-se verificar a carga máxima que o sistema suportava com ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> superiores a 99%.

#### 5.6.2.11. 3º Período estacionário (Fase 11)

Por fim, operou-se e monitorou-se o sistema em regime estacionário com a máxima carga aplicada ao sistema durante um período não inferior a 10 dias sem que se observasse redução na eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S. Esta etapa visa definir os parâmetros operacionais do sistema para ser utilizado no *scale-up* do mesmo.

## 5.7. Análise da diversidade microbiana

As amostras destinadas às análises da diversidade microbiana foram coletadas em distintas etapas do experimento, a fim de acompanhar as variações nos consórcios de microrganismos em decorrência dos procedimentos operacionais adotados e possibilitar a identificação dos principais grupos microbianos envolvidos no processo de oxidação do sulfeto de hidrogênio, e consequentemente na regeneração das hidroxilas.

Cabe ressaltar que a amostragem do líquido e biomassa aderida do sistema de dessulfuração foi realizada pontualmente em diferentes fases operacionais no decorrer do experimento 2 (fases 1, 4, 5 e 8), mas não em todas elas, uma vez que o estudo genético abarcou um período menor de operação (105 dias) em relação ao período operacional integral do sistema (145 dias). A Tabela 5.3 relaciona as amostras coletadas em cada fase operacional.

**Tabela 5.3 - Amostras de microbiologia coletadas durante as fases do experimento**

Fase experimental	Amostras coletadas
1	Digestor Lodo Aclimatado (L.Ac) Inóculo
4	Líquido de recirculação Biomassa aderida
5	Líquido de recirculação Biomassa aderida
8	Líquido de recirculação Biomassa aderida

A amostragem do inóculo utilizado no sistema de dessulfuração foi feita junto ao tanque de extração do sistema de metanização, descrito no item 5.1 (página 108). Foram coletadas três amostras de 500 mL do líquido contido na parte superior do tanque, após devida homogeneização do material.

Para fins de comparação, também foram coletadas amostras do digestor, de forma a possibilitar identificar as variações nos grupos microbianos, que foram favorecidos pelas condições operacionais do sistema de dessulfuração e passaram a se diferir de consórcio original. Do digestor, foi coletado um volume de aproximadamente 2 litros de lodo, a partir dos pontos de coleta localizados na região inferior do tanque.

As amostras do líquido de recirculação do sistema de dessulfuração foram coletadas na saída da torre de regeneração, sendo duas amostras de 500 mL. De maneira simultânea, foram coletadas amostras em triplicata do meio suporte da torre de regeneração biológica (fios de nylon), selecionados aleatoriamente, a fim de possibilitar a caracterização da biomassa aderida e avaliar a diferenciação entre os microrganismos presentes em meio líquido neste mesmo período operacional.

As amostras foram encaminhadas em condições de refrigeração para o laboratório de Microbiologia do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Para processamento das amostras, foram transferidos 50 mL de cada para frascos tipo Falcon, centrifugados em temperatura ambiente à 3.500 rpm (1.200 x g) por 10 minutos para remoção do líquido intersticial, sendo o sobrenadante descartado. As amostras foram então ressuspensas em 50 mL de Tampão Fosfato (120mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> pH 8,0), homogeneizadas e centrifugadas a temperatura ambiente à 3.500 rpm (1.200 x g) por 10 minutos para remoção de ácidos nucléicos extracelulares, sendo necessário descartar todo o sobrenadante (TSAI e OLSON, 1991 *apud* GARCIA & ARAUJO, 2010). A partir de então, foram realizadas aliquotas das amostras em porções de 2-3 g em papel alumínio devidamente rotulado e armazenado a 20°C negativos para posterior extração de DNA (GARCIA & ARAUJO, 2010).

Posteriormente, o DNA genômico foi extraído a partir de 0,25 g de todas as amostras com o kit de extração PowerSoil DNA Isolation Kit (MO BIO Laboratories, E.U.A.), de acordo com as instruções do fabricante. O DNA foi quantificado em um fluorômetro Qubit® (Life Technologies) e a pureza (OD 260/280) aferida em um espectrofotômetro Nanodrop 1000 (Thermoscientific).

### **5.7.1. DGGE**

Com o objetivo de preparar o DNA extraído para o DGGE, foi realizada uma PCR (do inglês *polymerase chain reaction* ou reação em cadeia da polimerase) de todas as amostras com iniciadores universais que amplificam a região V8 do gene da subunidade 16S do RNA ribossomal (1055F/1392R) de Bacteria (FERRIS *et al.*, 1996). Um grampo GC foi adicionado ao iniciador 1392R, com o objetivo de facilitar a separação das bandas durante a resolução eletroforética. As sequências dos iniciadores são apresentadas na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4** - Sequência dos iniciadores utilizados nas reações de PCR para DGGE

Iniciador	Sequência 5' - 3'
1055F	ATGGCTGTCGTCAGCT
1392R	ACGGGCGGTGTGTAC
Grampo GC	CGCCCGCCGCGCCCGCGCCCGGCCCGCCGCCCCCGCCCC

**Fonte:** Dias (2015)

A PCR foi baseada no programa descrito por Ferris *et al.* (1996) e consistiu em 5 minutos de desnaturação inicial, seguidos por 1 minuto a 94°C, 1 minuto de anelamento e 3 minutos de extensão a 72°C. A primeira fase da reação consistiu em um *touchdown*, no qual a temperatura de anelamento foi diminuída de 53°C para 43°C (1°C por ciclo, por 10 ciclos). Em seguida, foram realizados 20 ciclos a 43°C e uma etapa de extensão final a 72°C por 10 minutos (DIAS, 2015). As concentrações dos reagentes utilizados nas reações são apresentadas na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5** - Componentes da PCR para DGGE

Reagente	Marca	Concentração	Quantidade por reação (µL)
Água ultrapura	-	-	10,5
Pré-mix 2x	<i>Phoneutria</i>	2x	12,5
Iniciador 1055F	<i>Invitrogen</i>	25 pmol/µL	0,5
Iniciador 1392R-GC	<i>Invitrogen</i>	25 pmol/µL	0,5
DNA	-	-	1
Volume total	-	-	25

**Fonte:** Dias (2015)

Após confirmada a amplificação em gel de agarose 1%, os produtos de PCR das respectivas duplicatas ou triplicatas de cada amostra foram agrupados. Para a quantificação, cada *pool* foi submetido à resolução por eletroforese em gel de agarose 2%, com solução de GelRed (Biotium), tampão 10x (Phoneutria) e marcador de peso molecular *Low DNA Mass Ladder* (Life Technologies). A quantificação foi realizada através do software *ImageMagick* (Thermoscientific) (DIAS, 2015).

Na sequência, 400 nanogramas de DNA de cada *pool* foram utilizados para o DGGE (*Dcode Universal Mutation Detection System, Bio-Rad Laboratories*), em um gel com 8% de poliacrilamida e gradiente desnaturante de 30 a 70%, durante 17 horas a 80 volts. O gel foi corado com SybrGold (Life Technologies) por 25 minutos e visualizado em um

transluminador *Nippon Genetics*. As bandas foram excisadas com o auxílio de um cortador de bandas, eluídas em 50 µl água ultra-pura e mantidas a 4°C da noite para o dia (GREEN *et al.*, 2009).

Então o DNA eluído foi novamente amplificado com os iniciadores 1055F/1392R, porém sem o grampo GC, nas mesmas condições da primeira reação (DIAS, 2015). Os produtos da PCR foram quantificados (conforme descrito na primeira reação) e enviados para purificação e sequenciamento bidirecional (realizado pela empresa Macrogen Inc., em um sequenciador 3730XL). 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*). As sequências diretas e reversas (*forward e reverse*) foram montadas e editadas com o programa Geneious 8.0.4 ([www.geneious.com](http://www.geneious.com), KEARSE *et al.*, 2012) e checadas em relação à presença de quimeras com o programa *Decipher* (WRIGHT *et al.*, 2012). As sequências consenso resultantes foram então comparadas às bases de dados do Ribossomal Database Project através do RDP Classifier, com um nível de confiança de 80% (WANG *et al.*, 2007) e do NCBI através do Blastn (ALTSCHUL *et al.*, 1990).

### 5.7.2. Sequenciamento de nova geração

A fim de identificar a diversidade microbiana presente no sistema de dessulfuração, foi realizada uma análise através da plataforma de sequenciamento de nova geração MiSeq (Illumina). O DNA extraído das amostras foi enviado para a empresa Macrogen Inc. para a construção das bibliotecas e sequenciamento genético.

Os iniciadores utilizados na reação de amplificação foram o 515F (GTGNCAGCMGCCGCGGTAA) e o 926R (CCGYCAATTYMTTTRAGTTT), os quais delimitam a região V4 e parte da região V5 da subunidade 16S do RNA ribossomal de Archaea e Bacteria (QUINCE *et al.*, 2011). A cobertura dos iniciadores foi avaliada através de um teste *in silico* com auxílio da ferramenta TestPrime (KLINDWORTH *et al.*, 2013).

O Centro de Excelência em Bioinformática (CEBio), Instituto de Pesquisa René Rachou (Fundação Oswaldo Cruz) foi responsável pelas análises de bioinformática com a utilização do programa QIIME (*Quantitative Insights Into Microbial Ecology*) (CAPORASO *et al.*, 2010). Primeiramente, as sequências *forward* e *reverse* de cada amostra foram unidas, gerando sequências consenso. Estas foram processadas e filtradas em relação à qualidade, agrupadas em UTOs (Unidades Taxonômicas Operacionais, do inglês *Operational Taxonomic*



*Units*) e checadas em relação à presença de quimeras (USEARCH 7). Uma vez selecionadas, as sequências foram classificadas em relação à base de dados do Greengenes, com limite de 97% de similaridade.

Todas as análises microbiológicas (DGGE e sequenciamento de nova geração) foram acompanhadas e/ou executadas pela aluna de mestrado do Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG, Marcela França Dias, culminando em sua tese intitulada “Análise da influência da comunidade microbiana em um sistema de tratamento do biogás com elevadas concentrações de sulfeto” (2015).

## **5.8. Sistema Supervisório**

A automação desenvolvida para este projeto foi composta por um Sistema Supervisório, um CLP, sensores e atuadores.

Todos os equipamentos e instrumentos utilizados no sistema de dessulfuração foram monitorados e controlados através de um Controlador Lógico Programável (CLP) (WAGO, modelo CPU 750-881).

O sistema supervisório utilizado foi o GE GE Intelligent Platforms modelo iFIX 150 tags.

O sistema de automação desenvolvido foi idealizado para contemplar as seguintes funcionalidades:

- Interface gráfica com a representação do sistema;
- Monitoração de parâmetros de funcionamento com definição de níveis de alarmes de nível, pressão, temperatura entre outros;
- Registro em banco das medições feitas no sistema com geração de gráficos;
- Avaliação das características de funcionamento da planta;
- Monitoramento de tempo de funcionamento dos motores com registro de horas trabalhadas e geração de relatórios para programação de manutenções preventivas e preditivas;
- Operação e visualização local e remota nos modos manual e automática via estações de operação, agilizando a avaliação e tomada de decisões;
- Função liga e desliga de bombas e sopradores.

As imagens da Figura 5.14 ilustram as principais telas do sistema de automação desenvolvido.

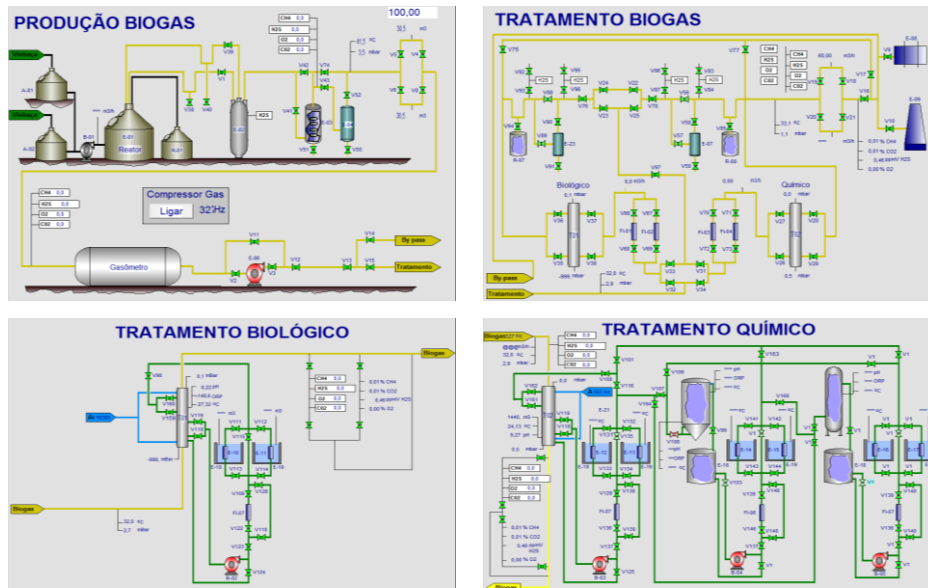


Figura 5.14 – Telas de automação para o monitoramento dos processos

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Experimento 1: Determinação da concentração ótima de NaOH no sistema de dessulfuração química

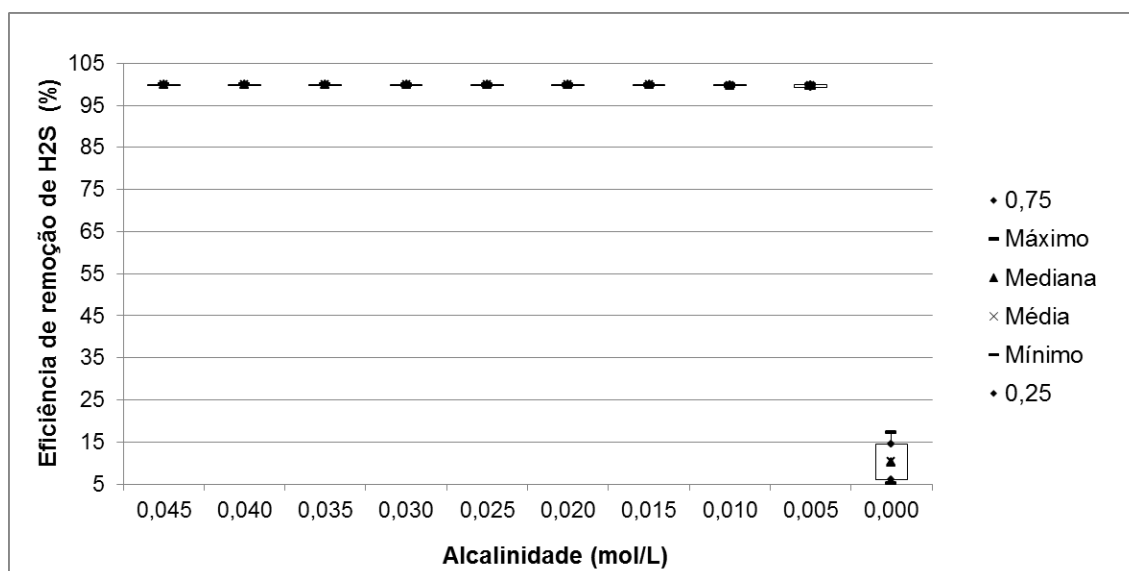
De forma a determinar a concentração de hidróxido de sódio em meio líquido capaz de resultar em elevada eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S e possibilitar que o efluente deste processo seja passível de regeneração por microrganismos sulfoxidantes, foram realizados os ensaios descritos na sequência (Objetivo Específico relacionado à Hipótese 1).

Os experimentos foram realizados em bateladas, ou seja, com recirculação da solução NaOH, tendo sido realizadas cinco repetições sendo analisados os seguintes parâmetros: decaimento da alcalinidade e pH, eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S, competição do H<sub>2</sub>S com CO<sub>2</sub> e sulfeto dissolvido. O volume de solução líquida no sistema foi de 65L, com uma concentração de NaOH de  $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (0,2% m/v) e a vazão de recirculação de líquido para os experimentos foi de  $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . A Tabela 6.1 apresenta as condições operacionais dos ensaios realizados.

**Tabela 6.1** – Condições operacionais para os ensaios de dessulfuração em batelada realizados.

Parâmetro	Ensaio				
	1	2	3	4	5
Vazão média de biogás ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	0,72	0,72	0,86	0,77	0,78
Concentração média de CH <sub>4</sub> no biogás (%)	69	70	69	71	70
Concentração média de CO <sub>2</sub> no biogás (%)	34	29	30	29	30
Concentração média de H <sub>2</sub> S no biogás ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )	21,5	21,2	22,8	25,8	24,3
Carga de H <sub>2</sub> S aplicada ( $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ )	15,5	15,4	19,6	20,0	18,8
Temperatura de operação (°C)	32,4	32,9	29,8	31,5	32,6
Pressão de operação (mbar)	5,1	5,1	5,2	4,9	5,0
Volume de biogás tratado ( $\text{m}^3$ )	1,02	0,88	0,88	0,87	0,75

A Figura 6.1 apresenta a variação da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S em função da alcalinidade, obtida pela torre de absorção.



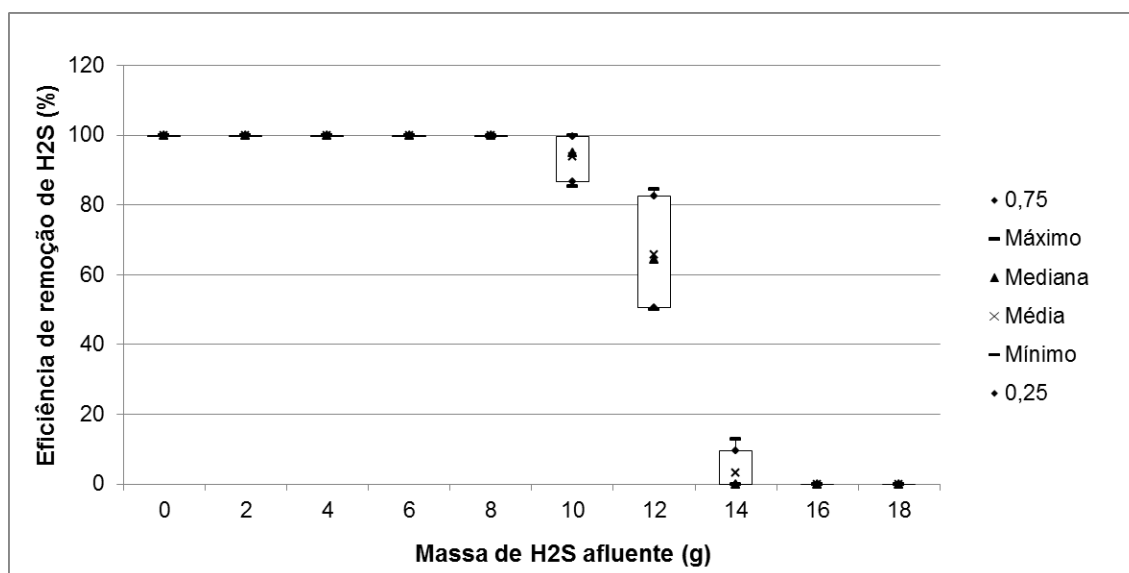
**Figura 6.1** – Box plot da variação da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S em função da alcalinidade.

Em relação à eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S do fluxo gasoso, observa-se, a partir da Figura 6.1, que eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S próximas a 100% (99,3 a 99,9%) foram possíveis até para os menores valores de alcalinidade mensurados, da ordem de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , ao se considerar uma solução de NaOH. Quando a alcalinidade reduz totalmente, as eficiências de remoção tendem a reduzir consideravelmente, atingindo valores entre 5,1 e 17,3% (mediana 10,2% e média de 10,3%). Fica evidente a partir da análise deste gráfico que, mesmo com reduzidas concentrações de hidroxila presentes no meio, o lavador do tipo venturi foi eficiente na remoção de H<sub>2</sub>S do biogás nas condições operacionais analisadas.

Brettschneider *et al.* (2004) também empregaram soluções aquosas de hidróxido de sódio para remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás, aplicando elevadas cargas ( $14.532$  a  $22.813 \text{ gH}_2\text{S./m}^3.\text{h}^{-1}$ ) e atingindo eficiências de remoção deste componente superiores a 98%. No entanto, as concentrações das solução de NaOH utilizadas foram superiores, com valores entre 0,08 e 0,13 mol/L, implicando em um maior consumo de reagente químico e indicando uma menor eficiência do sistema, quando comparado ao sistema utilizado no presente estudo.

Panza & Belgiorno (2010) atingiram eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás (> 85%) utilizando soluções aquosas de hidróxido de sódio superiores a  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A Figura 6.2 ilustra a variação da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S em função da massa de H<sub>2</sub>S introduzida.



**Figura 6.2** – Box plot da variação da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S em função da massa de H<sub>2</sub>S afluente.

A partir da Figura 6.2, é possível verificar que eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio do fluxo gasoso da ordem de 100% foram obtidas quando a massa de H<sub>2</sub>S afluente ao sistema foi igual a 8g. Para valores de sulfeto de hidrogênio afluente superiores a 8 g, a eficiência decresceu. Todavia, é possível observar que também foram obtidas elevadas eficiências, entre 85,3 e 99,9% (média de 93,8% e mediana de 95%), com uma massa de 10g de H<sub>2</sub>S afluente. Com 12 g de H<sub>2</sub>S afluente, obteve-se eficiências de remoção entre 50,1 e 84,6% (média de 65,8% e mediana de 64,4%). Já com uma massa de 14g, verificou-se um decréscimo substancial da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S, variando de 0 a 12%. Para valores superiores a 16 g, não se verificou remoção de H<sub>2</sub>S.

Desta forma, considerou-se 10 g, ou  $2,94 \times 10^{-1}$  mols, como a massa máxima de H<sub>2</sub>S suportada pelo sistema. Tendo em vista que a mediana da alcalinidade nesta condição foi de  $0,009 \text{ mol.L}^{-1}$  e que a quantidade total de hidroxila introduzida no sistema foi de 3,25 mols, tem-se que 2,95 mols de hidroxila foram consumidos pelo CO<sub>2</sub> presente no meio, sendo que a relação de consumo foi de  $11,1 \text{ molsNaOH.molH}_2\text{S}^{-1}$ . Este alto consumo se deve ao fato do CO<sub>2</sub> estabelecer uma competição desigual com o H<sub>2</sub>S pelas hidroxilas. Como a concentração de CO<sub>2</sub> no biogás é bastante superior à de H<sub>2</sub>S verifica-se que, caso não seja necessária a remoção do CO<sub>2</sub> do biogás, deve-se buscar outras alternativas para diminuir esta competição. Isto se deve ao fato de que na faixa de pH entre 6,35 e 10,33, o CO<sub>2</sub> estará majoritariamente na forma de bicarbonato na solução e que as reações tendem para a equimolaridade (1:1) no processo (Equação 2.37) sendo que os 2,95 mol de NaOH restantes reagem predominantemente com o CO<sub>2</sub>, correspondendo a 90,8 % das hidroxilas disponíveis no meio.

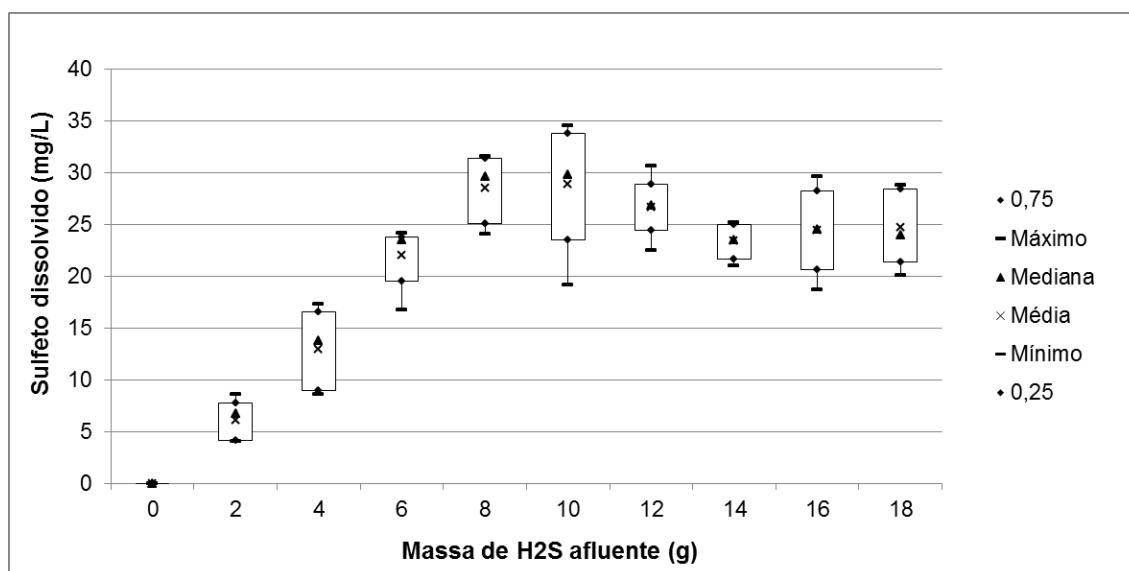
Uma das maneiras para reduzir esta competição é trabalhar em um pH próximo a 8,0. Este valor de pH representa a faixa limite de alcalinidade no qual a competição entre CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S é reduzida. Ao ocorrer uma pequena redução no pH, o bicarbonato é influenciado por seu equilíbrio químico (pK<sub>a1</sub>), iniciando a liberação de CO<sub>2</sub> para a fase gasosa. Tal mecanismo reestabelece a alcalinidade do meio; como pode ser observado no gráfico de dissociação do ácido carbônico ( Figura 3.1), acima do valor de pH 10,33 (pK<sub>a2</sub>), o carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) é a espécie química mais abundante no meio. Portanto, no intervalo de pH entre 10,33 e 14,0, um mol de CO<sub>2</sub> tende a consumir 2 mols de NaOH para a formação do carbonato (Equações 2.35 e 2.37).

No intervalo de pH entre 6,35 a 10,33 (pK<sub>a1</sub> a pK<sub>a2</sub>) observa-se que o bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) será a espécie química mais abundante no meio e, portanto, um mol de CO<sub>2</sub> tende a consumir um mol de NaOH (Equação 2.35), sendo que no pH próximo de 8 os mecanismos reacionais sofrerão influência do equilíbrio que ocorre efetivamente no pH de 6,35, em conformidade com o diagrama de dissociação (ver Figura 3.1). Com a liberação de CO<sub>2</sub> para a fase gasosa a partir do pH 8,0, ocorrerá o reestabelecimento da alcalinidade, sendo esta faixa de pH mais recomendável quando o objetivo for minimizar a competição do CO<sub>2</sub>. Importante salientar que no sistema de regeneração biológica também ocorre a liberação de hidroxilas, a partir do carbonato e bicarbonato presentes no meio.

Panza & Belgiorno (2010), no entanto, constataram que, em um *scrubber* químico operando com solução aquosa de hidróxido de sódio, a melhor faixa de pH a se trabalhar para remover H<sub>2</sub>S do fluxo gasoso é 11,5, visto que foram obtidas satisfatórias eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio nesta condição e melhor persistência do valor de pH, mesmo ocorrendo absorção de CO<sub>2</sub>. Para o presente trabalho, optou-se por operar o sistema em pH próximo a 8,0 para reduzir a competição do CO<sub>2</sub>, conforme já mencionado, e de modo a garantir um efluente líquido com o pH adequado ao desenvolvimento de bactérias sulfoxidantes (pH elevado, tal como 11,5, dificulta o desenvolvimento destas bactérias, conforme apresentado na Tabela 2.14).

Outra maneira de reduzir a competição com o CO<sub>2</sub> é reduzir o tempo de contato entre o fluxo gasoso e o líquido (KOHL E NIELSEN, 1997; HOHLFELD, 1980 APUD KRISCHAN ET AL., 2012; BONTOZOGLOU E KARABELAS, 1993). De acordo com Kohl e Nielsen (1997) e Hohlfeld (1980) *apud* Krischan *et al.* (2012), a absorção do H<sub>2</sub>S ocorre mais rapidamente que a absorção do CO<sub>2</sub>, visto que o dióxido de carbono é sujeito a uma etapa lenta de hidrólise (CO<sub>2(aq)</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

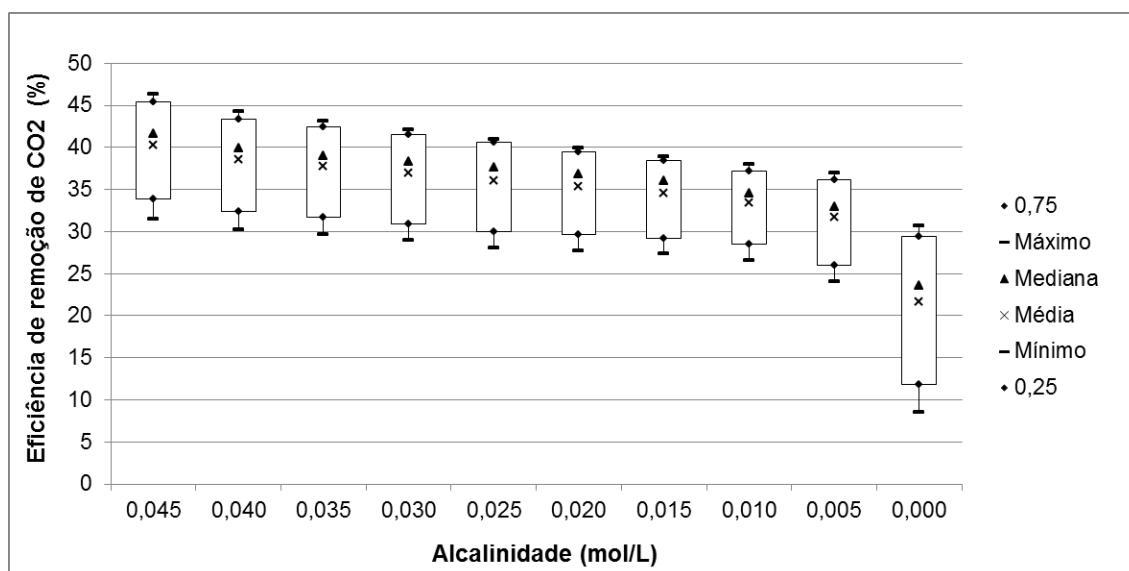
Em relação ao diagrama de dissociação para o  $H_2S$  (ver Figura 3. 1), verifica-se que, a partir do pH 9,0, o íon bissulfeto ( $HS^-$ ) atinge a maior fração molar na solução. Entretanto, o equilíbrio que ocorre efetivamente no pH 6,9 começa a influenciar os mecanismos reacionais a partir do pH de 9,0, o que faz com o que ocorra um início da liberação do  $H_2S$  para a fase gasosa a partir deste (Equação 2.41). Na faixa de pH entre 9,0 e 8,0 a função exibe uma queda na concentração de sulfeto solúvel. Entretanto, a partir do pH 8,0, com a saída de  $CO_2$  da solução, o  $H_2S$  na forma gasosa tenderá a reagir com alcalinidade reestabelecida e novamente voltar para a forma solúvel ( $HS^-$ ). A concentração de sulfeto dissolvido (sulfeto de hidrogênio, íon bissulfeto e íon sulfeto) consistiu no parâmetro analisado para verificar a solubilização do sulfeto no meio líquido. A Figura 6.3 ilustra a variação do sulfeto dissolvido em função da massa de  $H_2S$  afluente.



**Figura 6.3** – Box plot da variação do sulfeto dissolvido em função da massa de  $H_2S$  afluente.

Este comportamento oscilante da concentração de sulfeto dissolvido pode ser explicado pelas reações que ocorrem ao reduzir o pH para valores próximos a 9. Ao chegar próximo ao  $pK_{a1}$  inicia-se um equilíbrio entre a concentração de  $HS^-$  e o  $H_2S$ . Como não foi utilizado nenhum agente precipitante do  $H_2S$  e o mesmo tende a volatilizar, pode ter ocorrido a variação das concentrações de sulfeto dissolvido. A volatilização do  $H_2S$  gerado a partir da redução do íon bissulfeto pode ser evitada fixando-se o sulfeto de hidrogênio em solução, por meio da adição, por exemplo, de acetato de zinco, permitindo a precipitação dos sulfetos presentes na forma de sulfeto metálico.

A Figura 6.4 ilustra a variação da eficiência de remoção de  $CO_2$  em função da alcalinidade.



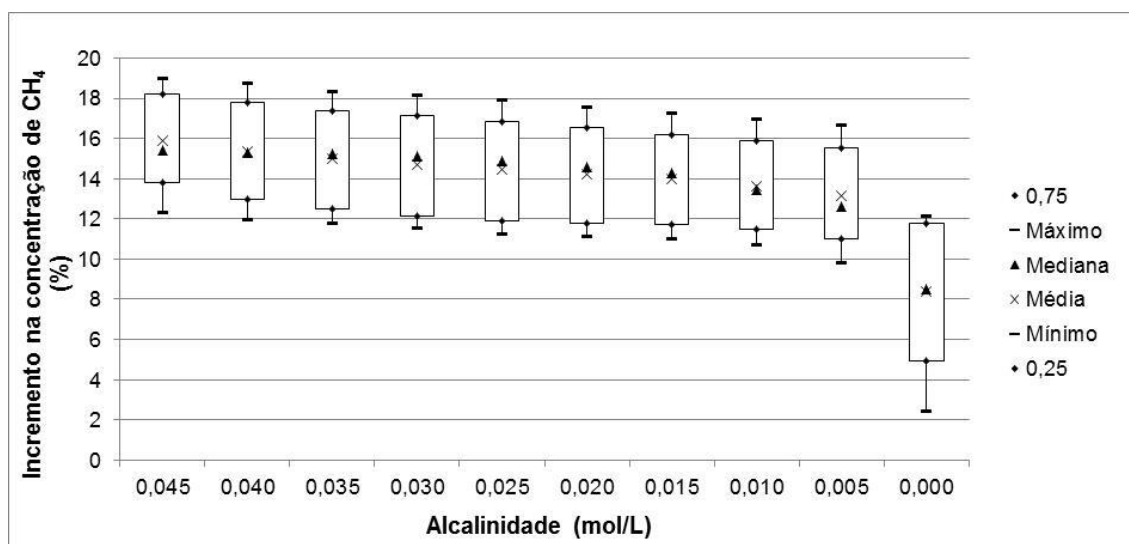
**Figura 6.4** – Box plot da variação da eficiência de remoção de CO<sub>2</sub> em função da massa de H<sub>2</sub>S afluente.

Verifica-se que a eficiência de remoção de CO<sub>2</sub> decresce à medida que a alcalinidade é consumida. Na alcalinidade de  $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , obteve-se remoções que variaram de 31,5% a 46,4% (média de 40,3% e mediana de 41,7%). Já para a alcalinidade  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , a eficiência de remoção variou de 24% a 37% (média 31,7% e mediana de 32,9%). Quando já não havia mais alcalinidade no meio, verificou-se que a remoção de CO<sub>2</sub> variou de 8,5% a 30,7% (média de 21,6% e mediana de 23,6%), evidenciando que estava ocorrendo remoção física.

Brettschneider *et al.* (2004) também observaram a redução das concentrações de dióxido de carbono do fluxo gasoso ao empregarem soluções aquosas de hidróxido de sódio em diferentes concentrações para dessulfuração do fluxo. Os autores obtiveram eficiências de remoção de CO<sub>2</sub> de 4,04%, aplicando uma solução aquosa de NaOH com concentração de  $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ , e 3,14%, para uma solução com concentração de  $3,3 \text{ g.L}^{-1}$ . Ressalta-se que a relação  $\text{molCO}_2/\text{molH}_2\text{S}$  no estudo de Brettschneider *et al.* (2004) é superior (aproximadamente 2,59) à relação encontrada no presente estudo, o que diminui a eficiência de remoção do CO<sub>2</sub>, visto que, conforme já mencionado, a absorção do H<sub>2</sub>S ocorre mais rapidamente que a absorção do CO<sub>2</sub>.

A Figura 6.5 ilustra o incremento da concentração de CH<sub>4</sub> em função da alcalinidade.



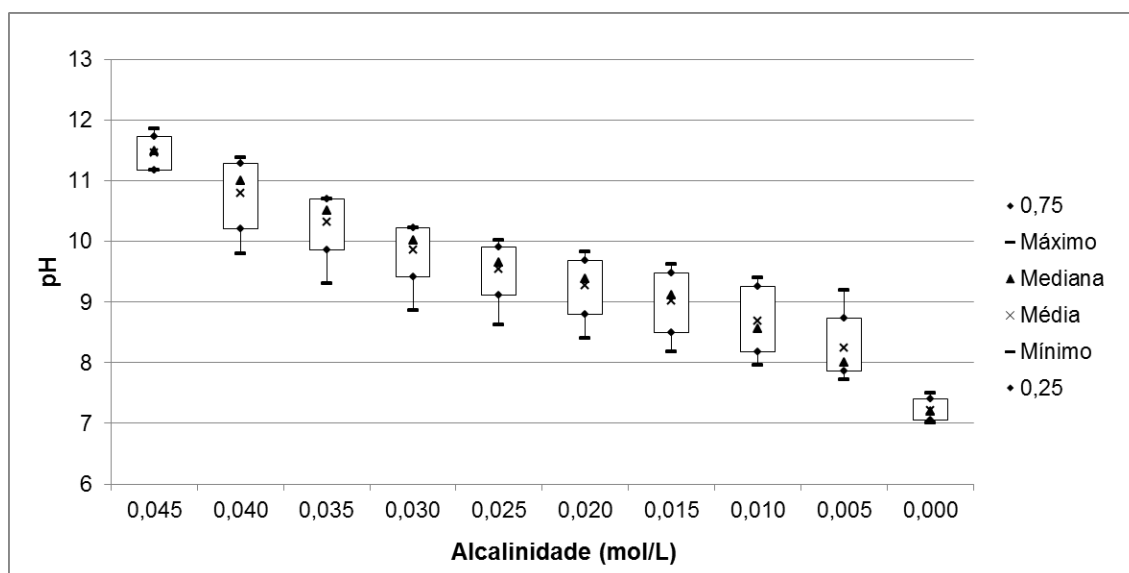


**Figura 6.5** – Box plot do incremento da concentração de CH<sub>4</sub> em função da alcalinidade.

Conforme mencionado, a utilização do biogás como combustível veicular requer um incremento da concentração de metano no biogás, de forma a aumentar o poder calorífico do mesmo, diminuir o volume de armazenamento e conseqüentemente aumentar a autonomia dos veículos. Apesar destes testes terem priorizado a dessulfuração do biogás, a utilização de NaOH pode se configurar em uma alternativa para realizar concomitantemente a remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. Verificou-se que, com uma alcalinidade de  $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , obteve-se incrementos nas concentrações de metano variando de 12,3% a 18,5%, resultando em um biogás com concentrações de metano entre 79,7 e 84,9%. Já para a alcalinidade de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , foram observados incrementos nas concentrações de metano variando de 9,8% a 16,3%, resultando em um biogás com 77,4 a 82,6% de teor de metano.

Por outro lado, de acordo com a Tabela 2.13 verifica-se que a solubilidade do H<sub>2</sub>S é bastante superior à do CO<sub>2</sub>. No entanto tem-se que o valor de pK<sub>a1</sub> para CO<sub>2</sub> é de 6,35 e H<sub>2</sub>S é de 7,04. Dentro disso pode-se avaliar que o CO<sub>2</sub> após ser solubilizado reage mais rapidamente quando comparado com o H<sub>2</sub>S.

É fundamental estabelecer uma faixa de pH para a operação em contínuo do sistema. A utilização de NaOH acarreta em liberação das hidroxilas e, conseqüentemente, o pH da solução torna-se básico. Porém, conforme descrito, os principais microrganismos sulfoxidantes que podem ser utilizados para regenerar as hidroxilas possuem faixa de crescimento em pH inferior a 9 (Tabela 2.14). A Figura 6.6 ilustra a variação do pH em função da alcalinidade.



**Figura 6.6** – Box plot da variação do pH em função da alcalinidade.

A alcalinidade inicial introduzida no sistema, correspondente a  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH, resultou em um pH do meio líquido próximo a 12 em todos os ensaios. Uma vez que há reação do  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  com as hidroxilas do meio, a partir da introdução do biogás, com vazão variando entre 12 e  $14,3 \text{ L.min}^{-1}$ , o pH decresceu até o consumo total da alcalinidade, alcançando valores que variaram de 7 a 7,5 (mediana equivalente a 7,2). Após a redução total da alcalinidade do meio, os valores de pH apresentaram menor dispersão, variando entre 7,12 e 6,95 (mediana 7,02). Com a alcalinidade correspondente a  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , o pH variou de 7,84 a 9,18 (média de 8,22 e mediana de 8).

Krishnakumar *et al.* (2005) constataram que o pH 8,0, para um reator RFLR (*Reverse Fluidized Loop Reactor*) inoculado com *Thiobacillus denitrificans*, possibilitou a máxima aplicação carga de sulfeto e a maior recuperação de enxofre no reator, o que reforça a escolha por operar o sistema biológico para regeneração da solução absorvente em pH próximo a 8. Ainda segundo os referidos autores, a maioria dos sistemas de biológicos reportados na literatura que utilizam bactérias sulfo-oxidantes foram operados em pH neutro, por volta de 7,0 a 8,0.

Fortuny *et al.* (2011) operaram um reator para dessulfuração biológica de um fluxo gasoso, em escala laboratorial, em pH entre 6 e 6,5, atingindo elevadas eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio. Ao alterarem o pH de operação para 2,5 e 9,5, os autores notaram redução da atividade biológica, devido ao decréscimo nas concentrações de sulfato.

*Com base nos dados obtidos, pode-se afirmar que a manutenção do pH na faixa de 8,0 reduz a competição por íons hidroxilas. Além disto, nesta faixa de pH, verificou-se que houve uma*

*variação na eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S de 99,3% a 99,9%, e é de se esperar que possam ser obtidas elevadas eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S com o sistema de dessulfuração com hidróxido de sódio e regeneração biológica das hidroxilas operando nesta faixa, já que este pH é também apropriado ao crescimento de microrganismos sulfo-oxidantes. Desta forma, corrobora-se a hipótese estabelecida e atende-se ao objetivo proposto.*

## **6.2 Experimento 2: Operação em contínuo da TAV associada ao sistema de regeneração biológica das hidroxilas**

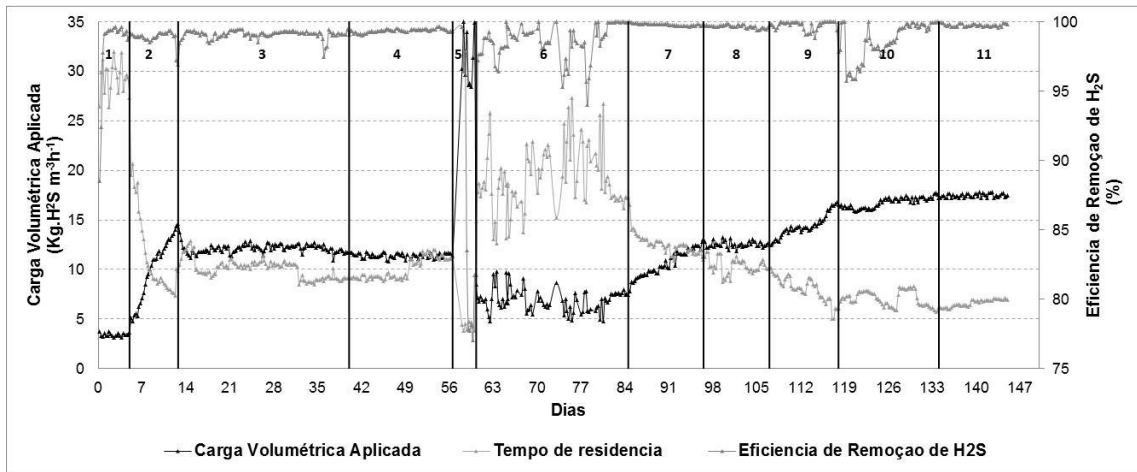
O segundo experimento foi desenvolvido de forma a atender a três objetivos específicos do presente estudo, conforme apresentado e discutido nos itens seguintes.

### **6.2.1 Avaliação do desempenho operacional da torre de absorção venturi (TAV), operando com líquido proveniente de uma etapa de regeneração biológica das hidroxilas**

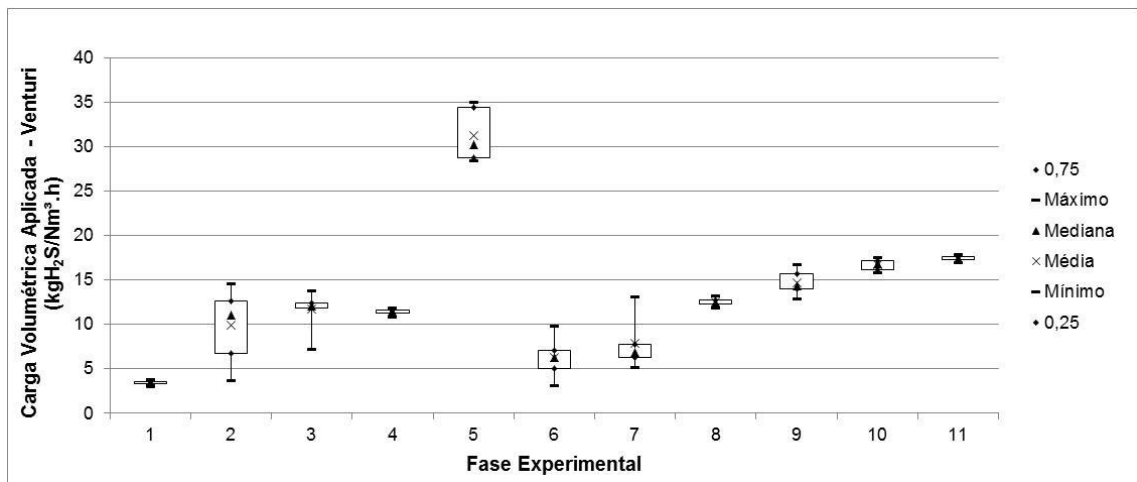
O sistema de dessulfuração bioquímica (formado pela torre de absorção venturi, torre de regeneração biológica e decantador lamelar) foi operado com o objetivo de avaliar o efeito das variações na carga volumétrica de H<sub>2</sub>S sobre a eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S, visando a aplicação da maior carga volumétrica possível e a manutenção da eficiência de remoção acima de 99% (Objetivo Específico relacionado à Hipótese 2). Os resultados apresentados remetem apenas os oriundos da TAV e TRB, uma vez que na TAV ocorria a remoção do sulfeto do biogás e na TRB o desenvolvimento microbiano e regeneração das hidroxilas.

Uma vez que o pH do inóculo no início do experimento era de 8,2, decidiu-se por não introduzir hidróxido de sódio no lodo, visto que a alcalinidade deste deveria ser suficiente para garantir uma reação com o sulfeto de hidrogênio, conforme evidenciado no Experimento 1.

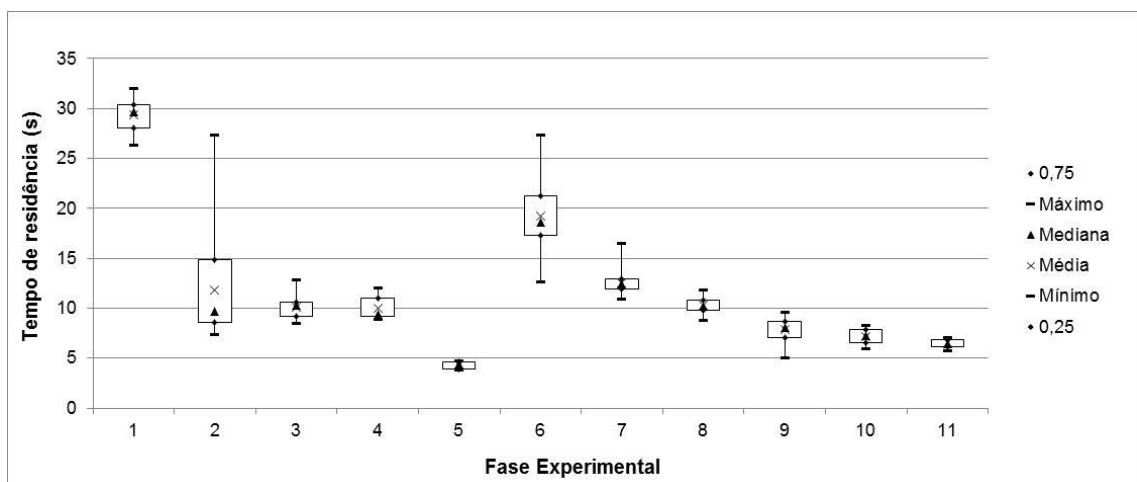
Na Figura 6.7, Figura 6.8 e Figura 6.9 são apresentadas as séries temporais para a carga volumétrica aplicada de sulfeto de hidrogênio (CVA) à TAV, correlacionadas com as eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S obtidas (ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) e o tempo de residência do biogás na TAV (TR); bem como diagramas do tipo box-plot para os referidos parâmetros, de modo a permitir a análise da dispersão destes dados em cada fase experimental.



**Figura 6.7** – Carga volumétrica aplicada, eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S e tempo de residência do biogás na torre de absorção venturi (TAV)



**Figura 6.8** - Box-plot da variação da carga volumétrica aplicada na torre de absorção venturi (TAV)



**Figura 6.9** - Box-plot da variação do tempo de residência do biogás na torre de absorção venturi (TAV)

Na primeira fase aplicou-se uma carga de H<sub>2</sub>S relativamente baixa na TAV (média de 3,4 kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>) de forma a verificar a ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> do sistema implantado. Obteve-se inicialmente, uma ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> de 88,5%, a qual foi elevada já no primeiro dia de monitoramento, atingindo ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> superiores a 99,1%.

Após quatro dias a carga foi incrementada (Fase 2), passando de 3,6 a 14,6 kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, correspondendo a uma variação de aproximadamente 306% em 8 dias. Porém, a ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> caiu de 99,1% para 96,9%, sendo evidenciado que a carga aplicada excedia a capacidade de eliminação do sistema, ou então, que a estratégia de subida de carga não foi acertada, uma vez que pode ter sido superior à taxa de duplicação dos microrganismos sulfoxidantes - ou seja, haveria a necessidade de se esperar um tempo maior com uma mesma carga para realizar um novo incremento. Ressalta-se que o maior decréscimo na eficiência de remoção ocorreu no último dia dessa fase (12º dia), quando houve a queda de 99,0% para 96,9%. Durante esta fase experimental, somente 25% dos 32 dados analisados apresentaram valores inferiores a 98,8%, indicando que o sistema, mesmo sujeito a incrementos constantes de carga, manteve elevados valores de eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio.

Devido à redução na ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, buscou-se estabelecer um período para recuperação do sistema (Fase 3), sendo que a carga média, em comparação com a última carga aplicada na fase anterior, foi reduzida em aproximadamente 17% (14,6 para 12,1 kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>). Porém, verificou-se um período de instabilidade, onde a cada tentativa de leve incremento de carga a ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> reduzia. No dia 36, com uma carga relativamente igual após 22 dias de operação nesta fase (média de 12,2 kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>) a ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> estava em 97,5%. A carga foi sendo gradativamente reduzida, sendo verificado um aumento na ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub>. Quando a carga atingiu 11,4 kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> verificou-se que a ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> ficou estável se mantendo acima de 99%. Desta forma, após 13 dias com ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> superiores a 99%, iniciou-se o primeiro período estacionário (Fase 4).

Neste primeiro período estacionário, a carga foi mantida em 11,4 kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> (mediana e média) por um período de 16 dias, de forma a validar a carga ótima de H<sub>2</sub>S no sistema. A mediana e média de ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> nesta fase foi de 99,4%, sendo que a mediana e a média do TR foi de 9,4 e 10,0 segundos, respectivamente. Com isso, verificou-se que o sistema se manteve estável por um período igual ou superior a 10 dias, aplicando-se uma carga de 11,4 kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> com ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> sempre superiores a 99%, atendendo ao objetivo proposto para esta fase.

Com a finalidade de selecionar microrganismos mais resistentes a condições extremas de cargas elevadas de H<sub>2</sub>S, foi realizado um choque de carga de H<sub>2</sub>S na TAV (Fase 5), sendo que

a mesma foi incrementada, instantaneamente, em aproximadamente 169% e mantida por um período de 48 horas (média na carga aplicada  $30,7 \text{ kg H}_2\text{S}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Neste momento, a  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  apresentou seu menor valor ao longo de todo o experimento, atingindo 77%.

O próximo período compreendeu uma fase voltada para a estabilização da atividade microbiana (Fase 6). Para tanto, reduziu-se a carga instantaneamente em 72,3%, para  $8,5 \text{ kg H}_2\text{S}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ , concentração 25% menor que a mediana da carga aplicada no primeiro período estacionário (Fase 4). Do dia 61 ao 70 foram realizadas diversas tentativas de incremento de carga, mas, a  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  ficou extremamente sensível frente a estas tentativas. Conforme discutido nos itens 6.2.2. e 6.2.3., sugere-se que esta instabilidade ocorreu, possivelmente, devido à elevação da concentração de sulfeto dissolvido e DQO e à reduzida concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido. Desta forma, no dia 71, realizou-se uma diluição do lodo da TRB com água proveniente de um poço de captação da Usina Monte Alegre, de forma a diminuir a concentração de sulfeto dissolvido no lodo. Foi verificado que este procedimento favoreceu o restabelecimento da eficiência de remoção do  $\text{H}_2\text{S}$ , sendo que, apesar da perda de lodo nesta diluição, não ocorreu um completo *wash-out* do lodo, devido, provavelmente, ao biofilme aderido ao meio suporte da torre de regeneração biológica. Foi verificado que 10 dias após a diluição, a  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  já era superior a 99%.

Após 4 dias operando com  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  estáveis e superiores a 99%, foi iniciada uma nova fase onde foram realizados incrementos de carga (Fase 7). Buscou-se realizar incrementos menores na carga quando comparados aos realizados na Fase 2, subindo de  $7,8$  a  $12,5 \text{ kg H}_2\text{S}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$  ao final desta etapa (incremento de 60% em 12 dias). Apesar do incremento de carga, a  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  do sistema permaneceu elevada (mediana e média equivalentes a 99,8 e 99,7%, respectivamente).

Como a carga máxima atingida na Fase 7 foi aproximadamente 10% superior à mantida no primeiro período estacionário, buscou-se mantê-la constante por um período igual ou superior a 10 dias, de forma a se estabelecer um segundo período estacionário (Fase 8). Durante esta fase, a média da carga de sulfeto de hidrogênio aplicada à TAV foi de  $12,5 \text{ kg H}_2\text{S}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$  ( $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  99,7% e  $\text{TR}=10,2\text{s}$ ) por um período de 13 dias.

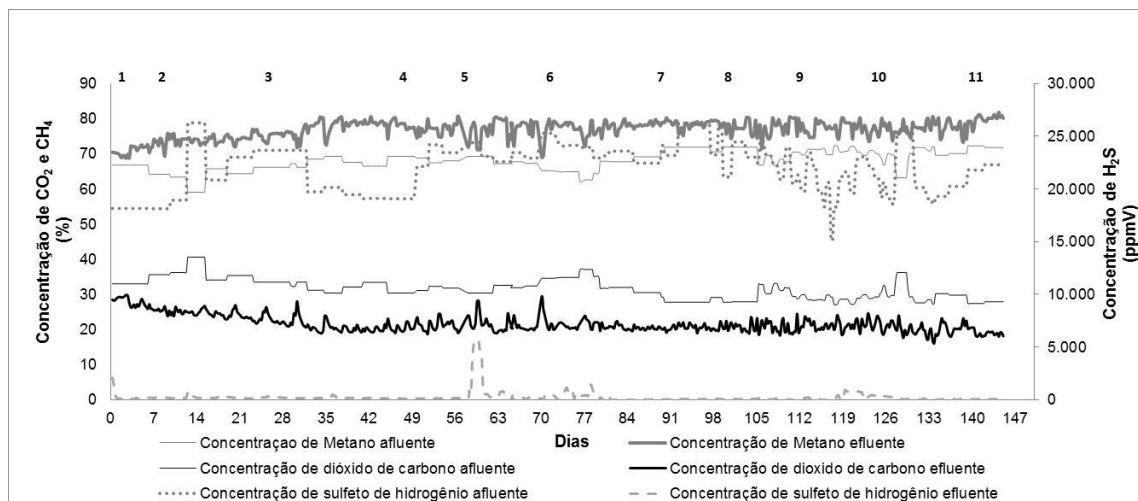
Com o sistema relativamente estável, decidiu-se realizar novos incrementos de carga (Fase 9). Todavia, no 118º dia, 10 dias após o início desta fase, a  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  atingiu seu menor valor para esta fase (97,9%), situação em que era aplicada uma carga de  $16,5 \text{ kg H}_2\text{S}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ , sugerindo que o sistema poderia próximo de sua capacidade limite.

Foi necessário estabelecer um período para estabilizar novamente o sistema (Fase 10). A carga foi reduzida para  $15,8 \text{ kg H}_2\text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  a fim de recuperar valores de eficiência superiores a 99%. Com concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  iniciais superiores a  $20.000 \text{ ppmV}$ , uma eficiência de 99% corresponde a uma concentração final de  $200 \text{ ppmV}$ , concentração recomendável para utilização em motores de combustão interna.

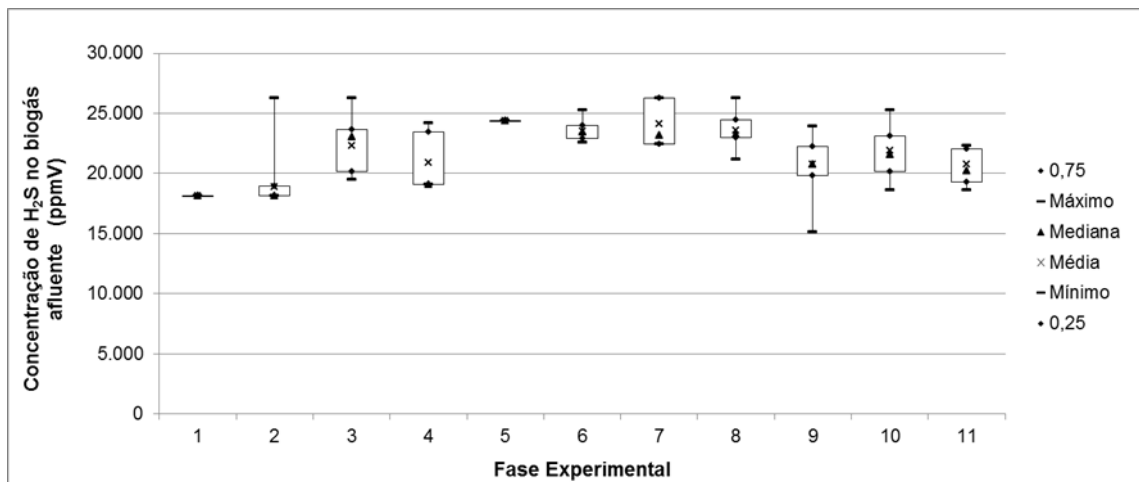
Após alcançar este objetivo, foram realizados incrementos de carga até  $17,4 \text{ kg H}_2\text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ , situação em que a  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  atingiu 99,8%.

Mantendo-se esta carga, iniciou-se a o terceiro período estacionário (Fase 11). Nesse período, com duração de 13 dias, as médias de  $\text{ER}_{\text{H}_2\text{S}}$  e de carga aplicada foram 99,8% e  $17,4 \text{ kg H}_2\text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente ( $\text{TR}=6,5\text{s}$ ). Em comparação com a mediana obtida para os demais períodos estacionários, verifica-se que a carga aplicada aumentou 53% e 39%, em relação ao primeiro e segundo período estacionário.

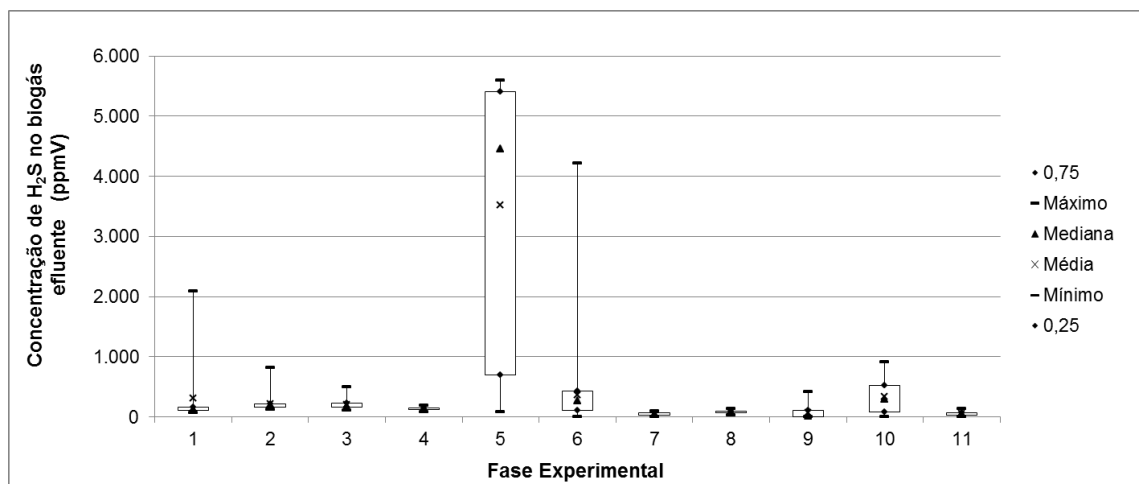
A fim de avaliar os parâmetros relacionados aos fluxos gasosos de entrada e saída da TAV, foram analisadas as concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  no biogás afluente e efluente à TAV ao longo do experimento. A Figura 6.10, Figura 6.11, Figura 6.12 e Figura 6.13 apresentam os resultados obtidos.



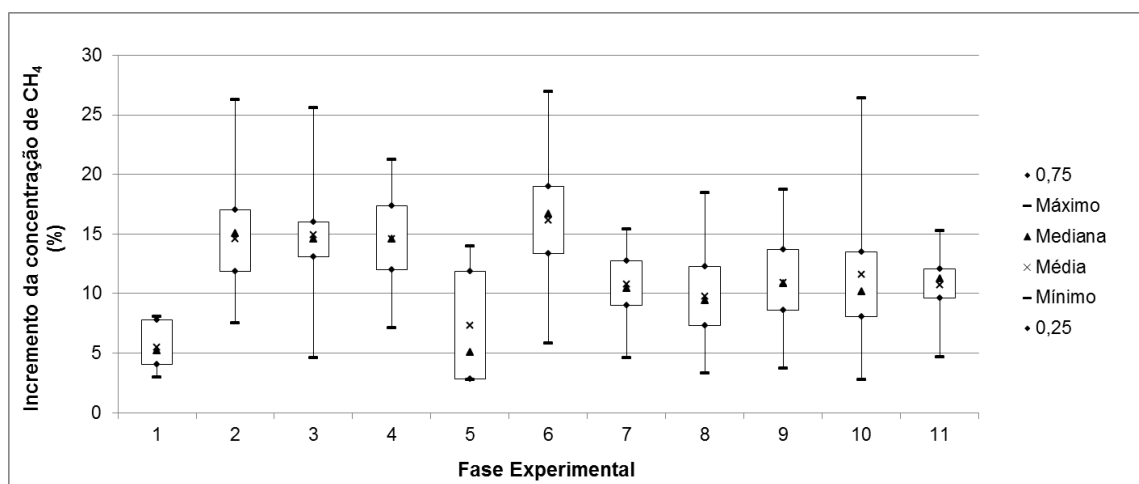
**Figura 6.10** – Concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  no biogás afluente e efluente da torre de absorção venturi (TAV)



**Figura 6.11** – Box Plot da variação da concentração de H<sub>2</sub>S no biogás afluente da torre de absorção venturi (TAV)



**Figura 6.12** – Box Plot da variação da concentração de H<sub>2</sub>S no biogás efluente da torre de absorção venturi (TAV)



**Figura 6.13** – Box plot da variação no incremento da concentração de metano (CH<sub>4</sub>) no biogás efluente da torre de absorção venturi (TAV)



Como o biogás afluyente à TAV foi armazenado em um gasômetro com capacidade de 9m<sup>3</sup>, que teve a função de servir como um reservatório pulmão, verifica-se uma linearidade na composição do biogás afluyente, devido a homogeneização do biogás neste local, independente das variações que ocorrem durante sua fase de produção no sistema de metanização da vinhaça.

A concentração de H<sub>2</sub>S no biogás afluyente ao sistema de dessulfuração variou entre 15.150 e 26.277ppmV, sendo que a mediana e a média foram de 22.458 e 21.988ppmV, respectivamente. Estes dados, além de comprovarem a elevada concentração de H<sub>2</sub>S no biogás oriundo da metanização da vinhaça, indicam uma variação nesta concentração ao longo da safra de produção de açúcar e etanol, muito provavelmente em decorrência da mudança no processo produtivo da indústria (açúcar branco / açúcar VHP), da alteração do processo de fermentação a partir de melaço, caldo ou mistura caldo/melaço; e/ou devido à adição de ácido sulfúrico nas dornas de fermentação para controle bacteriológico do processo de produção do etanol.

O processo de dessulfuração realizado obteve elevadas eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S, conforme evidenciado anteriormente. Verifica-se que nos dois últimos períodos estacionários (Fases 8 e 11) a mediana e a média da concentração de H<sub>2</sub>S no biogás efluyente foram 79 e 80 ppmV para a Fase 8, e 54 e 50 ppmV para a Fase 11, respectivamente. Em nenhuma análise os resultados foram superiores a 100 ppmV. Tem-se, ainda, que 75% dos dados (45 dados para a Fase 8 e 53 para a Fase 11) não ultrapassaram 92 ppmV, para a Fase 8, e 69 ppmV, para a Fase 11. Resultados satisfatórios também foram obtidos na Fase 9, em que a mediana, média e percentil 75% equivaleram a, respectivamente, 18, 69 e 112 ppmV. Na Fase 4 (primeiro período estacionário), a mediana, a média e o valor máximo para concentração de H<sub>2</sub>S no biogás efluyente foram 132, 134 e 187 ppmV, respectivamente.

Os piores desempenhos do sistema foram observados no choque de carga (Fase 5) e restabelecimento do sistema pós choque (Fase 6) nas quais foram observados picos na concentração de H<sub>2</sub>S no biogás efluyente, atingindo valores de 5.600 e 4.221 ppmV, para as fases 5 e 6 respectivamente.

Com relação ao incremento na concentração de metano para os períodos estacionários, tem-se que a mediana e a média da taxa de concentração de CH<sub>4</sub> no biogás efluyente foram de 14,6%, para a Fase 4; 9,4 e 9,7%, para a Fase 8; e 11,3 e 10,7%, para a Fase 11. Esta concentração é resultante da solubilização do CO<sub>2</sub> no meio líquido, uma vez que o mesmo possui grande afinidade pelas hidroxilas presentes.

A concentração de metano no biogás oriundo do processo de metanização, utilizado como biogás afluente ao sistema de dessulfuração durante este experimento, apresentou mediana e média equivalentes a 68,5 e 68,2%, respectivamente. Em relação à concentração de CH<sub>4</sub> efluente ao sistema de dessulfuração, tem-se que a mediana e a média foram de 77,4 e 76,8%, respectivamente.

Desta forma, verificou-se que a concentração de metano efluente foi sempre superior à concentração afluente e que a concentração de CO<sub>2</sub> efluente foi sempre inferior à concentração afluente, ou seja, o sistema favoreceu o incremento na concentração de metano no biogás. Tradicionalmente, sistemas biológicos de dessulfuração têm como principal desvantagem a diluição do biogás e consequente redução da concentração de metano, uma vez que majoritariamente utilizam-se de ar atmosférico para aportar O<sub>2</sub> aos microrganismos sulfoxidantes misturando as fases gasosas (biogás/ar atmosférico) (BUISMAN *et al.*, 1990; BUISMAN e LETINGA, 1990; ELIAS *et al.*, 2002; JIN *et al.*, 2005; SYED *et al.*, 2006). O sistema desenvolvido no presente trabalho, da forma como foi concebido, tem como uma de suas principais características não misturar as fases gasosas (biogás/ar atmosférico), sendo que o ar atmosférico é aportado aos microrganismos em meio líquido, em uma câmara independente do fluxo gasoso. Desta forma, além de não diluir o biogás, o sistema favoreceu para que a concentração de metano se elevasse devido a redução do CO<sub>2</sub>, aumentando o poder calorífico do biogás. Por este motivo pode-se inferir que o sistema proposto apresentou uma vantagem frente ao sistema biológico tradicional, que geralmente reduz este poder calorífico. Cabe salientar que muitas bactérias sulfoxidantes são quimiotróficas, utilizando o carbono inorgânico (CO<sub>2</sub>) e compostos inorgânicos (H<sub>2</sub>S) como fonte de energia.

Além das vantagens de utilização de um gás com maior poder calorífico para geração de energia elétrica e térmica, o sistema de dessulfuração proposto pode ser acoplado a um sistema de purificação do biogás (remoção do CO<sub>2</sub>), de forma a atingir concentrações de metano acima de 96,5%<sup>2</sup> e resultando no biometano, demandando menores eficiências e, conseqüentemente, menor custo de implantação desta etapa do tratamento.

Importante salientar que uma das principais desvantagens da utilização de sistemas tradicionais de dessulfuração biológica é a de limitar a utilização do biogás como forma de energia elétrica e térmica, uma vez que o biogás resultante possui, geralmente, concentrações de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, necessitando uma etapa adicional de remoção destes gases, onerando e/ou

---

<sup>2</sup> Valor limite estabelecido pela Resolução ANP n° 08, de 02 de fevereiro de 2015, que estabelece a especificação do biometano a ser comercializado em todo o território nacional (BRASIL, 2015).

inviabilizando o processo. Algumas tecnologias utilizam sistemas de dessulfuração biológica aplicando O<sub>2</sub> puro, porém o custo de operação muitas vezes limita este procedimento.

Outra vantagem da separação do biogás do fluxo de ar atmosférico é a redução do risco de formação de uma atmosfera explosiva, visto que não há contato entre o combustível (CH<sub>4</sub>) e o comburente (O<sub>2</sub>).

Portanto, este processo se constitui uma nova abordagem ao sistema biológico, evitando riscos de criação de atmosfera explosiva e, principalmente, incrementando o poder calorífico do biogás, uma vez que o oxigênio é introduzido apenas na fase líquida, podendo ser utilizado como etapa prévia a sistemas de purificação de biogás.

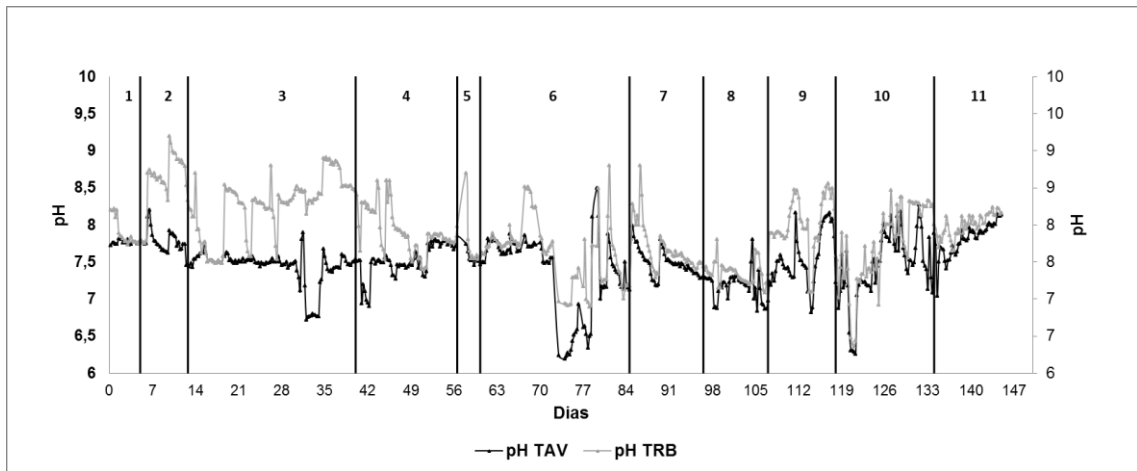
Por fim, pode-se afirmar que o sistema, operando nas condições estabelecidas para os três períodos estacionários, atingiu resultados bastante satisfatórios para a remoção de elevadas concentrações de H<sub>2</sub>S do biogás proveniente da metanização da vinhaça, resultando em um biogás com concentrações de H<sub>2</sub>S que viabilizam a sua utilização para geração de energia elétrica (de uma vez que o limite superior para sua utilização em motores de cogeração estacionários é de 200 ppmV de sulfeto de hidrogênio), ou a inserção de uma etapa posterior de purificação visando a produção de biometano.

*Com base no exposto, considera-se atendido o objetivo específico proposto e corrobora-se a hipótese 2, de que a utilização de processo dessulfuração bioquímica utilizando hidróxido de sódio com regeneração biológica das hidroxilas pode se constituir em uma eficiente alternativa para remoção de elevadas concentrações de H<sub>2</sub>S em biogás gerado a partir da metanização da vinhaça.*

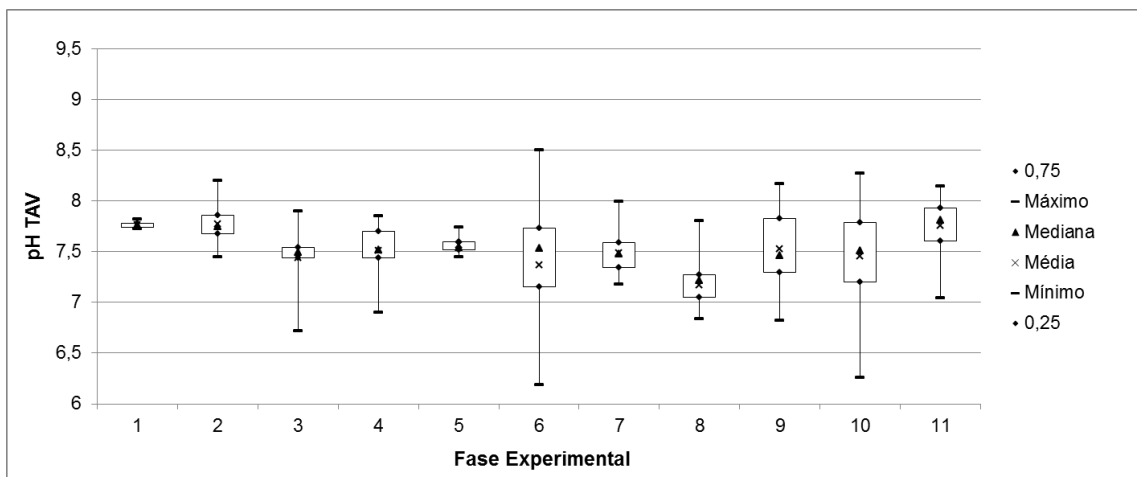
### **6.2.2 Avaliação da capacidade de manutenção de um pH favorável à solubilização do H<sub>2</sub>S no meio líquido mediante o controle na injeção de oxigênio na torre de regeneração biológica**

De forma a possibilitar avaliar a capacidade de manutenção de um pH favorável à solubilização do H<sub>2</sub>S no meio líquido da TAV e dissolver oxigênio no meio líquido da TRB de forma a favorecer o desenvolvimento de microrganismos sulfo-oxidantes e, por conseguinte, reduzir o requerimento de adição de agente alcalinizante no sistema (Objetivo Específico relacionado à Hipótese 3), são apresentados os resultados a seguir. Primeiramente, são discutidos os resultados referentes à manutenção do pH no sistema, seguidos dos dados referentes à concentração de oxigênio dissolvido (OD) e DQO em meio líquido e, posteriormente, uma análise da comunidade microbiana identificada no sistema.

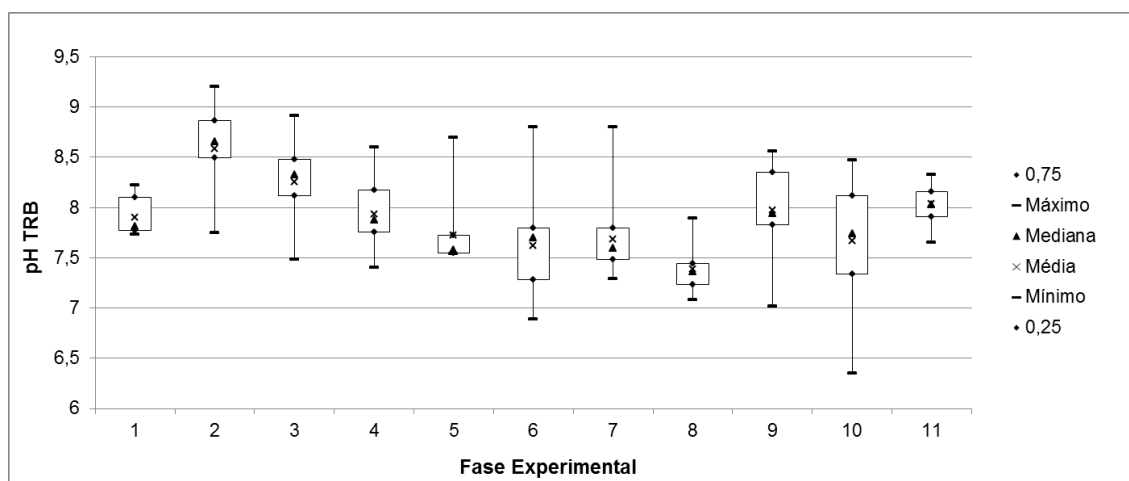
Na Figura 6.14, Figura 6.15 e Figura 6.16 são apresentadas as séries temporais do pH para a TAV e TRB, a fim de possibilitar avaliar os efeitos da solubilização de gases ácidos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , principalmente) na TAV e a regeneração da alcalinidade na TRB.



**Figura 6.14** – Variação do pH na torre de absorção venturi (TAV) e na torre de regeneração biológica (TRB)



**Figura 6.15** - Box-plot da variação do pH na na torre de absorção venturi (TAV)



**Figura 6.16** - Box-plot da variação do pH na torre de regeneração biológica (TRB)

No início do experimento, o pH do inóculo era de 8,2. Nas fases iniciais do experimento, especificamente entre os dias 1 e 49 (fases 1 a 4), notou-se grandes divergências entre os pHs da TAV e TRB, analisados *online* e simultaneamente, sendo que ambos apresentaram tendência de aumento. Neste período, o pH na TAV variou entre 6,7 e 8,2, enquanto que na TRB o pH variou entre 7,5 e 9,2. A mediana e a média de pH na TAV equivaleram a 7,5, enquanto que na TRB os valores foram de 8,3 e 8,2, respectivamente. Isto evidencia a ocorrência de um processo de acidificação do meio na TAV e que o pH estava sendo aumentado na TRB, provavelmente pelos mecanismos de oxidação de enxofre, desprendimento do H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> e respiração aeróbia.

A partir do dia 49, verificou-se que a diferença entre os valores de pH das duas torres diminuiu, sugerindo que o sistema pode ter adquirido uma capacidade tampão, uma vez que verificou-se que havia solubilização de gases ácidos no meio e o mesmo não acidificava.

Foi possível notar também que, após diluição do lodo com água tratada, no 71º dia, o pH reduziu bruscamente. Isto reforça a hipótese que o lodo incrementou a capacidade de tamponamento, visto que a absorção de gases ácidos em meio aquoso reduz o pH da fase líquida, acidificação esta controlada pelo meio.

Verifica-se que nas três subidas de carga realizadas (Fase 2, 7 e 9) o meio apresentava perda desta capacidade de tamponamento. De forma a garantir uma condição básica do meio, uma vez que se tal sistema opera através de um mecanismo de neutralização e de forma a garantir condições favoráveis ao crescimento de determinadas bactérias sulfoxidantes, foi estabelecido que, quando o pH na saída da TRB atingisse valores inferiores a 7,0, seria aportado ao meio uma solução alcalina de NaOH 50% m/V, sendo esta adição interrompida quando o valor do pH alcançava 7,3.

O efeito tampão do sistema pode estar associado a diversas reações no meio. Os equilíbrios químicos do  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  (Equações 2.57 a 2.64) são condições associadas ao pH do líquido. Se o pH inicialmente for 8,0 e se ocorrer um decréscimo neste valor, o sistema libera para fase gasosa o  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ , que estão na forma de bissulfeto ( $\text{HS}^-$ ) e bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), de modo que o equilíbrio seja reestabelecido. A reação de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  por este mecanismo produz hidroxilas. (Reações 2.61 e 2.64 que reagem neutralizando os íons  $\text{H}^+$  resultantes do decréscimo do pH. Como o pH é reduzido, ocorre o aumento na concentração de íons  $\text{H}^+$ . Dentro disso a hidroxila produzida no mecanismo de liberação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  para a fase gasosa, pode reagir com o excesso de  $\text{H}^+$ . Outra questão que favorece a manutenção do pH do meio é a reação de oxidação do enxofre, uma vez que é produzida hidroxila.

Foram necessários cinco adições de solução alcalina, nos dias 73, 74, 77, 120, 121, 125, sendo as três primeiras na fases 6 e as outras três na fase 10, ou seja, períodos subsequentes aos aumentos de carga. O consumo total foi de 8,2 litros. Desta forma, considera-se que ocorreu uma instabilidade no sistema nos períodos pós aumento de carga, sugerindo que o acompanhamento do pH pode não ser a melhor técnica para verificar possíveis distúrbios do sistema, uma vez que foi verificado que quando o meio acidificava, a  $ER_{\text{H}_2\text{S}}$  já estava baixa. A análise de alcalinidades intermediárias pode ser uma ferramenta importante para o controle do processo.

Verifica-se também que nas fases de restabelecimento da estabilidade (fases 3, 6 e 10) houve uma grande variação do pH, principalmente na fase inicial destes períodos. Na fase 10, por exemplo, o valor mínimo de pH na TRB foi de 6,35 e máximo de 8,47.

Por outro lado, foi verificado que nos períodos estacionários o pH da TAV era bastante similar ao pH da TRB, sendo as médias obtidas nas fases 4, 8 e 11 iguais a 7,6, 7,2 e 7,8, na TAV, e 7,9, 7,4 e 8,0, na TRB, respectivamente.

Atualmente, a utilização de sistemas baseados em lavagem alcalina no tratamento de biogás é difundida em escala industrial. Entretanto, tais sistemas são muito questionados devido ao alto custo de operação devido à contínua demanda por produtos químicos para manutenção da alcalinidade do líquido empregado para lavagem (HORIKAWA *et al.*, 2004). Ademais, quando se deseja somente a dessulfuração do biogás, a competição exercida pelo  $\text{CO}_2$  pela alcalinidade do meio deve ser considerada, visto que a presença deste composto ocasiona em um maior consumo de agente alcalinizante. Em se tratando de biogás com altas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ , tais sistemas se tornam inadequados devido ao alto custo empregado com hidróxido de sódio ou outro reagente alcalino para manutenção do pH ideal de trabalho.

Verifica-se que a regeneração das hidroxilas ocorre a partir dos íons bissulfeto, e bicarbonato, sugerindo que as hidroxilas consumidas para remover  $\text{CO}_2$  do fluxo gasoso podem ser regeneradas.

Em outras palavras, com a redução do pH, o bicarbonato reage no meio ocorrendo sua protonação (reação 2.64). O produto formado é  $\text{CO}_2$  e  $\text{OH}^-$ . Por sua vez o  $\text{CO}_2$  é liberado da solução de forma a restabelecer o equilíbrio. Tal processo tem-se como produto final a hidroxila.

Considerando que neste experimento foram solubilizados aproximadamente 1.479 mols de  $\text{H}_2\text{S}$  e 5.664 mols de  $\text{CO}_2$ , o consumo esperado de hidróxido de sódio era 7.144 mols (relação 1:1), o que corresponde a um volume de 571 litros de NaOH a 50% m/v. Durante todo o experimento foram gastos apenas 8,2 litros desta solução, ou seja, um consumo de aproximadamente 98,6% inferior ao requerido. Por outro lado, verifica-se que, como previsto, houve uma redução da competição entre o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{H}_2\text{S}$  pelas hidroxilas, sendo que, teoricamente, 21% das hidroxilas foram consumidas pelo  $\text{H}_2\text{S}$  e 79% pelo  $\text{CO}_2$ .

*Desta forma, pode-se concluir que o sistema estabelecido foi capaz de reduzir a competição do  $\text{CO}_2$  pelas hidroxilas, manter um pH favorável à solubilização do  $\text{H}_2\text{S}$  no meio líquido e regenerar hidroxilas consumidas nos mecanismos reacionais de oxidação ( $\text{HS}^-$ ) e de neutralização ( $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ ) possivelmente através de processo biológico, resultando em menor demanda de hidróxido de sódio no processo de dessulfuração química. Esta situação confirma, a hipótese 3 do presente estudo e atende, parcialmente, ao objetivo específico proposto.*

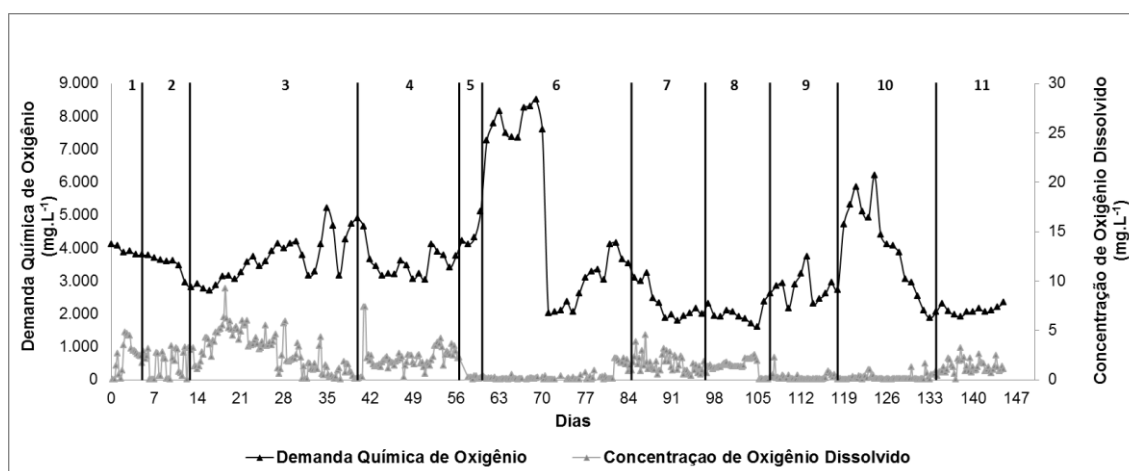
Na sequência são analisados os dados referentes às taxas de oxigênio dissolvido e DQO no sistema, de forma a complementar a análise da hipótese proposta, uma vez que sugere-se que estes parâmetros estão diretamente relacionados desenvolvimento de microrganismos sulfoxidantes que, por sua vez, possibilitam a manutenção do pH no sistema através da regeneração das hidroxilas.

São também analisadas a capacidade de eliminação e eficiência de remoção de sulfeto na TRB.

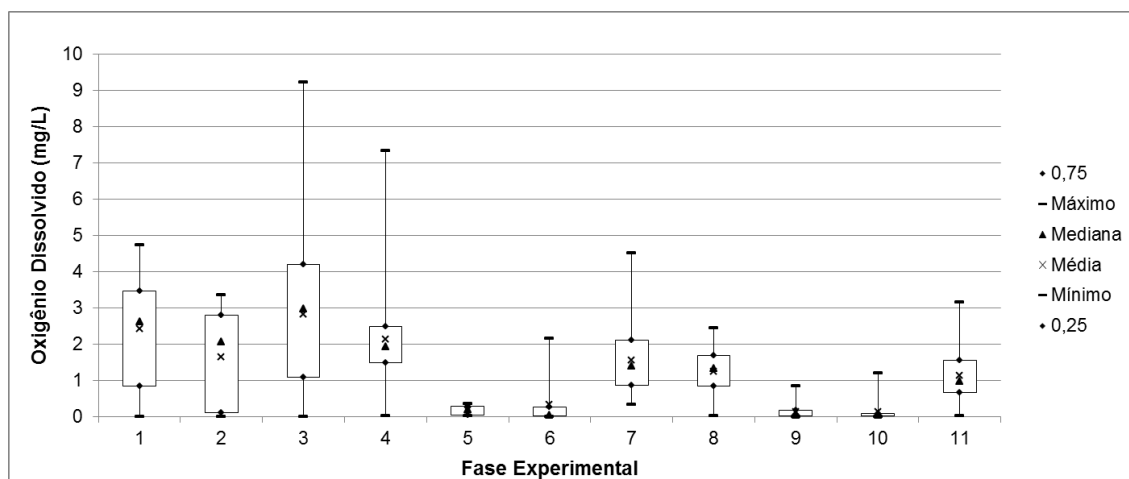
Posteriormente, discute-se a efetiva presença de microrganismos sulfoxidantes no processo, favorecidos pelas condições operacionais estabelecidas (pH, OD, DQO e aporte de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ ), complementando, por fim, a corroboração da hipótese do trabalho proposta e atendendo, na íntegra, o objetivo específico relacionado a esta.

### 6.2.2.1 Comportamento dos parâmetros de OD e DQO na TRB

Outros parâmetros analíticos mensurados para a avaliação das condições operacionais as quais o meio biológico da TRB foi submetido foram o oxigênio dissolvido (OD) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Os resultados obtidos para estes dois parâmetros são apresentados na Figura 6.17, Figura 6.18 e Figura 6.19.

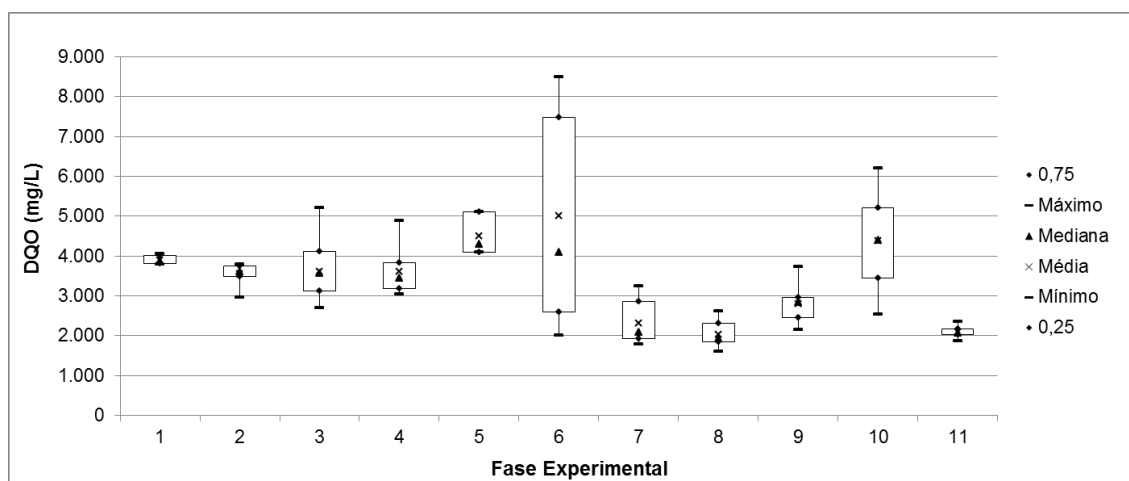


**Figura 6.17** – Concentração de DQO e OD no meio líquido da saída da torre de regeneração biológica (TRB)



**Figura 6.18** – Box-plot da concentração de oxigênio dissolvido em meio líquido na saída da torre de regeneração biológica (TRB)





**Figura 6.19** – Box-plot da concentração da DQO na torre de regeneração biológica (TRB) durante as fases experimentais

No início do experimento, a DQO do inóculo era de  $4.100 \text{ mg.L}^{-1}$  e não houve significativas variações deste parâmetro até a fase posterior ao choque de carga (fase 6), quando foi verificado um incremento de, aproximadamente, 94%, passando de  $4.200 \text{ mg.L}^{-1}$  no dia 57 a  $8.150 \text{ mg.L}^{-1}$  no dia 63.

Semelhante ao observado para DQO, o oxigênio dissolvido (OD) também apresentou valores estáveis nas 4 primeiras fases, com valores de mediana e média para o conjunto destas fases equivalentes a  $2,2$  e  $2,4 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Porém, a partir do choque de carga, a concentração de OD permaneceu abaixo de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  por 22 dias consecutivos. Com a diluição do lodo (dia 71) a DQO obviamente foi reduzida, e o OD teve seus valores reestabelecidos somente 10 dias após a diluição, passando de  $0,1$  para  $2,2 \text{ mg.L}^{-1}$  no dia 81. Sugere-se que as reduzidas concentrações de oxigênio dissolvido (OD) na fase líquida são consequência dos elevados valores de DQO, visto que a oxidação dos compostos reduzidos de enxofre, por vias químicas e/ou biológicas, demandam oxigênio, exercendo DQO no meio.

Ao final da Fase 8, verifica-se que a DQO volta a aumentar ( $2.350 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e novamente não foi verificada concentração de OD residual neste período. Somente quando a DQO foi reduzida para aproximadamente  $2.100 \text{ mg.L}^{-1}$  na fase 11, verificou-se uma recuperação dos valores de OD no lodo, que atingiu  $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Nas fases 9 e 10, a média de OD foi  $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,13 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que nas fases 3, 8 e 11 (períodos estacionários) as médias foram  $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente.

Foi possível verificar, ainda, uma correlação entre o incremento da DQO e do sulfeto dissolvido. O acúmulo das espécies reduzidas de enxofre ( $\text{HS}^-$ ) pode ter uma relação com o aumento na DQO do lodo e pode ter desencadeado um processo de inibição por substrato,

conforme discutido no item 6.2.1.3., podendo ter interferido no decréscimo da velocidade nos mecanismos de oxidação catalisados por tais microrganismos. Fortuny *et al* (2011) afirma que a DQO em tais sistemas de tratamento se deve à concentração de sulfeto e demais compostos de enxofres reduzidos, o que concorda com os resultados obtidos. Recomenda-se realizar um estudo mais aprofundado para verificar esta correlação. E outros compostos de enxofre podem também estar presentes, corroborando para esta correlação.

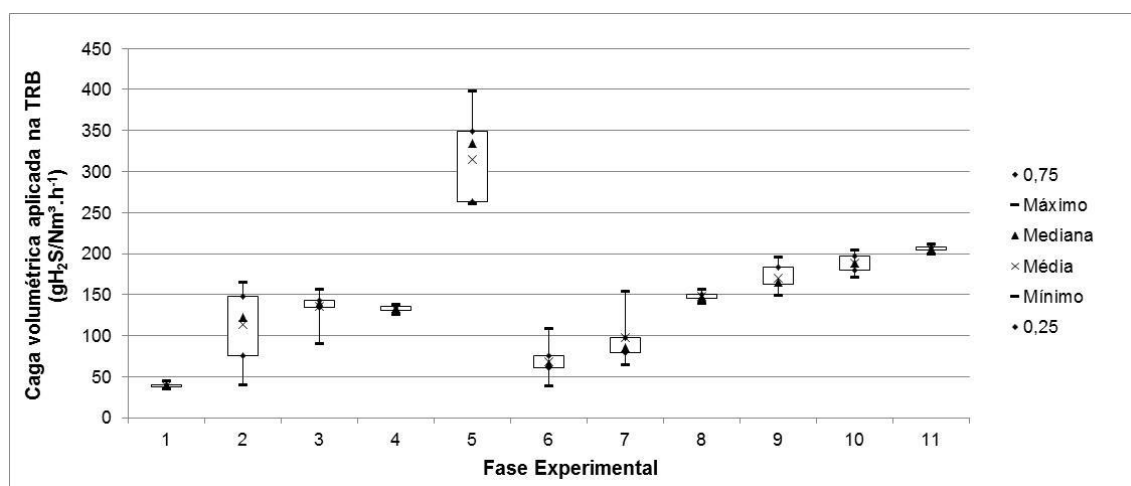
Por outro lado, verifica-se que a DQO pode influenciar na disponibilidade de oxigênio ao meio. O meio líquido apresentou reduzidos valores de oxigênio dissolvido em períodos que apresentaram altos valores de DQO. Isto pode ter um efeito “cascata”, uma vez que o déficit de oxigênio, além de não propiciar o desenvolvimento de bactérias sulfoxidantes, uma vez que estes microrganismos utilizam o oxigênio molecular comoceptor final de elétrons na cadeia respiratória, pode propiciar o crescimento de bactérias sulfatoredutoras, as quais, além de influenciarem a DQO ao meio, incrementarão a concentração de sulfeto. Num estudo realizado a partir do citocromo c-oxidase isolado em laboratório, Young e Searcy (2001) afirmam que em concentrações de H<sub>2</sub>S superiores a 20 µM, o consumo de oxigênio é inibido e que abaixo desta concentração o consumo é estimulado.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o monitoramento da DQO, conjuntamente com a concentração de OD, são parâmetros de simples execução e que podem fornecer respostas sobre a estabilidade do sistema. Este estudo recomenda a manutenção da DQO em valores inferiores a 3.000mg.L<sup>-1</sup> e OD em concentrações superiores a 1,0mg.L<sup>-1</sup>; porém, estes parâmetros não podem ser utilizados como base para outros sistemas, onde o lodo muito provavelmente vai ser distinto, alterando as suas características e consequentemente os requerimentos.

De fato, verificou-se a importância em sempre manter um residual de OD no lodo, sendo que altas concentrações de DQO afetam a dissolução de Oxigênio e consequentemente a disponibilização aos microrganismos.

Pode-se concluir, portanto, que para a manutenção da alcalinidade deste sistema deve-se priorizar a injeção de O<sub>2</sub> em excesso de forma a favorecer as atuação de microrganismos que utilizam o O<sub>2</sub> comoceptor final de elétrons, visto que além da reação de oxidação de bissulfeto que gera hidroxila, acredita-se que tais bactérias atuam reduzindo o oxigênio a hidroxila contribuindo assim para a manutenção do do sistema. Outro ponto ideal é que a TRB seja aberta, fato que com a adição do oxigênio ao meio possa haver uma agitação facilitando o desprendimento dos gases.

### 6.2.2.2 Carga volumétrica de H<sub>2</sub>S aplicada na TRB



**Figura 6.20** – Carga volumétrica aplicada na torre de regeneração biológica (TRB)

A carga de sulfeto aplicada à TRB seguiu a mesma tendência da carga aplicada à TAV. A média da carga durante a fase de start-up foi de 38,8 gH<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, e 133 gH<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, 148 gH<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> e 206 gH<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> no primeiro, segundo e terceiro período estacionário, respectivamente. Considerando a carga máxima alcançada em um período estacionário (206 gH<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>), verifica-se que esta é geralmente superior às cargas verificadas em sistemas de dessulfuração biológicos tradicionais. Fortuny et al (2011) obtiveram eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S da ordem de 97,7% aplicando-se uma carga de 84 gH<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> em um filtro percolador aerado. Ao subirem a carga para 334 gH<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, a ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub> baixou para 39,7% ±0,9%. Elevadas eficiências de remoção de sulfeto (99%) em reatores biológicos também foram atingidas por Buisman *et al.* (1993) *apud* Krishnakumar (2005) aplicando elevadas cargas volumétricas (250 gS<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>). Roshani et al. (2012), empregando um biofiltro, atingiu eficiência máxima de dessulfuração do fluxo gasoso, aplicando entre 1,03 e 21,78 gH<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>. Baspinar *et al.* (2011) atingiram em um lavador de gases eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio superiores a 95% aplicando cargas volumétricas entre 83 e 167 gS<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>. Morales *et al.* (2011) avaliaram a variação na eficiência de um biotrickling inoculado com *Sulfolobus metallicus* ao aplicar diferentes cargas volumétricas ao sistema. Os referidos autores atingiram eficiência máxima no sistema aplicando cargas volumétricas entre 4 e 8 gS<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, mas ao aplicarem cargas entre 26 e 50 gS<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, a eficiência reduziu para valores entre 68 e 72%. Com cargas superiores a 70 gS<sup>2-</sup>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção de sulfeto reduziu para valores entre 47 e 54%. O que pode sustentar esta alta carga de H<sub>2</sub>S do sistema biológico proposto é de que o meio suporte está submerso em um líquido, sendo que a relação entre líquido e volume do meio suporte é maior do que a utilizada nos sistemas tradicionais.

Uma outra vantagem é que, havendo uma etapa prévia de solubilização do  $H_2S$  no venturi, a transferência de massa é otimizada. Isto faz com que, além do biofilme formado no meio suporte, o sistema propicia o desenvolvimento de uma biomassa no lodo em recirculação, incrementando a concentração microbiana no sistema.

### 6.2.2.3 Análise da diversidade microbiana

O lodo do tanque de extração do sistema de metanização foi aclimatado de forma a propiciar o desenvolvimento de microrganismos sulfoxidantes. Após 20 dias de aeração e cinco de injeção de pulsos de  $H_2S$ , formou-se uma capa flotante de enxofre coloidal. A Figura 6.21 apresenta o aspecto do lodo no dia da inoculação. A tubulação à direita da foto foi instalada de modo a transferir o lodo ao sistema de dessulfuração.



**Figura 6.21** - Aspecto do lodo no dia da inoculação do sistema de dessulfuração

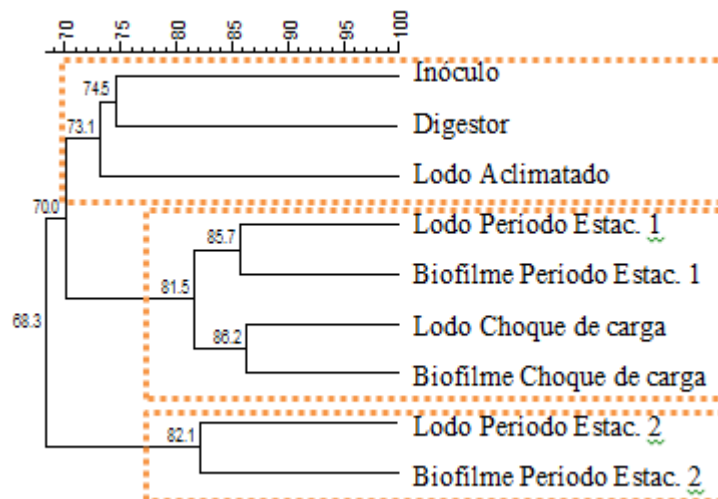
O lodo transferido foi utilizado no sistema de dessulfuração proposto. Após 20 dias de operação em contínuo já se verificou o estabelecimento de um biofilme aderido ao meio suporte, conforme como ser observado na Figura 6.22.



**Figura 6.22** - Meio suporte antes da instalação na torre de regeneração biológica (esquerda) e após a operação do sistema, com formação de biofilme aderido (direita)

Verifica-se que, apesar do lodo do reator de metanização ser de coloração preta, o lodo que se formou no sistema de dessulfuração adquiriu uma coloração amarronzada, possivelmente devido à oxigenação aplicada. Verificou-se ainda que o estabelecimento do biofilme foi bastante pronunciado, indicando que o meio suporte utilizado, apesar de não ter sido identificado em estudos prévios, foi adequado para promover a fixação dos microrganismos.

Conforme discutido no item 5.7 (p. 130), O resultados do DGGE foram analisados no programa Bionumerics (versão 7.1) e o DNA das bandas enviado para sequenciamento. A Figura 6.23 apresenta o dendograma baseado no perfil de bandas.



**Figura 6.23** - Dendograma baseado no perfil de bandas do DGGE. Os valores nos pontos de ramificação do dendograma se referem à similaridade.

**Fonte:** Adaptado de Dias (2015).

Os resultados obtidos com o dendograma apresentam coerência, demonstrando maior similaridade entre três principais grupos de amostras, conforme representado na Figura 6.23. Foi identificada maior similaridade entre as amostra do digestor, do inóculo utilizado no sistema de dessulfuração e do lodo aclimatado. De fato, o inóculo utilizado provém do tanque de extração do digestor, o que justifica a similaridade observada (74,5%), sendo que a fonte de diferenciação entre as amostras pode estar relacionado ao fato do inóculo estar submetido ao contato com o ar atmosférico, o que não ocorre com o lodo do digestor, submetido à condição anaeróbia.

Já o lodo aclimatado, apesar de seu processo de condicionamento com a injeção de pulsos de H<sub>2</sub>S e aeração, apresentou microbiota bastante similar com as amostras do digestor e inóculo (73,1%). Vale salientar que frente à grande geração de H<sub>2</sub>S do sistema de metanização, com concentrações que superam os 35.000ppmV, há grande concentração de sulfeto dissolvido no meio, sendo que esta similaridade era esperada.

Uma vez iniciado o processo de dessulfuração, verificou-se uma ligeira redução na similaridade (70%) entre o lodo proveniente da etapa inicial (digestor/ inóculo e lodo aclimatado) em relação ao lodo já submetido ao processo químico-biológico, tanto com relação ao lodo quanto ao biofilme dos períodos estacionário e pós choque de carga.

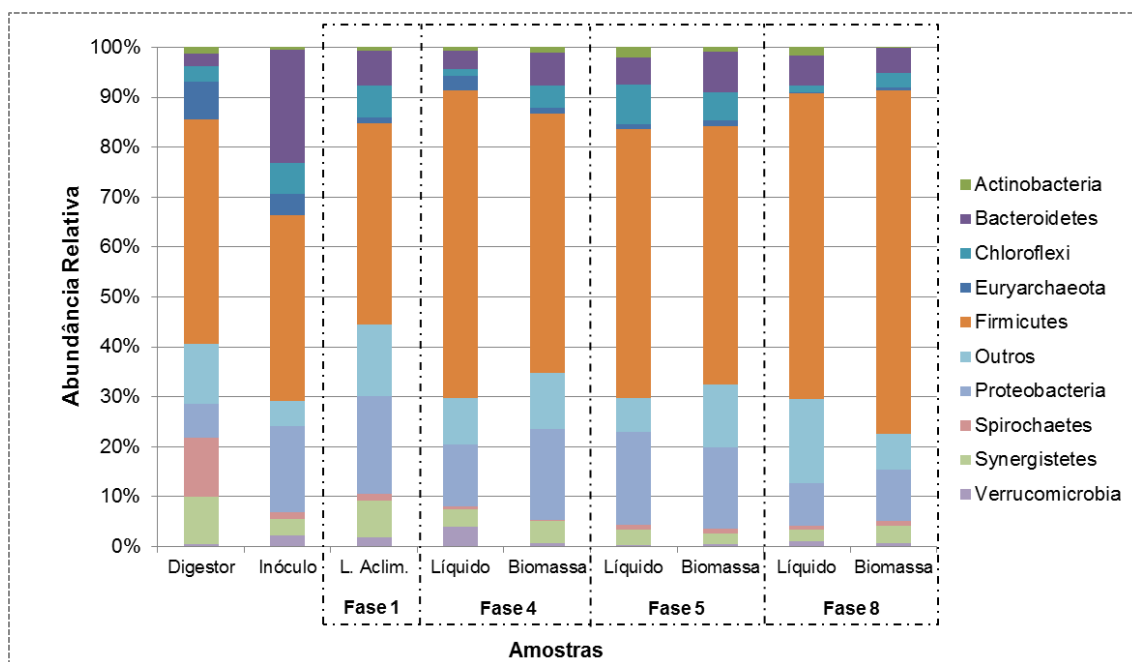
Este segundo grupo também demonstrou resultados coerentes. A partir da fase aclimatada, onde verificou-se que houve formação de biofilme, foram coletadas amostras tanto do lodo em recirculação quanto do biofilme. Estas amostras sempre foram similares entre si. As amostras referentes ao primeiro período estacionário apresentaram 86,7% de similaridade e a do choque de carga, 86,2%. Verificou-se, também, grande similaridade entre as amostras do lodo proveniente do período estacionário com relação ao lodo pós choque de carga (81,5%), indicando que a microbiota não sofreu alterações significativas em decorrência do aumento abrupto da carga de sulfeto no meio.

Um terceiro grupo foi proveniente do segundo período estacionário, onde teve uma similaridade de 68,3% com os dois outros grupos. Apesar de não conclusivos, uma vez que a diferença entre as similaridades são pequenas, os resultados indicam que pode ter havido uma especialização de microrganismos durante o experimento. Uma vez que o sistema continua em operação e que a microbiota tem uma tendência em se especializar, recomenda-se realizar novas amostragens do lodo e do biofilme formado, de forma a validar a afirmação.

A fim de oferecer um panorama geral dos principais grupos de microrganismos presentes no meio, os resultados das análises de biologia molecular serão analisados, primeiramente, em

termos de abundância em relação à composição de filós presentes nas amostras e sua variação ao longo das fases experimentais avaliadas, considerando as amostras do digestor (origem da biomassa); inóculo; lodo aclimatado (fase 1); meio líquido e biofilme das fases 4 (primeiro período estacionário), 5 (choque de carga) e 8 (segundo período estacionário).

A Figura 6.24 ilustra a variação na composição dos principais filós entre as fases analisadas. Os grupos com abundância inferior a 1% (média das amostras) foram incluídas no grupo “Outros” para facilitar a visualização dos dados.



**Figura 6.24** - Composição da comunidade microbiana em nível de filo.

**Fonte:** Adaptado de Dias (2015).

No total, foram encontrados 35 filós (incluindo “Outros”). Destes, dois são do domínio *Archea* (*Crenarchaeota* e *Euryarchaeota*) e representam em média 1,2% da abundância relativa da microbiota observada nas amostras do sistema de dessulfuração (desconsiderando amostras do digestor e inóculo). Isto pode ser explicado por a origem do lodo ser de um sistema de metanização.

Os demais filós são todos pertencentes ao domínio *Bacteria*, sendo que apenas cinco deles (*Firmicutes*, *Proteobacteria*, *Bacteroidetes*, *Chloroflexi* e *Synergistetes*) representaram em média<sup>3</sup> 4 84,5% da diversidade encontrada nas amostras do sistema de dessulfuração.

<sup>3</sup> Todas as médias apresentadas neste capítulo desconsideram as amostras do digestor e do inóculo pelo fato destas ainda não estarem de fato aclimatadas com as condições operacionais do sistema de dessulfuração, podendo conter microbiota que não necessariamente é representativa do processo, mas provenientes do sistema de metanização, onde as reações predominantes e grupos filogenéticos envolvidos são, teoricamente, distintos.

O filo com maior representatividade foi o *Firmicutes*, que apresentou tendência de expansão ao longo da operação do experimento, apesar de ser um filo comumente associado à fermentação, o que poderia resultar na competição com as leveduras pelos substratos orgânicos, além de produzirem compostos inibitórios para as mesmas (DIAS, 2015). Entretanto, na amostra do digestor, o filo *Firmicutes* representava 44,9% da abundância relativa da microbiota, passando para 37,1% no lodo aclimatado e chegando a compor 61,2% da amostra do líquido e 68,8% do biofilme no último período analisado (fase 8).

Além do *Firmicutes*, o filo com abundância significativa foi o *Proteobacteria*, que chegou a 18,6% no líquido de recirculação do sistema e 16,3% no biofilme durante o choque de carga de sulfeto, mas que foi reduzida para 8,6% e 10,2% nas amostras de líquido e biofilme, respectivamente, no período posterior ao choque. Esta situação coincidiu com a redução da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S observada após o choque de carga (fase 6), o que pode estar relacionado à redução da abundância deste filo, já que grande parte dos principais grupos envolvidos na oxidação do sulfeto estão neste grupo, como será apresentado na sequência.

Os demais filios com significativa representatividade ao longo da operação do sistema de dessulfuração foram *Bacteroidetes*, *Chloroflexi* e *Synergistetes*, com abundância média de 6,0%, 4,3% e 3,8% ao longo do experimento.

Cabe ressaltar que o filo *Synergistetes* foi o que apresentou maior proporção na amostra do digestor (9,6%). Segundo a literatura, trata-se de um grupo composto por bactérias anaeróbias estritas, capazes de degradar substratos ricos em proteínas (VARTOUKIAN *et al.*, 2007, JUMAS-BILAK *et al.*, 2009). Segundo Dias (2015) é um filo criado recentemente que está sendo associado à etapa acidogênica durante a produção de metano (NELSON *et al.*, 2011), tendo sido identificado em sistema de metanização a partir da digestão anaeróbia de dejetos animais (LUO e ANGELIDAKI, 2014) e agora a partir da vinhaça.

Em relação à diversidade dos principais filios encontrados, é importante ressaltar que muitas sequências não foram classificadas até o nível gênero, de forma que os resultados podem não refletir a composição da microbiota na íntegra.

Com relação ao filo *Firmicutes*, por exemplo, as três classes existentes, *Clostridia*, *Erysipelotrichi* e *Bacilli* foram encontradas nas amostras analisadas, com destaque para a *Clostridia*, que representou, em média, 52,6% das amostras, chegando a 58,8% e 68,2% nas



amostras do líquido e biofilme no último período analisado (fase 8). Mesmo durante ou após o choque de carga a abundância relativa desta classe não foi menor que 50%, nas amostras de líquido e biofilme.

Estudos indicam que a classe *Clostridia* é bastante diversificada e frequentemente observada em reatores anaeróbios, sendo composta por bactérias capazes de degradar proteínas, lipídeos e carboidratos complexos (SUNDBERG *et al.*, 2013, LUO & ANGELIDAKI, 2014, KRÖBER *et al.*, 2009). Da classe *Clostridia*, foram encontradas 9 ordens distintas, sendo a ordem *Clostridiales* a mais representativa e com tendência de crescimento ao longo do experimento, representando em média 46,8% das amostras. O gênero *Clostridium*, que representou 2,5% da diversidade média das amostras, é formado por espécies anaeróbias (algumas com capacidade de tolerar baixas concentrações de oxigênio) e em sua maioria fermentadoras, que atuam na produção de álcool e ácidos orgânicos, como os ácidos acético e butírico (DWORKIN, 2006 *apud* DIAS, 2015).

Também presente na ordem *Clostridiales*, o gênero *Pelotomaculum* (família *Peptococcaceae*), por sua vez, possui capacidade de reduzir sulfato (MADIGAN *et al.*, 2010), e foi observado principalmente nas amostras de líquidos (2,6% em média) e em menor proporção nas amostras de biomassa aderida (0,2% em média).

No filo *Proteobacteria* foram representativas três classes principais, sendo as mais abundantes *Deltaproteobacteria* (4,7%), *Gammaproteobacteria* (3,6%) e *Betaproteobacteria* (2,7%). Na classe *Deltaproteobacteria* foram identificados microrganismos pertencentes ao gênero *Desulfococcus*, que atuam diretamente na oxidação do acetato utilizando sulfato como aceptor de elétrons. Também foram identificados os gêneros *Desulfomicrobium sp* e *Desulfovibrio sp* (família *Desulfomicrobiaceae*), mesofílicos, anaeróbios e com capacidade de reduzir sulfato, porém incapazes de oxidar acetato (DIAS, 2015). Isto reforça a hipótese de que o déficit de oxigênio pode propiciar o desenvolvimento destes microrganismos, uma vez que eles estão presentes no meio. A presença destes microrganismos certamente está relacionada ao fato do inóculo ser proveniente do reator de metanização de vinhaça, onde reações de redução do sulfato e formação de sulfeto são relevantes.

Na classe *Gammaproteobacteria* foram identificados mais de 40 gêneros distintos, entre os quais estão incluídos muitos microrganismos oxidadores de sulfeto. Destaca-se a presença de *Acinetobacter* (ordem *Pseudomonadales*, família *Moraxellaceae*) em todas as amostras e fases operacionais analisadas. Este gênero, apesar de normalmente não ser relacionado à oxidação

de compostos de enxofre, já foi identificado em sistemas de dessulfurização (RAMOS *et al.*, 2014; OMRI *et al.*, 2011) e já descrito na literatura como capazes de oxidar sulfeto (POTIVICHAYANON *et al.* 2006, LEE *et al.*, 2013). Ainda da ordem ordem *Pseudomonadales*, foi identificado microrganismos do gênero *Pseudomonas*, família *Pseudomonadaceae*, que também possui espécies capazes de oxidar o sulfeto.

Pertencente a esta mesma classe, o gênero *Thioalkalimicrobium* (ordem *Thiotrichales*, família *Piscirickettsiaceae*) também foi identificado no sistema durante as etapas operacionais analisadas, apesar de não estar presente nas amostras iniciais do digestor e do inóculo empregado. Estudos indicam que bactérias relacionadas a este gênero sejam capazes de oxidar sulfeto e tiosulfato (GARRITY, 2001, SOROKIN *et al.*, 2001). Importante salientar que este gênero está associado ao um pH alcalino, mantido no presente trabalho.

Na classe *Betaproteobacteria* foram identificados microrganismos do gênero *Pusillimonas* (ordem *Burkholderiales*, família *Alcaligenaceae*), caracterizado por bactérias aeróbias e quimiorganotróficas (GARRITY, 2001), tendo sido descritos em sistema de dessulfurização (LI *et al.*, 2013), porém aparentemente não possui a habilidade de oxidar compostos de enxofre reduzidos (DIAS, 2015). Também foi encontrado o gênero *Thiobacillus* (classe *Betaproteobacteria*), que integra bactérias envolvidas na oxidação do sulfeto, sulfito e enxofre, sendo geralmente autotróficos que usam a redução de enxofre como energia (MAC CONELL, 2014). Gommers *et al.* (1988) e Buisman *et al.* (1990) identificaram bactérias pertencentes a este gênero atuando na oxidação biológica do sulfeto em sistemas de metanização (ver Tabela 2.10). Janssen *et al.* (1997) *apud* Krishnakumar (2005) avaliaram a eficiência de organismos do gênero *Thiobacillus* para remoção de H<sub>2</sub>S do fluxo gasoso, reportando eficiência de 90% de remoção. Chung *et al.* (1996), Kim *et al.* (2002) e Oyarzún *et al.* (2003) avaliaram a atuação da bactéria *Thiobacillus thioparus*, também em estudos de remoção de sulfeto de hidrogênio do fluxo gasoso empregando processos biológicos, atingindo eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S entre 85-99%, 75 a 99% e 65 a 100%, respectivamente (ver Tabela 2.21).

Apesar de estar presente em baixa abundância, a classe *Alphaproteobacteria* foi identificada em todas as fases analisadas, e estudos sugerem que bactérias filogeneticamente relacionadas a alguns gêneros da família *Acetobacteraceae* (ordem *Rhodospirillales*), pertencente a esta classe, têm sido isoladas de vários ambientes, sendo plausível que o gênero inclua espécies fototróficas e oxidadoras de sulfeto (JIANG *et al.*, 2006; MARTINEZ-GARCIA *et al.* 2012).

Desta mesma classe, foi identificado o gênero *Paracoccus*, da família *Rhodobacteraceae*, ordem *Thodobacterales*, que também possuem espécies capazes de oxidar o sulfeto.

Além destas classes mais abundantes, também foram encontrados microrganismos relacionados ao filo Proteobacteria pertencente à classe *Epsilonproteobacteria*, representado principalmente pelos gêneros *Arcobacter* e *Sulfuricurvum* (ordem *Campylobacterales*), já relacionados na literatura com a remoção de H<sub>2</sub>S, tendo sido identificados como parte de uma população de bactérias sulfo-oxidantes presentes no headspace de um digestor microaerado tratando lodo de ETE (DIAS, 2015).

O Filo *Bacteroidetes* foi representado, principalmente por 6 classes, com maior abundância da *Bacteroidia* (6,1%), sendo presente em todas as amostras analisadas e representada na íntegra pela ordem *Bacteroidales*. O gênero mais representativo em termos de abundância foi o *Paludibacter*, que inclui espécies capazes de produzir propionato e acetato como produtos primários da fermentação (NELSON *et al.*, 2011 *apud* DIAS, 2015) e sua origem no sistema também deve estar relacionada ao fato do inóculo utilizado ser proveniente de um sistema de metanização, onde reações de fermentação são evidentes. Entretanto, sua presença foi recorrente em todas as fases estudadas.

O Filo *Chloroflexi* foi representado principalmente pela classe *Anaerolineae*, constituída por bactérias filamentosas, quimiorganotróficas (utilizam carboidratos, aminoácidos ou peptídeos) e anaeróbias estritas (MAC CONELL, 2014), e alguns estudos sugerem que elas crescem somente em simbiose com outros microrganismos. Segundo alguns autores, membros dessa classe tem se mostrado importantes tanto para formação de grânulos quanto na formação de *bulking* em sistemas de tratamento de efluentes (YAMADA & SEKIGUCHI, 2009; COSTA *et al.*, 2014).

O Filo *Synergistetes* por sua vez, apresentou maior abundância na amostra do digestor, mas manteve-se presente em todas as amostras analisadas. É composto por bactérias estritamente anaeróbias e fermentadoras de aminoácidos, tendo sido identificadas em filtros biológicos percoladores (MAC CONELL, 2014).

A

Tabela 6.2 sintetiza os microrganismos oxidadores de sulfeto identificados no estudo, a partir das técnicas de biologia molecular empregadas.

**Tabela 6.2 - Bactérias oxidadoras de sulfeto identificadas no sistema.**

<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Táxons identificados</b>	<b>Técnica</b>
<i>Proteobacteria</i>	<i>Alpha</i>	<i>Rhodobacterales</i>	<i>Rhodobacteraceae</i>	<i>Paracoccus</i> sp.	Miseq
<i>Proteobacteria</i>	<i>Alpha</i>	<i>Rhodospirillales</i>	<i>Acetobacteraceae</i>	Não identificado	Miseq.
<i>Proteobacteria</i>	<i>Beta</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Alcaligenaceae</i>	<i>Pusillimonas</i> sp.	Miseq.
<i>Proteobacteria</i>	<i>Beta</i>	<i>Hydrogenophilales</i>	<i>Hydrogenophilaceae</i>	<i>Thiobacillus</i> sp.	Miseq.
<i>Proteobacteria</i>	<i>Gamma</i>	<i>Pseudomonadales</i>	<i>Moraxellaceae</i>	<i>Acinetobacter</i> sp.	DGGE/Miseq
<i>Proteobacteria</i>	<i>Gamma</i>	<i>Pseudomonadales</i>	<i>Pseudomonadaceae</i>	<i>Pseudomonas</i> sp.	DGGE/Miseq
<i>Proteobacteria</i>	<i>Gamma</i>	<i>Thiotrichales</i>	<i>Piscirickettsiaceae</i>	<i>Thioalkalimicrobium</i>	DGGE
<i>Proteobacteria</i>	<i>Gamma</i>	<i>Thiotrichales</i>	<i>Piscirickettsiaceae</i>	<i>Thiomicrospira</i> sp.	Miseq
<i>Proteobacteria</i>	<i>Gamma</i>	<i>Thiotrichales</i>	Não identificado	Não identificado	Miseq
<i>Proteobacteria</i>	<i>Epsilon</i>	<i>Campylobacterales</i>	<i>Campylobacteraceae</i>	<i>Arcobacter</i> sp.	Miseq
<i>Proteobacteria</i>	<i>Epsilon</i>	<i>Campylobacterales</i>	<i>Campylobacteraceae</i>	<i>Sulfuricurvum</i> sp.	Miseq
<i>Cyanobacteria</i>	-	-	-	Não identificado	Miseq

Com base nos dados apresentados, pode-se confirmar a presença de microrganismos sulfo-oxidantes no sistema, principalmente do filo *Proteobacteria*, indicando que as condições operacionais estabelecidas favoreceram seu desenvolvimento. Desta forma, corrobora-se a hipótese proposta, de que é possível regenerar as hidroxilas consumidas nos mecanismos reacionais de oxidação (HS<sup>-</sup>) e de neutralização (H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>) através da utilização de processo biológico devido a atuação de microrganismos oxidadores de sulfeto, resultando em menor demanda de hidróxido de sódio no processo de dessulfuração química. Foram também identificados bactérias sulfatoredutoras, sendo que, para este tipo de consórcio, é importante manter uma taxa de OD no meio para que não ocorra processos de redução do sulfato. A baixa concentração de sulfeto no lodo indica que a redução do sulfato não é pronunciada.

Como estudos futuros, sugere-se a realização de pesquisas que avaliem a diversidade e abundância microbiológica em relação a parâmetros de processo (carga de H<sub>2</sub>S, OD, DQO, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) mas que considerem a cinética de crescimento dos principais grupos envolvidos, de

forma a possibilitar correlações mais diretas entre as condições operacionais e seus efeitos sobre a comunidade biológica.

Por outro lado, verifica-se a necessidade de aprofundamento de estudos de consórcios microbianos utilizados para dessulfuração do biogás, uma vez que pode haver grupos específicos importantes para o processo de oxidação, cuja atuação ainda não está identificada ou descrita na literatura relacionada.

### 6.2.3 Quantificação das principais formas de enxofre em meio líquido ( $\text{HS}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , S) e avaliação da viabilidade de formação e recuperação de enxofre coloidal por sedimentação

A fim de quantificar as formas de enxofre em meio líquido (Objetivo Específico relacionado à Hipótese 4), foram mensurados na TRB a concentração de sulfeto dissolvido ( $\text{HS}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e enxofre coloidal (S), monitorados durante todas as fases experimentais. A Figura 6.25, Figura 6.26, Figura 6.27 e Figura 6.28 apresentam os resultados referentes às formas de enxofre quantificadas na torre de regeneração biológica (TRB).

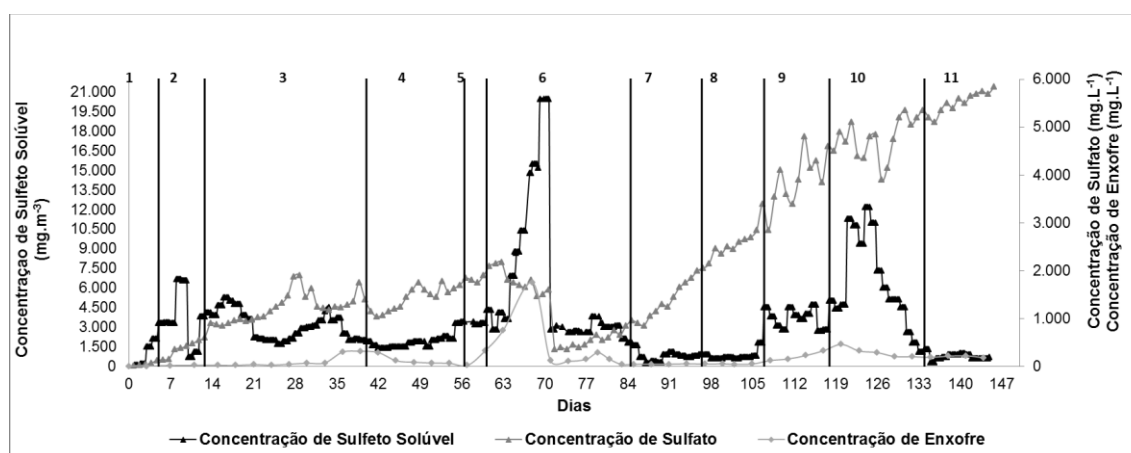
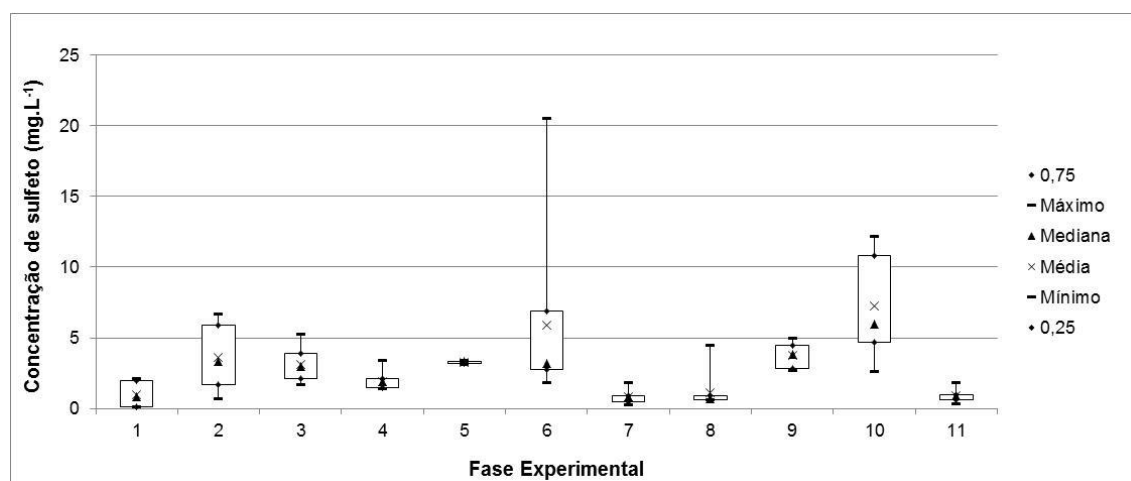
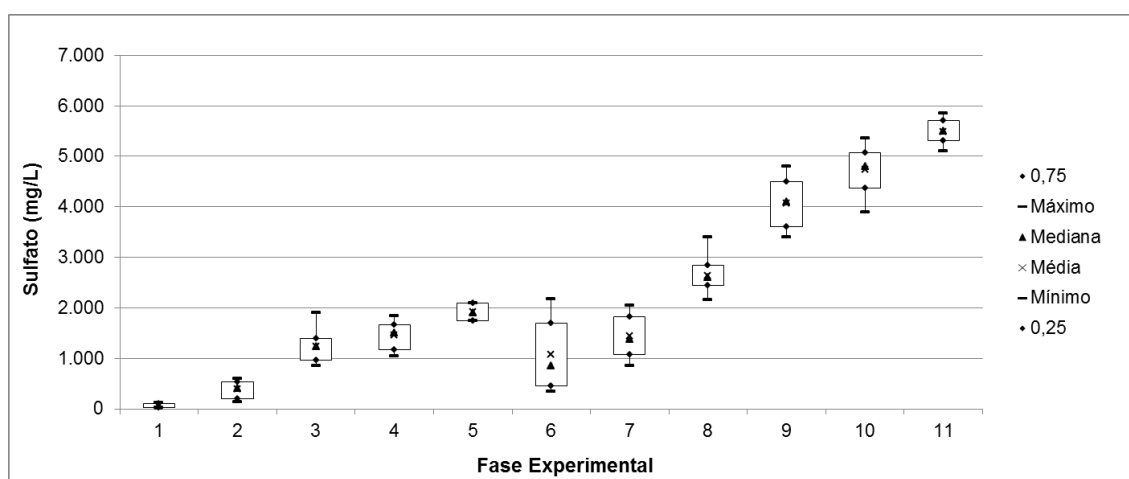


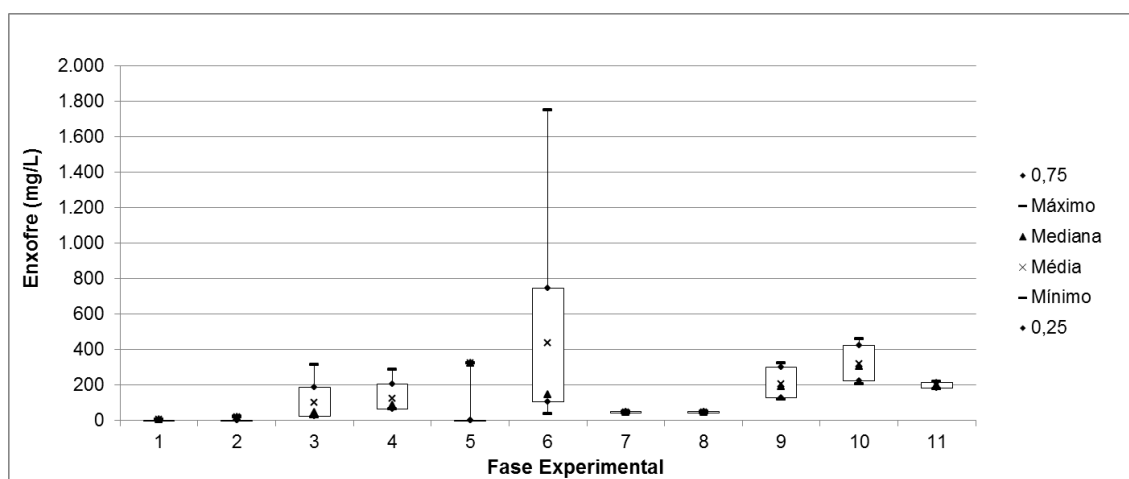
Figura 6.25 - Concentração de sulfeto, sulfato e enxofre coloidal na torre de regeneração biológica (TRB)



**Figura 6.26** – Box-plot da variação da concentração de sulfeto na torre de regeneração biológica (TRB)



**Figura 6.27** – Box-plot da variação da concentração de sulfato na torre de regeneração biológica (TRB)



**Figura 6.28** – Box-plot da variação da concentração de enxofre coloidal na torre de regeneração biológica (TRB)

Microrganismos sulfoxidantes, por meio do metabolismo biológico, obtêm energia a partir das reações de oxidação do  $H_2S$ , tendo o sulfato e/ou enxofre como os produtos finais produzidos. Como o átomo de enxofre presente na molécula de sulfato está no mais elevado estágio de oxidação (+6) e pela manutenção do lodo em condições aeróbias, não se espera o crescimento de bactérias sulfatoredutoras e, conseqüentemente, a produção de sulfeto após a formação do sulfato. Desta forma, o monitoramento do sulfato é importante para inferir sobre a atividade biológica das sulfoxidantes. Por outro lado, formas de enxofre podem ficar imobilizadas no biofilme formado, podem precipitar, pode haver desprendimento de sulfeto à fase gasosa na TRB e haver formas não mensuradas, tais como tiosulfato, por exemplo. Desta forma, não se pretendeu realizar um balanço de massa do enxofre neste experimento.

Verifica-se que o sulfato foi a forma de enxofre mais abundante encontrada ao longo do experimento e que houve um incremento em sua concentração ao longo das fases experimentais, iniciando com uma mediana e média de 52,5 e 61,3 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, na Fase 1; e chegando a uma mediana e média de concentração de 5.500 e 5.460 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, na Fase 11. Apenas entre as fases 5 e 6 verifica-se um decréscimo na concentração de sulfato no meio líquido, ocasionado pela diluição do lodo realizada na Fase 6 (71° dia).

Apesar da tendência de crescimento observada ao longo do experimento, pode-se verificar dois períodos distintos de incremento da concentração de sulfato no sistema, sendo o primeiro entre os dias 1 e 85 e o segundo entre os dias 86 e 145. Observa-se que o incremento médio de sulfato no lodo para o primeiro período foi de 10,4 mg.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> e no segundo período de 84,7 mg.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Este incremento no segundo período pode estar associado ao aumento da atividade microbiana, seja pelo aumento da concentração de microrganismos ou por uma possível alteração no consórcio microbiano resultando em um aumento cinético dos mecanismos reacionais de oxidação catalisados por estes microrganismos.

Como este incremento do sulfato tende a ser continuado, sugere-se, como investigação futura, testar uma etapa posterior para diminuição da concentração do sulfato antes de retorno à TAV e/ou verificar concentrações que podem ser inibidoras ou tóxicas aos microrganismos.

Por outro lado, bactérias sulfoxidantes podem oxidar o sulfeto gerando enxofre coloidal. A fim de avaliar esta possibilidade, a concentração de enxofre foi mensurada na saída da TRB. Para a produção de enxofre coloidal é necessário controlar a injeção de oxigênio no meio, evitando a oxidação até o sulfato. Por outro lado, verificou-se uma dificuldade em se estabelecer uma concentração estequiométrica de O<sub>2</sub> para não ocorrer a geração de sulfato. Por outro lado, segundo Fortuny *et al.* (2011), ao propiciar um excesso de O<sub>2</sub> no meio, há uma oxidação química do sulfeto a tiosulfato, auxiliando o processo biológico de geração de sulfato uma vez que o tiosulfato é um metabólito intermediário da oxidação de sulfeto a sulfato. Também foi verificado que déficit de O<sub>2</sub> no meio líquido acarretava em queda na ER<sub>H<sub>2</sub>S</sub>. Desta forma, decidiu-se por não tentar priorizar a formação de enxofre coloidal no experimento, mas manter uma concentração de OD no meio líquido sempre superior a 1 mg.L<sup>-1</sup> na TRB. Também foi levado em consideração que, como o inóculo foi proveniente do reator de metanização de vinhaça, microrganismos sulfatoredutores estavam presentes no inóculo utilizado, sendo que um déficit de oxigênio poderia ocasionar em um crescimento destas bactérias e conseqüentemente incrementar a concentração de sulfeto no meio. Cabe

salientar que uma mesma espécie de bactéria sulfoxidante pode gerar enxofre ou sulfato, sendo muito difícil priorizar a geração de um ou outro composto.

Desta forma, como não foi priorizada a formação de enxofre, verificou-se que a mediana e média de concentração deste elemento em todo o experimento foi de 105 e 178 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo a máxima concentração (1.750 mg.L<sup>-1</sup>) verificada no dia 68. Por outro lado, verificou-se que a concentração de enxofre no lodo sofreu variações no momento em que o sistema apresentou redução na eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S (dias 68 e 120).

Também não se observou sedimentação de enxofre coloidal no decantador lamelar. Provavelmente as cargas iguais das partículas e conseqüentemente as forças de repulsão inviabilizaram a aglutinação das mesmas e conseqüentemente a sedimentação. Desta forma, este estudo recomenda que, caso seja priorizada a recuperação de enxofre, sejam testados coagulantes específicos de forma a maximizar a aglutinação do enxofre formado. Recomenda-se também que seja utilizado algum sistema de purga do meio líquido, de forma a renovar o meio líquido evitando possíveis acúmulos de enxofre coloidal, incrustações no sistema e também reduzir a concentração de sulfato.. Alternativamente, pode-se remover este enxofre por meio de processos de flotação, no entanto, a injeção de ar atmosférico poderia resultar na oxidação do enxofre, transformando-o em sulfato. Verificou-se que a concentração de enxofre coloidal nas três últimas fases obteve uma concentração média de 206 mg.L<sup>-1</sup>, 318 mg.L<sup>-1</sup> e 200 mg.L<sup>-1</sup>, podendo ser deduzido que pode ter sido iniciado um período de estabilidade para a oxidação de sulfato a enxofre. Recomenda-se realizar uma continuação das atividades para validar esta afirmação.

Durante os primeiros 60 dias de operação, a concentração de sulfeto se manteve relativamente estável, com uma média de 2704,1mg.m<sup>-3</sup>. Verificou-se um incremento substancial na concentração de sulfeto dissolvido no meio líquido entre os dias 60 e 70, passando de 3.300,0mg.m<sup>-3</sup> a 20.500,0mg.m<sup>-3</sup>. A influência do aumento do sulfeto dissolvido no meio líquido acarretou uma possível toxicidade de substrato ao metabolismo das bactérias sulfoxidantes. Desta forma, no dia 71 optou-se por realizar uma diluição do lodo com água proveniente de um poço de captação da Usina Monte Alegre. A diluição foi realizada até ser atingida uma concentração aproximadamente cinco vezes menor do que a anterior, uma vez que em períodos de estabilidade, esta era a concentração média encontrada. Pode-se também verificar que, após a diluição, a eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S foi restabelecida para valores superiores a 99%, sendo que a partir deste dia a eficiência foi sempre superior a 99,5%. Deduz-se, portanto, que os microrganismos continuaram presentes no meio, após o choque de



carga, uma vez que, além da obtenção de altas  $ER_{H_2S}$ , a concentração de sulfato foi incrementada.

Também foi verificado que um incremento do sulfeto no início da fase 10, passando de  $4.400 \text{ mg.m}^{-3}$  no dia 119 a  $12.200 \text{ mg.m}^{-3}$  no dia 124, ou seja, no início de um período de estabilização do sistema, onde condições anteriores fizeram com que o meio perdesse sua estabilidade e capacidade de remoção de  $H_2S$ .

Com base nos resultados obtidos, pode-se discutir dois pontos importantes. Primeiramente, a avaliação da concentração de sulfeto no meio líquido se demonstrou extremamente útil para o monitoramento do sistema, uma vez que uma tendência de incremento em sua concentração resultou em decréscimos na eficiência de remoção de sulfeto na fase gasosa. O acúmulo de sulfeto dissolvido evidencia uma desestabilização do processo, uma vez que não está sendo consumido pelos microrganismos sulfoxidantes. Por outro lado, déficit na concentração de OD reduz a formação de sulfato, evidenciado pela variação oscilante na concentração de sulfato nos períodos onde verificou-se déficit e incremento na concentração de enxofre. Isto pode ser explicado pela demanda estequiométrica de oxigênio para a oxidação do sulfeto a enxofre coloidal ( $0,5 \text{ mol de } O_2 \text{ para um mol de } S^0$ ) em relação à demanda para produção de sulfato ( $2,0 \text{ mol de } O_2 \text{ para um mol de } SO_4^{2-}$ ).

Observou-se que o sistema desenvolvido pode também propiciar uma dessorção do sulfeto e  $CO_2$  na TRB, muito provavelmente pelo borbulhamento de ar atmosférico na mesma, auxiliando o desprendimento dos gases. Segundo o diagrama de dissociação do sulfeto (Figura 3.1), na faixa de pH operada na TRB, há dissociação entre as espécies  $HS^-$  e  $H_2S$ . Embora não haja maximização da dissociação em  $H_2S$ , parte do sulfeto está presente nesta forma. O incremento da área de contato, a injeção de ar atmosférico na TRB e o fato de ela ser aberta ao ambiente pode contribuir para que o  $H_2S$  formado possa ser liberado na forma gasosa.

*Com base dos resultados e discussão apresentada, atende-se ao objetivo específico estabelecido e corrobora-se a hipótese de que o controle da injeção de oxigênio no meio pode favorecer a geração de enxofre e posteriormente a sulfato. Entretanto, a efetiva recuperação deste composto através de uma etapa posterior de decantação não foi priorizado, frente aos fatos já apresentados. Pode-se, para a manutenção da DQO e altas concentrações de compostos de enxofre não desejados, realizar purgas do lodo e adição de água de rede.*

## 7 CONCLUSÕES

A utilização de hidróxido de sódio dissolvido em água para dessulfuração de biogás com altas concentrações de sulfeto de hidrogênio em uma torre de absorção do tipo venturi, nas condições operacionais descritas, possibilitou eficiências de remoção de H<sub>2</sub>S entre 98,9% e 99,9% (média 99,6% e mediana 99,8%) até os mínimos valores de alcalinidade mensurados ( $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), sendo que o pH nesta faixa variou de 7,73 a 9,19 (média 8,24 e mediana 8,00). De acordo com o total de NaOH utilizado, foi determinado que o CO<sub>2</sub> foi responsável por consumir 91,1% das hidroxilas disponíveis no meio, sendo que houve decréscimo na remoção de CO<sub>2</sub> à medida que a alcalinidade foi sendo reduzida (média e mediana de 40,3% e 41,7% para uma alcalinidade de  $4,50 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  e 31,7 e 32,9% para uma alcalinidade de  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Verificou-se que o sistema aumenta o poder calorífico do biogás, sendo que a média e a mediana no incremento da concentração de metano com a mínima alcalinidade mensurada foi de 15,4% e 15,9%, respectivamente.

Nos períodos estacionários do experimento em contínuo da torre de absorção venturi operando com líquido proveniente da etapa de regeneração biológica das hidroxilas, com um H<sub>2</sub>S afluyente médio de 22.000ppmV, foi possível obter uma eficiência média de remoção de H<sub>2</sub>S de 99,6%, sendo que a média da concentração do H<sub>2</sub>S efluente foi de 85ppmV. Foi verificado, ainda, que o sistema possibilitou um incremento na concentração de CH<sub>4</sub>, com média de 11,7% para estes períodos. Desta forma, pode-se afirmar que o sistema proposto, cujo principal diferencial é não misturar as fases gasosas (biogás/ar atmosférico), se constitui uma nova abordagem ao sistema biológico tradicional, uma vez que o oxigênio é introduzido apenas na fase líquida. Desta forma, são reduzidos os riscos de criação de atmosfera explosiva, há incremento no poder calorífico do biogás e possibilita-se o uso deste sistema em associação a um processo posterior de purificação do biogás, com a vantagem de não diluir o biogás.

O meio biológico desenvolvido na torre de regeneração apresentou a capacidade de manter um pH alcalino, sendo que o consumo de NaOH em todo o experimento foi praticamente nulo quando comparado com o requerimento necessário de um sistema químico. Durante todo o experimento foram gastos apenas 8,2 litros desta solução, um consumo aproximadamente 98,6% inferior ao requerido a um sistema químico utilizando-se NaOH. Verificou-se que, como previsto, houve uma redução da competição entre o CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>S pelas hidroxilas, sendo que, teoricamente, 21% das hidroxilas foram consumidas pelo H<sub>2</sub>S e 79% pelo CO<sub>2</sub>.

Foi constatado, também, que a manutenção de oxigênio dissolvido no meio biológico em concentrações superiores a  $1,0\text{mg.L}^{-1}$  é fundamental para que não haja déficit de oxigênio e conseqüentemente redução da oxidação do sulfeto solubilizado. A concentração de DQO pode estar associada à formas de sulfeto não oxidadas, sendo recomendável, para as condições do presente trabalho, mantê-la em valores inferiores a  $3.000\text{mg.L}^{-1}$ . O monitoramento do OD e DQO são de fácil execução e demonstraram ser eficientes para a verificação de instabilidades no sistema.

Com relação a diversidade microbiológica no sistema, verificou-se o desenvolvimento e manutenção de um possível consórcio microbiano na torre de regeneração biológica. Além dos microrganismos com possível capacidade de sulfoxidação de  $\text{HS}^-$  encontrados, a saber, *Paracoccus*, *Pusillimonas*, *Thiobacillus*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Thioalkalimicrobium*, *Thiomicrospira*, *Arcobacter*, *Sulfuricurvum*, verificou-se elevada abundância de grupos microbianos distintos, sugerindo que possa haver um consórcio de microrganismos que atuem no processo de maneira interrelacionada, a exemplo do que ocorre em sistemas de metanização.

A recuperação do enxofre por sedimentação não foi bem sucedida devido à dificuldade em se estabelecer uma concentração estequiométrica de  $\text{O}_2$  de forma que não ocorresse a geração de sulfato, bem como a oxidação química do sulfeto a tiosulfato, e conseqüente geração de sulfato. Por outro lado, o monitoramento da concentração de sulfeto no meio líquido se demonstrou extremamente útil para o monitoramento do sistema, uma vez que uma tendência de incremento em sua concentração resultou em decréscimos na eficiência de remoção de sulfeto na fase gasosa. O acúmulo de sulfeto dissolvido pode ser entendido como uma desestabilização do processo. O sulfato foi o composto de enxofre com maior concentração encontrada, evidenciando que estavam ocorrendo oxidação do sulfeto, sendo que tendências de incrementos na concentração de sulfato podem estar diretamente relacionadas a aumentos da atividade microbiana das sulfatoredutoras. O sistema desenvolvido pode também propiciar uma dessorção do sulfeto e  $\text{CO}_2$  na TRB resultando em acréscimos de pH do meio.

## 8 RECOMENDAÇÕES

Como estudos futuros, recomenda-se um aprofundamento da análise dos consórcios microbianos utilizados para dessulfuração do biogás, uma vez que pode haver grupos específicos importantes para o processo de oxidação, cuja atuação ainda não está identificada ou descrita na literatura relacionada. Sugere-se a realização de pesquisas que avaliem a diversidade e abundância microbiológica em relação a parâmetros de processo (carga de  $\text{H}_2\text{S}$ , OD, DQO,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), mas que considerem a cinética de crescimento dos principais grupos envolvidos para a realização das amostragens, de forma a possibilitar correlações mais diretas entre as condições operacionais e seus efeitos sobre a comunidade biológica.

Recomenda-se que, caso seja priorizada a recuperação de enxofre, sejam testados coagulantes específicos de forma a maximizar a aglutinação do enxofre formado. Recomenda-se também que seja realizado algum sistema de purga do meio líquido, de forma a renovar o meio líquido evitando possíveis acúmulos de enxofre coloidal e/ou incrustações no sistema. Alternativamente, pode-se remover este enxofre por meio de processos de flotação, no entanto, a injeção de ar atmosférico poderia resultar na oxidação do enxofre, transformando-o em sulfato.

Recomenda-se realizar estudos continuados para verificar se a concentração de sulfato pode ser inibidor ao processo, visto que mesmo no final do experimento, ainda era observado incrementos na concentração de sulfato. Como estratégia para reduzir a concentração, pode-se realizar uma substituição periódica do lodo do sistema.

Recomenda-se quantificar a taxa de liberação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  na torre de regeneração biológica, uma vez que pode haver uma correlação e importância relevantes na manutenção do pH do meio.

## 9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinery*, v.3, p.42-71, 2009.

ACGIH. Hydrogen sulfide. Documentation of the threshold limits values and biological exposure indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. 6a edição, ed. Cincinnati, p.786-788, 1991. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1991.

AGRAWAL, L.K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of Dilute Wastewater in a UASB Reactor at a Moderate Temperature: Performance Aspects. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 83, n. 2, p. 179-184, 1997.

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.

AMATUZI, D. S. Eliminação de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> do biogás por absorção. 60f. Relatório de iniciação científica – PIBIC/CNPQ, Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá, 1996.

ASSAI, S., KONISHI, Y., YABU, T. Kinetics of Absorption of Hydrogen Sulfide into Aqueous Ferric Sulfate Solutions, *AIChE Journal*, v. 36, n. 9, pp. 1331 – 1338, 1990.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. *Físico-química*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 2 v. ISBN 9788521616009 (v.1).

AXPO KOMPOGAS. The Kompogas Process fermentates organic waste and completes the material cycle. 2012. Disponível em: <<http://www.axpo.com/axpo/kompogas/en/home.html>>. Acesso em: 24 dez. 2013.

BAGREEV, A.; ADIB, F.; BANDOSZ T.J. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H<sub>2</sub>S removal from moist air streams. *Carbon* 39:1897–1905. 2001.

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. A Role of Sodium Hydroxide in the Process of Hydrogen Sulfide Adsorption/Oxidation on Caustic-Impregnated Activated Carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, p. 672-679, 2002.

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Efficient hydrogen sulfide adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge derived fertilizer modified with spent mineral oil. *Environ Science Technology* 38, p. 345–351, 2004.

BAKER, P. W.; HARAYAMA, S. An Analysis of Microorganisms in Environments Using Denaturing Gradient Gel Electrophoresis. *Environmental Microbiology*. Humana Press, p. 323–338, 2004.

BALL T., VELDMAN, R. *Improve Gas Treating, Reactions and Separations*, January, pp.67-72. 1991.

BARBOSA, V.L.; STUETZ, R.M. Treatment of hydrogen sulfide in biofuels. In: LENS, P., WESTERMANN, P.; HABERBAUER, M.; MORENO, A. (Ed.). *Biofuels for fuel cells: renewable energy from biomass fermentation*. London: IWA Publishing, 524 p. 2005.

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

BASU, R.; CLAUSEN, E.C.; GADDY, J. L. Biological conversion of hydrogen sulfide into elemental sulfur. *Environmental Progress* 15(4): 234-238. 1996. apud SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M. *Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review*. Canadian Biosystems Engineering. v.48. p. 2.1-2.14. 2006.

BEAUCHAMP, R.O. Jr.; BUS, J.S.; POPP, J.A.; BOREIKO, C.J.; JELKOVICH, D.A. A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*. v.13, p.25–97, 1984.

BECCARI, M.; BONEMAZZI, F.; MAJONE, M.; RICCARDI, C. Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Water Research*. v.30, n.1, p.183-189, 1996.

BEIL, M.; HOFFSTEDE, U. *Guidelines for the implementation and operation of biogas upgrading systems*. Biogasmax – Integrated Project n° 019795. Set. 2010.

BELLI FILHO, P.; COSTA, R.H.R.; GONÇALVES, R.F.; FILHO, B.C.; LISBOA, H.M. Tratamento de odores em sistemas de esgotos sanitários. In: CHERNICHARO, C.A.L

(Coordenador); *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. PROSAB 2. Belo Horizonte, p. 455-490, 2001.

BIRKMOSE, T. Centralised Biogas plants: A contribution to sustainable agriculture. *The Danish Agricultural Advisory Centre*. 2000.

BOHN H.L. Bioprocessing of organic gases in waste air. Symposium on Bioremediation and Bioprocessing. 205<sup>th</sup> National Meeting. American Chemical Society, Denver, Co, 28 Mars-2 April, 287-289. 1993.

BRANCO, M. S. R. C. *Avaliação do impacto da presença de siloxanos em sistemas de aproveitamento de biogás*. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária)-Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

BRASIL. *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP*. Resolução nº8 de 30 de janeiro de 2015. Diário Oficial [da] União, Brasília, DF, 02 fev. 2015. Seção 1, p.100-101.

BRETTSCHEIDER, O.; THIELE, R.; FABER, R.; THIELERT, H.; WOZNY, G. Experimental investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column for the system  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S-NaOH-H}_2\text{O}$ . *Separation and Purification Technology* 39. p. 139–159. 2004.

BRONW, L.S.; HOLME, A.H. *Química Geral Aplicada a Engenharia*, Cenage Learning Edições Ltda: São Paulo, 2009.

BUISMAN, C. J. N.; BOER, J. D.; BOONSTRA, J.; PAASCHENS, C. W. M.; SOPJES, A. A newbiotechno logical method for H<sub>2</sub>S removal from biogas. *TAAPI proceedings*, 1993. p.773.

BUISMAN, C.; IJSPEERT, P.; JANSSEN, A.; LETTINGA, G. Kinetics of chemical and biological sulfide oxidation in aqueous-solutions. *Water Research*, v.24, no5, p.667-671, 1990.

BUISMAN, C.J.N.; LETTINGA, G. Sulfide removal from anaerobic waste treatment effluent of a paper-mill. *Water Research*, v.24, no3, p.313-319, 1990.

CAPORASO, J. G., KUCZYNSKI, J., STOMBAUGH, J., BITTINGER, K., BUSHMAN, F. D., COSTELLO, E. K. & KNIGHT, R. QIIME allows analysis of high-throughput community sequencing data. *Nature Publishing Group*, v. 7, n. 5, p. 335–336, 2010.

CETESB – *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental*. Ficha de Informação de Produto Químico: Sulfeto de Hidrogênio. 2014. Disponível em <[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=SULFETO%20DE%20HIDROG%CANIO](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=SULFETO%20DE%20HIDROG%CANIO)>. Acesso em 15/01/2014. 2014.

CETESB *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental*. P4.231/2006 – VINHAÇA: CRITÉRIOS E PROCEDIMENTOS PARA APLICAÇÃO NO SOLO AGRÍCOLA. Disponível em [http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4\\_231.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf). Acesso em 15/01/2014.

CHAIPRAPAT, S.; MARDTHINGC, R.; KANTACHOTED, D.; KARNCHANAWONGE, S. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. *Process Biochemistry* 2010, doi:10.1016/j.procbio.2010.09.007.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios*. 1 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 380 p. – (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; 5), 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios*. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 380 p. – (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; 5), 2008.

CHESSHIRE, M. South Shropshire Biowaste Digester Project. *CIWM Proven Technologies Conference*. Perth, Scotland. 22nd March, 2006.

CHUNG, Y. C.; HUANG, C.; TSENG, C. P. Operation optimization of *Thiobacillus thioparus* CH11 biofilter for hydrogen sulfide removal. *Journal of Biotechnology* 52: 31-38. 1996. apud SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M. *Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review*. *Canadian Biosystems Engineering*. v.48. p. 2.1-2.14. 2006.

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



CLANCY, P.B.; VENKATARAMAN, N.; LYND, L.R. Biochemical inhibition of sulfate reduction in batch and continuous anaerobic digesters. *Wat. Sci. Tech.* n25, p51-60. 1992.

CLINE, C.; HOKSBERG, A.; ABRY, R.; JANSSEN, A. Biological process for H<sub>2</sub>S removal from gas streams: the SHELL-PAQUES / THIOPAQ™ Gas desulfurization process. In: 53<sup>RD</sup> LAURANCE REID GAS CONDITIONING CONFERENCE, 2003. *Conference Proceedings: University of Oklahoma. College of Continuing Education. Engineering and Geosciences Programs.* 2003.

COKER, A. K. Appendix C: PHYSICAL PROPERTIES OF LIQUIDS AND GASES. In: *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants* (Fourth Edition). Gulf Publishing Co. p. 827 – 862. 2006.

COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. Anaerobic treatment of sulfate-containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology.* v.67, p.29-46, 1995.

COLTURATO, L. F. D. B., FARIA, J. P. O., MOTTA, V. S., SANTOS, L. L., CHERNICHARO, C. A. L., Avaliação da utilização de um lavador de gases do tipo Venturi operando com solução de hidróxido de sódio para dessulfuração de biogás com altas concentrações de H<sub>2</sub>S. Submetido à *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental* em 10/03/2015.

CONAB – *COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO*. Perfil do setor do açúcar e do álcool no Brasil – Safra 2011/ 2012 /Ângelo Bressan Filho e Roberto Alves de Andrade. Brasília: Conab, 2013.

CORBITT, R. A. *Standard Handbook of Environmental Engineering*, 1st edition, New York, McGraw HiU, Inc. 1990.

CORK, D.; MATHER, J.; MAKU, A.; SRNAK, A. Control of oxidative sulfur metabolism of *Chlorobium limicola* forma thiosulfatophilum. *Applied Environmental Microbiology* 49: 269-272. 1985. apud SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M. *Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review.* Canadian Biosystems Engineering. v.48. p. 2.1 -2.14. 2006.

COSTA, M. C. M. S.; CARVALHO, L.; LEAL, C. D.; DIAS, M. F.; MARTINS, K. L., GARCIA, G. B.; MANCUELO, I. D.; HIPÓLITO, T.; MAC CONELL, E. F. A.; OKADA,

D.; ETCHEBEHERE, C.; CHERNICHARO, C. A.; ARAÚJO, J. C. Impacto f inocula and operating conditions on the microbial community structure of two anammox reactors. *Environmental Technology*, v. 35, p. 1-12, 2014.

COX, H. H. J. & DESHUSSES, A. M. Biotrickling filters for air pollution control. *The Encyclopedia of Environmental Microbiology*, ed. G. Britton, 2: 782-795. New York, NY:

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

CYTRYN, E.; VAN RIJU, J.; SCHRAMM, A.; GIESEKE, A.; DE BEER, D.; MINZ, D. Identification of Bacteria Potentially Responsible for Oxidic and Anoxic Sulfide Oxidation in Biofilters of a Recirculating Mariculture System. *Applied and Environmental Microbiology*. v. 71, n°. 10, p. 6134-6141, 2005.

DAVIS, W. T. (Org.). *Air pollution engineering manual*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons. 2000.

DE SMUL, A.; VERSTRAETE, W. Retention of sulfate reducing bacteria in expanded-granular-sludge-blanket reactors. *Water Environ. Res.* n71, p427-431. 1999a.

DE SMUL, A.; VERSTRAETE, W. The phenomenology and the mathematical modeling of the silicone-supported chemical oxidation of aqueous sulfide to elemental sulfur with ferric sulfate. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* n74, p456-466. 1999b.

DENG, J.F. *Hydrogen Sulfide. Hazardous Materials Toxicology, Clinical Principles of Environmental Health*, ed Krieger GR, Sullivan JB, p711–17, 1992.

DENG, L.; CHEN, H.; CHEN, Z.; LIU, Y.; PU, X.; SONG, L. Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater. *Bioresource Technology* 100, 2009. p. 5600–8.

DESHMUKH, G.; SHETE, A.; PAWAR D.M. Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide using Iron-chelate Based Process: Chelate Degradation. *Analytical and Bioanalytical Techniques*. v.3, n°3, 2012.

DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A. *Biogas from Waste and Renewable Resources*. An Introduction, first ed. Wiley-VCH, Weinheim. 2008.

DEVAI, I.; DELAUNE, R.D. Effectiveness of selected chemicals for controlling emission of malodorous sulfur gases in sewage sludge. *Environmental Technology*. p.23, no3, p.319-329, 2002.

DIAS, M.F. *Análise da influência da comunidade microbiana em um sistema de tratamento do biogás com elevadas concentrações de sulfeto*. 97f. Tese (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, Belo Horizonte. 2015.

DÍAZ, I., LOPES A.C., PÉREZ S.I., FDZ-POLANCO M. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. *Bioresource Technology*, 101 (10), 7724-7730. 2010a.

DÍAZ, I.; LOPES, A. C.; PÉREZ, S. I.; FDZ.-POLANCO, M. Determination of the optimal rate for microaerobic treatment of several H<sub>2</sub>S concentrations in biogas from sludge digesters. *Water Science and Technology*, 2011.

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

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

DU PREEZ, L.A.; ODENDAAL, J.P.; MAREE, J.P.; PONSONBY, M. Biological removal of sulphate from industrial effluents using producer gas as an energy source. *Environmental Technology*. v.13, p.875-882, 1992.

DUCOM, G.; RADU-TIRNOVEANU, D.; PASCUAL, P.; BENADDA, B.; GERMAIN, P. Biogas – Municipal solid waste incinerator bottom ash interactions: Sulphur compounds removal. *Journal of Hazardous Materials* 166. . p. 1102-1108. 2009.

EDGAR, R.C. Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST. *Bioinformatics*, v.26, no.19, p.2460-2461, 2010.

EGLI, K.; LANGER, C; SIEGRIST, H.R.; ZEHNDER, A.J.B.; WAGNER, M.; van der MEER, J.R. Community analysis of ammonia and nitrite oxidizers during start-up of nitrification reactors. *Applied and Environmental Microbiology*, v.69, no.6, p.3213-3222, 2003.

ELFERINK, S.; VISSER, A.; POL, L.W.H.; STAMS, A.J.M. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. *Fems Microbiology Reviews*. v.15, p.119-136, 1994.

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

EPA – *Environmental Protection Agency*. Toxicological Review of Hydrogen Sulfide. 2003. Disponível em <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0061tr.pdf>>. Acesso em 10/09/2013. 2003.

EPE – *EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA*. Balanço Energético Nacional – Relatório Síntese (ano-base 2013), Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2014.

EPE – *EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA*. Projeção da demanda de energia elétrica: para os próximos 10 anos (2013-2022), Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2012.

FDZ.-POLANCO, M.; DÍAZ, I.; PÉREZ, S. I.; LOPES, A. C.; FDZ.-POLANCO, F. Hydrogen sulphide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aerobic processes: pilot plant experience. *Water Science & Technology* 60.12, p. 3045-3050, 2009.

FENGEL, D. e WEGENER, G. *Wood and cellulosic chemistry*. New York, p. 189-200. 1991.

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

FERRIS, M.; MUYZER, G; WARD, D.. Denaturing gradient gel electrophoresis profiles of 16S rRNA-defined populations inhabiting a hot spring microbial mat community. *Applied and environmental microbiology*, v. 62, n. 2, p. 340–6, 1996.

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

FORTUNY, M.; GAMISANS, X.; DESHUSSES, M. A.; LAFUENTE, J.; CASAS, C.; GABRIEL, D. Operational aspects of the desulfurization process of energy gases mimics in biotrickling filters. *Water research* 45, p. 5665 – 5674. 2011.

- FRARE, L. M. *Estudos para a Implementação de uma Planta para Remoção de Ácido Sulfídrico de Processos de Produção de Biogás*. 182f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química - UEM, Maringá. 2006.
- FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.14. n.12. abr/jun, p. 167-172. 2009.
- FREIRE, W. J.; CORTEZ, L.B. *Vinhaça de cana de açúcar*. Livraria e Editora Agropecuária, Guaíba-RS, 2000.
- FUESS, L. T.; GARCIA, M. L.. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. *Journal of environmental management*, v. 145C, p. 210–229, 2014.
- GALANTE, C. G.; PEZZOLA, L.; PRIANO, N.; SCARAMELLINI, S.; SOTTOCORNOLA, A. Methane from biogás: the process, cleaning and projects. *Norwegian University of Science and Technology*: 2012. Trondheim, 2012. 48 p. 2012.
- GARCIA, G. P.; ARAUJO, J. C. Extração de DNA de amostras de lodo, sedimento e espuma. Procedimento Operacional Padrão da Rede PROSAB - *Microbiologia para o Saneamento Básico*. 2010.
- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper & Row, New York, 216-222. 1965.
- GARRITY, G.M. (Org.). *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. 2 ed . New York: Springer US, 2001.
- GIZ – DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT GMBH. *Guia prático do biogás: Geração e utilização*. 5. ed. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2010. Disponível em: <<http://mediathek.fnr.de/media/downloadable/files/samples/l/e/leitfadenbiogas-por-finalweb-20131002.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2013.
- GOMEERS, P.J.F.; BILJLEVELD, W.; KUENER, J.G. Simultaneous sulfide and acetate oxidation in a denitrifying fluidized bed reactor – I. Start-up and reactor performance. *Wat. Res.* 22 1075-1083. 1988.

GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, A.; REVAH, S.. The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 40, n. 2, p. 292–298, 2007.

GOTTSCHALK, G. *Bacterial Metabolism*. Springer-Verlag, New York, EUA, 1979.

GRANATO, E. F. *Geração de energia através da biodigestão anaeróbica da vinhaça*. Bauru, SP, 2003. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial) -Faculdade de Engenharia-Universidade Estadual Paulista. 2003.

GREEN, S. J; LEIGH, M. B.; NEUFELD, J. D. Denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) for microbial community analysis . In: TIMMIS, K.N. (Org.) . *Microbiology of Hydrocarbons, Oils, Lipids, and Derived Compounds*. Heidelberg: Springer Heidelberg, 2009. v. 1. p. 4137–4158.

HAHN, H. & HOFFSTEDTE, U. *Assessment report on operational experience*. Biogasmax – Integrated Project n° 019795. Nov. 2010.

HANSEN, T.A. Carbon metabolism of sulfate-reducing bacteria. *The Sulfate-reducing Bacteria: Contemporary Perspectives*, Springer-Verlag, NY, p.21–40, 1993.

HARADA, H.; UEMURA, S.; MOMONOI, K. Interactions between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate. *Wat. Res.* n28, p355-367. 1994.

HENSHAW, P.F.; BEWTRA, J.K.; BISWAS, N. Biological conversion of sulfide to elemental sulfur. *Indian Journal of Engineering & Material Sciences* 5: 202-210. 1997.

HERNANDEZ, S.; CHIAPPERO, M.; RUSSO, N.; FINO, D. A novel ZnO-based adsorbent for biogas purification in H<sub>2</sub> production systems. *Chemical Engineering Journal* 176– 177, p. 272– 279. 2011.

HO, K.; LIN, W.; CHUNG, Y.; CHEN, Y.; TSENG, C. Elimination of high concentration hydrogen sulfide and biogas purification by chemical – biological process. *Chemosphere*, v. 92, n. 10, p. 1396–1401, 2013.

HORIKAWA M.S.; ROSSI F.; GIMENES M.L. COSTA C.M.M., SILVA M.G.C. Chemical absorption of H<sub>2</sub>S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.21, p.415–422, 2004.

HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENES, M. L.; COSTA, C. M. M.; DA SILVA, M. G. C. Chemical absorption of H<sub>2</sub>S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.21 n.03. Jul/Sep, p. 415 – 422. 2004.

HUG, L.; CASTELLE, C.; WRIGHTON, K.; THOMAS, B.; SHARON, I.; FRISCHKORN, K.; WILLIAMS, K.; TRINGE, S.; BANFIELD, J. Community genomic analyses constrain the distribution of metabolic traits across the Chloroflexi phylum and indicate roles in sediment carbon cycling. *Microbiome*, v. 1, n. 1, p. 22, 2013.

HUSSAIN, M.; ABBAS, N.; FINO, D.; RUSSO, N. Novel mesoporous silica supported ZnO adsorbents for the desulphurization of biogas at low temperatures. *Chemical Engineering Journal* 188, p. 222– 232. 2012.

ILIUTA, I.; LARACHI, F. Concept of bifunctional redox iron-chelate process for H<sub>2</sub>S removal in pulp and paper atmospheric emissions. *Chemical Engineering Science*. v.58, p.5305-5314, 2003.

ISA, Z.; GRUSENMEYER, S.; VERSTRAETE, W. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Technical aspects. *Appl. Environ. Microbiol.* n51, p572-579. 1986a.

ISA, Z.; GRUSENMEYER, S.; VERSTRAETE, W. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Microbiological aspects. *Appl. Environ. Microbiol.* n51, p580-587. 1986b.

JANSSEN, A. J. H.; SLEYSER, R.; VAN DER KA, C.; JOCHEMSEN, A.; BONTESMA, J.; LETTINGA, G. Biological sulphide oxidation in a fed batch reactor. *Biotechnol. Bioengineering* 47 (3), p. 327–333. 1995.

JANSSEN, A.J.H.; SLEYSER, R.; KAA, C.V.D.; JOCHEMSEN, A.; BONTSEMA, J.; LETTINGA, G. Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v.47, p.327–333, 1995.

JENSEN, B.; WEBB, C. Treatment of H<sub>2</sub>S-containing gases: A review of microbiological alternatives. *Enzyme and Microbial Technology*, January 1995, vol. 17, no. 1, p. 2-10. 1995.

JIANG, C. Y.; DAI, X.; WANG, B. J.; ZHOU, Y. G.; LIU, S. J. *Roseomonas lacus* sp. nov., isolated from freshwater lake sediment. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, v. 56, p. 25 – 28, 2006.

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 chemical. *Biotechnol Bioeng* 92, 463–471. 2005.

JUMAS-BILAK, E.; ROUDIÈRE, L.; MARCHANDIN, H. Description of “Synergistetes” phyl. nov. and emended description of the phylum “Deferribacteres” and of the family Syntrophomonadaceae, phylum “Firmicutes”. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, v. 59, n. 5, p. 1028–35, 2009.

KAPDI S.S.; VIJAY V.K.; RAJESH S.K.; PRASAD, R. *Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context*. *Renewable Energy*. v.30, p.1195-1202, 2005.

KEARSE, M.; MOIR, R.; WILSON, A.; STONES-HAVAS, S.; CHEUNG, M.; STURROCK, S.; BUXTON, S.; COOPER, AL.; MARKOWITZ, S.; DURAN, C.; THIERER, T.; ASHTON, B.; MEINTJES, P.; DRUMMOND, A. *Geneious Basic: an integrated and extendable desktop software platform for the organization and analysis of sequence data*. *Bioinformatics* (Oxford, England), v. 28, n. 12, p. 1647–9, 2012.

KHANAL, S.K. *Single-stage anaerobic treatment of high sulfate wastewater with oxygenation to control sulfide toxicity*. Tese de doutorado. The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, 2002.

KIM, B.W.; CHANG, H. N.; KIM, I. K.; LEE, K.S. Growth kinetics of the photosynthetic bacterium *Chlorobium thiosulfatophilum* in a fed-batch reactor. *Biotechnology Bioengineering* 40: 583-592. 1992.

KIM, B.W.; KIM, E.H.; CHANG, H. N. Application of light emitting diodes as a light source to a photosynthetic culture of *Chlorobium thiosulfatophilum*. *Biotechnology Techniques* 5(5): 343-348. 1991.

KIM, B.W.; KIM, E.H.; LEE, S.C.; CHANG, H.N. Model-based control of feed rate and illuminance in a photosynthetic fed-batch reactor for H<sub>2</sub>S removal. *Bioprocess Eng.* n8, p263-269. 1993.

KIM, H.; KIM, J.Y.; CHUNG, S. J.; XIE, Q. Long-term operation of a biofilter for simultaneous removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub>. *Air & Waste Management Association* 52: 1389-1398. 2002.



KIM, Y.J.; KIM, B.W.; CHANG, H. N. Desulfurization in a plate-type gas-lift photobioreactor using light emitting diodes. *Korean Journal of Chemical Engineering* 13(6): 606-611. 1996.

KLEINJAN, W. *Biologically produced sulphur particles and polysulphide ions. Effects on a biotechnological process for the removal of hydrogen sulphide from gas streams.* Tese (Pós-Doutorado) - Wageningen Universiteit, Wageningen, Holanda, 2005.

KLEINJAN, W.E.; MARCELIS, C.L.M.; DE KEIZER, A.; JANSSEN, A.J.H.; STUART, M.A.C. Foam formation in a biotechnological process for the removal of hydrogen sulfide from gas streams. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*. v.275, p.36-44. 2006.

KLINDWORTH, A.; PRUESSE, E.; SCHWEER, T.; PEPLIES, J.; QUAST, C.; HORN, M.; GLOCKNER, F.. Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next-generation sequencing-based diversity studies. *Nucleic Acids Research*, v. 41, n. 1, 2013.

KOBAYASHI, H.A.; STENSTROM, M.; MAH. R. A. Use of photosynthetic bacteria for hydrogen sulfide removal from anaerobic waste treatment effluent. *Water Research* 17(5): 579-587. 1983.

KOBAYASHI, T.; LI, Y.; KUBOTA, K.; HARADA, H.; MAEDA, T.; YOU, H. Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a full-scale anaerobic digester employing biological desulfurization. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 93, n. 2, p. 847–57, 2012

KOHL, A.; NEILSEN, R. *Gas Purification*, 5th edition, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas. 1997.

KOSTER, I.W., RINZEMA, A., DEVEGT, A.L., LETTINGA, G. Sulfide inhibition of the methanogenic activity of antigranulocytes sludge at various pH-levels. *Water Research* 20 (12), 1561-1567. 1986.

KOTTNER, M. The role of biogas in German farm business development. In: *Transactions of the European Biogas Conference/Workshop: "Biogas in Society."* Killyhevlin, Enniskillen, Northern Ireland, October 21-23, 2004.

KRISCHAN, J.; MAKARUK, A.; HARASEK, M. Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas. *Journal of Hazardous Materials* 215– 216, p. 49– 56. 2012.

KRISHNAKUMAR, B.; MAJUMDAR, S.; MANILAL, V. B.; HARIDAS, A. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR). *Water Research* 39. p. 639–647. 2005.

KRÖBER, M.; BEKEL, T.; DIAZ, N.; GOESMANN, A.; JAENICKE, S.; KRAUSE, L.; MILLER, D.; RUNTE, K.; VIEHOVER, P.; PUHLER, A.; SCHLUTER, A. Phylogenetic characterization of a biogas plant microbial community integrating clone library 16S-rDNA sequences and metagenome sequence data obtained by 454-pyrosequencing. *Journal of biotechnology*, v. 142, n. 1, p. 38–49, 2009.

KROISS, H.; WABNEGG F.P. Sulfide toxicity with anaerobic wastewater treatment. In *Proceedings European Symposium on Anaerobic Wastewater Treatment (AWWT)*, van der Brink (ed.), AWWT Symposium Secretariat, TNO Corporate Communication Department, The Hague, The Netherlands. 1983.

Kuenen, J.G. Colourless sulphur bacteria and their role in the sulphur cycle. *Plant and Soil* 43, 49 e 76. 1975.

LAPLANCHE, A. *Les Odeurs dans l'Industrie Agroalimentaire*. Nature et Traitement. École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. 94p. 1999.

LEE E. K.; JUNG K. D.; JOO O. S.; SHUL Y. G. Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur with Fe/MgO catalysts in a slurry reactor. *B Kor Chem Soc* 26, 2005. p. 281–284. apud ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 3, p. 42–71. 2009

LEE, D.; PAN, X.; WANG, A.; HO, K. Facultative autotrophic denitrifiers in denitrifying sulfide removal granules. *Bioresource technology*, v. 132, p. 356–60, 2013.

LEE, E. Y.; LEE, N. Y.; CHO, K.; RYU, H. W. Removal of Hydrogen Sulfide by Sulfate-Resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. v.101 n.4., 2006.

LEMOS, J. C. M.; CASTRO, T. M. O. *Uma análise comparativa entre o difusor e a moenda na extração da sacarose*. São Paulo: Universidade de Franca de Engenharia Química, 2010.

LENS, P. N. L.; HULSHOFF POL, L. *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution*. Principles and Engineering. Londres: IWA Publishing, 2000.

LENS, P.N.L.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; HULSHOFF Pol, L.W. Biological Treatment of Organic Sulfate-Rich Wastewaters. Chapter 7. In LENS, P. and HULSHOFF Pol, L. (eds). *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution*, pp. 153–173. IWA Publishing, London, UK. 2000.

LENS, P.N.L.; VISSER, A.; JANSSEN, A.J.H.; POL, L.W.H.; LETTINGA, G. Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. Critical Reviews. In: *Environmental Science and Technology*, v.28, p. 41–88, 1998.

LEONARDOS G.; KENDALL D.; BERNARD N. Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. *Air Pollution Control Association*, v.19, p.91-95, 1969.

LETTINGA, G. *Anaerobic digestion and wastewater treatment systems*. Antonie Van Leeuwenhoek 67. p. 3 – 28.1995.

LETTINGA, G.; VAN VELSEN, A. F. M.; HOBMA, S. W.; DE ZEEUW. W.; KLAPWIJK. A. Use of Upflow Sludge Blanket (USB) reactor concept for biological wastewater Treatment especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*. v.22, p.699-734, 1980.

LI, L.; HAN, Y.; YANM X.; LIU, J. H<sub>2</sub>S removal and bacterial structure along a full-scale biofilter bed packed with polyurethane foam in a landfill site. *Bioresource technology*, v. 147, p. 52–8, 2013.

LUO, G.; ANGELIDAKI, I. Analysis of bacterial communities and bacterial pathogens in a biogas plant by the combination of ethidium monoazide, PCR and Ion Torrent sequencing. *Water research*, v. 60, p. 156–63, 2014.

MAC CONELL, E.F.A. *Caracterização da comunidade bacteriana de filtros biológicos percoladores tratando efluente anaeróbio*. 159f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, Belo Horizonte. 2014.

MACINTYRE, A. J. *Ventilação Industrial e controle da poluição*. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 1990.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. *Microbiologia de Brock*. Porto Alegre: Artmed. 12 ed., 2010. 1160 p.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P.; MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; SILVA, J. N. *Desenvolvimento e avaliação de um sistema de purificação de biogás: influência da pressão e razão líquido/gás na absorção de CO<sub>2</sub>*. 2006. Engenharia na Agricultura, Viçosa, MG, v.14, n. 4, p. 226-237, Out./Dez. 2006.

MADIGAN, M. T., MARTINKO, J. M., PARKER, J. (Eds). *Biology of Microorganisms*, 8th ed. Prentice Hall Upper Saddle River Press, London, 986 pp. 1997.

MAIA, D. C. S. *Remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> de biogás para utilização energética*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química/Desenvolvimento de Processos) Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009. 86 p. 2009.

MAKA, A. & CORK, D. Quantum efficiency requirements for an anaerobic photobioreator. *Journal of Industrial Microbiology* 5: 337-354. 1990. apud SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Canadian Biosystems Engineering*. v.48. . p. 2.1 -2.14, 2006.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Projeções do Agronegócio: Brasil 2009/2010 a 2019/2020* / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Assessoria de Gestão Estratégica. – Brasília : Mapa/ACS, 2010. 76 p.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Relação de instituições cadastradas no departamento de cana-de-açúcar e agroenergia*. Brasília: MAPA/ CGAE/ DCAA, 25 fev. 2015. Disponível em < <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sapcana/downloadBaseCompletaInstituicao.action?sgJAASAplicacaoPrincipal=sapcana> > Acesso em: 26 fev 2015.

MARTINEZ-GARCIA, M.; SWAN, B. K.; POULTON, N. J.; GOMEZ, M. L.; MASLAND, D.; SIERACK, M. E.; STEPANAUSKAS, R. High-throughput single-cell sequencing identifies photoheterotrophs and chemoautotrophs in freshwater bacterioplankton. *International Society for Microbial Ecology*, v. 6, p. 113-123, 2012.

MCCARTNEY, D.M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. *Water Research* n25, p203-209. 1991.

MCFARLAND, M.J.; JEWELL, W.J. In situ control of sulfide emission during thermophilic anaerobic digestion process. *Wat. Res.* n23, p1571-1577. 1989.

McKINSEY Z. S. *Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost*. Dissertação de mestrado. Faculty of the Graduate School of Cornell University, 2003.

MENEGUETTI, C. C.; MEZARROBA, S.; GROFF. Processos de produção do álcool etílico de cana-de-açúcar e os possíveis reaproveitamentos dos resíduos resultantes do sistema. In: *IV Encontro de engenharia de produção agroindustrial*, 2010, Paraná: FECILCAM, 2010.

MESCIA, D.; HERNÁNDEZ, S. P.; CONOCI, A.; RUSSO, N. MSW landfill biogás desulfurization. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2011. p. 7884-7890.

Microbiologia de Brock. Porto Alegre: Artmed. 12 ed. 1160 p. 2010.

MONNET ,F. *An Introduction to the Anaerobic Digestion of Organic Wastes*: Final Report. Remade Scotland. Disponível em [www.remade.org.uk/Organics/organics\\_documents/IntroAnaerobicDigestion.pdf](http://www.remade.org.uk/Organics/organics_documents/IntroAnaerobicDigestion.pdf). Acesso em 10/08/2013. 2003.

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

MONTELEONE, G.; DE FRANCESCO, M.; GALLI, S.; MARCHETTI, M.; NATICCHIONI, V. Deep H<sub>2</sub>S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. *Chemical Engineering Journal* 173, p. 407– 414. 2011.

MORAES, B. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental , and economic perspectives : Profit or expense ? *Applied Energy*, v. 113, p. 825–835, 2014.

MORALES, M.; ARANCIBIA, J.; LEMUS, M.; SILVA, J.; GENTINA, J. C.; AROCA, G. Bio-oxidation of H<sub>2</sub>S by *Sulfolobus metallicus*. *Biotechnol Lett* 33, p. 2141–2145. 2011.

MORGAN-SAGASTUME, M. J.; NOYOLA, A.; REVAH, S.; ERGAS, J. S. Changes in physical properties of a compost biofilter treating hydrogen sulfide. *Journal of Air & Waste Management Association* 53: 1011-1021. 2003. apud SYED, M.; SOREANU, G.;

- FALLETTA, P.; BÉLAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Canadian Biosystems Engineering*. v.48. p. 2.1-2.14. 2006.
- NELSON, Mi C; MORRISON, Mark; YU, Zhongtang. A meta-analysis of the microbial diversity observed in anaerobic digesters. *Bioresource technology*, v. 102, n. 4, p. 3730–9, 2011.
- NEUMANN D.W.; LYNN S. Oxidative Absorption of H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub> by Iron Chelate Solutions. *AIChE Journal*. v.30, no.1, p.62-69, 1984.
- NEVERS, N. *Air pollution control engineering*, 1<sup>a</sup>ed. New York: McGraw-Hill, 1985.
- NISHIMURA S.; YODA, M. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber. *Water Science Techniques* 36, p. 3449–4356. 1997.
- NISHIMURA, S. & YODA, M. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber. *Water Science and Technology* 36(6-7): 349-356. 1997. apud SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Canadian Biosystems Engineering*. v.48. p. 2.1-2.14. 2006.
- NORDBERG, A. Treatment of animal waste in co-digestion biogas plants in Sweden, presented at *The future of biogas in Europe II*, Esbjerg, Denmark, 2-4 Oct, 2003.
- NOYOLA, A., ORGAN-SAGASTUME, J. M. & LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 5 (1), 93–114. 2006.
- NOYOLA, A.; CAPDEVILLE, B.; ROQUES, H. Anaerobic treatment of domestic sewage with a rotating stationary fixed-film reactor. *Water Research*, v. 22, n. 12, p. 1585-1592. 1988.
- O'FLAHERTY, V.; MAHONY, T.; O'KENNEDY, R.; COLLERAN, E. Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphatereducing bacteria. *Process Biochemistry* 33(5), p. 555-569, 1998.
- OMIL, F.; BAKKER, C.D.; HULSHOFF POL, L. W.; LETTINGA, G. The effect of pH and low temperature shocks on the competition between sulphate reducing and methane producing bacteria in UASB reactors. *Environ. Technol.* n18, p225-264. 1997.

OMIL, F.; LENS P.; VISSER, A.; HULSHOFF POL, L. W.; LETTINGA, G. Long term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. *Biotech. Bioeng.* n57, p676-685. 1998.

OMIL, F.; LENS, P.; HULSHOFF POL, L.; LETTINGA, G. Effect of upward velocity and sulfide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. *Process. Biochem.* N31, p699-710.1996.

OMRI, Ilhem *et al.* H<sub>2</sub>S gas biological removal efficiency and bacterial community diversity in biofilter treating wastewater odor. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 22, p. 10202–10209, 2011.

OSORIO J.; TORRES, J.C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. *Renewable Energy*. v.34, no10, p.2164-2171, 2009.

OVERMEIRE, A.; LENS, P.; VERSTRAETE, W. Mass transfer limitation of sulfate in methanogenic aggregates. *Biotech. Bioeng.* n44, p387-391. 1994.

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

PAGLIUSO, J.D.; PASSIG, F.H.; VILLELA, L.C.H. Odour treatment and energy recovery in anaerobic sewage treatment plants. In: *VII Oficina e Simpósio Latino-Americano de Digestão Anaeróbia*, Mérida, Yucatán - México, IWA/FEMISCA. 2002.

PANZA, D.; BELGIORNO, V. Hydrogen sulphide removal from landfill gas. *Process Safety and Environmental Protection* 88. p. 420–424. 2010.

PAREDES, D., LESSA, A. C. D. R., DE SANT'ANNA, S. A., BODDEY, R. M., URQUIAGA, S., & ALVES, B. J. Nitrous oxide emission and ammonia volatilization induced by vinasse and N fertilizer application in a sugarcane crop at Rio de Janeiro, Brazil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 98, n. 1, p. 41–55, 21 dez. 2013.

PETERSSON, A.; WELLINGER, A. Biogas upgrading Technologies – developments and innovations. *IEA Bioenergy*. Task 37: Energy from biogas and landfill gas. Out. 2009. 20p. 2009.

PFENNING, N.; WIDDEL, F.; TRUPER, H.G. *The dissimilatory sulfatereducing bacteria*. The Prokaryotes, vol. 1. Springer, Verlag, NY, EUA, p.926–940, 1981.

PHILIP, C. V.; BROOKS, D. W. Iron (III) chelate complexes of hydrogen sulfide and mercaptans in aqueous solution. *American Chemical Society*. v.13, p.384-386, 1974.

PICHÉ, S.; RIBEIRO, N.; BACAOU, A.; LARACHI, F. Assessment of a redox alkaline/iron-chelate absorption process for the removal of dilute hydrogen sulfide in air emissions. *Chemical Engineering Science* 60. p. 6452 – 6461. 2005.

PIPATMANOMAI, S.; KAEWLUAN, S.; VITIDSANT, T. Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H<sub>2</sub>S removal by activated carbon in small pig farm. *Applied Energy* 86,. p. 669–674. 2009.

POLPRASERT, C.; HAAS, C. N. Effect of sulfate on anaerobic processes fed with dual substrates. *Wat. Sci. Tech.* n24, p149-160. 1995.

POTIVICHAYANON, S.; POKETHITIYOOK, P.; KRUATRACHUE, M. Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 3, p. 708–715, mar. 2006.

Practically Green website, ([www.practicallygreen.com](http://www.practicallygreen.com)). Acesso em 22/09/2006. 2006.

QUINCE, Christopher et al. Removing noise from pyrosequenced amplicons. *BMC bioinformatics*, v. 12, n. 1, p. 38, 2011.

RAMÍREZ, M. Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. *Bioresource technology*, v. 102, n. 5, p. 4047–53, 2011.

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

RAMOS, I.; PÉREZ, R.; FDZ-POLANCO, M. The headspace of microaerobic reactors: Sulphide-oxidising population and the impact of cleaning on the efficiency of biogas desulphurisation. *Bioresource technology*, v. 158, n. d, p. 63–73, 2014.



- RANDS, M.B.; COOPER, D.E.; WOO, C.P.; FLETCHER, G.C.; ROLFE, F.K. Compost filters for H<sub>2</sub>S removal from anaerobic digestion and rendering exhausts. *J. Water Pollution Control Federation*, v. 53, p. 185-189. 1981.
- RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, v. 32, p. 1375-1380, 2007.
- RATTANAPAN, C.; BOONSAWANG, P.; KANTACHOTE, D. Removal of H<sub>2</sub>S in down-flow GAC biofiltration using sulfide oxidizing bacteria from concentrated latex wastewater. *Bioresource Technology* 100. p. 125–130. 2009.
- RINTALA, J.; SANZ MARTIN, J.L.; LETTINGA, G. Thermophilic anaerobic treatment of sulfate-rich pulp and paper integrate process water. *Wat. Sci. Tech.* n24, p149-160. 1991.
- RINZEMA, A., LETTINGA, G. The effect of sulphide on the anaerobic degradation of propionate. *Environ. Technol. Lett.* 9, 83–88. 1988.
- ROSHANI, B.; TORKIAN, A.; ASLANI, H.; DEGHANZADEH, R. Bed mixing and leachate recycling strategies to overcome pressure drop buildup in the biofiltration of hydrogen sulfide. *Bioresource Technology* 109, p. 26–30. 2012.
- RUSSEL, J.B.; *Química Geral*, 2<sup>a</sup> ed., Makron Books: São Paulo, 1994, Vols1 e 2. 1994.
- RYCKEBOSCH, E; DROUILLON, M; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.
- SAELEE, R.; BUNYAKAN, C.; CHUNGSIRIPORN, J. The Removal of H<sub>2</sub>S in Biogas from Concentrated Latex Industry with Iron(III)chelate in Packed Column. *Technology and Innovation for Sustainable Development Conference (TISD2008)*. Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Thailand. 28-29 Jan. p. 306-310. 2008.
- SAELEE, R.; CHUNGSIRIPORN, J.; INTAMANEE, J.; BUNYAKAN, C. Removal of H<sub>2</sub>S in biogas from concentrated latex industry with iron (III) chelate in packed column. *Journal Science and Technology*, v. 31, p.195-203, 2009.
- SALOMON, K. R. *Avaliação técnico-econômica e ambiental do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para a geração de eletricidade*. Itajubá, MG: [s.n], 2007. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica-Universidade Federal de Itajubá. 2003.

SANTOS, M. B. *Proposta metodológica para o planejamento do uso agrícola da vinhaça, considerando os seus aspectos ambientais, por meio de sistema de informações geográficas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

SÄRNER, E. Removal of sulfate and sulfite in na anaerobic trickling (ANTRIC) filter. *Wat. Sci. Tech.* n22, p395-404. 1990.

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

SEREDYCH, M.; STRYDOM, C.; BANDOSZ, T. J. Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based composite adsorbents. *Waste Management* 28, 2008. p. 1983–1992.

SHIRATORI, T.; SONTA, H. Application of iron oxidizing bacteria to hydrometallurgical flue dust treatment and H<sub>2</sub>S desulfurization. *FEMS Microbial Reviews* 11, 1993. p. 165–74. apud BASPINAR, A. B.; TURKER, M.; HOCALAR, A.; OZTURK, I. Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: Integration of sulphide and nitrogen removal. *Process Biochemistry* 46, p. 916–922. 2011.

SHREVE, R. N.; JÚNIOR, J. A. B. *Indústrias de Processos Químicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.

SIEBER, Jessica R et al. The genome of *Syntrophomonas wolfei*: new insights into syntrophic metabolism and biohydrogen production. *Environmental microbiology*, v. 12, n. 8, p. 2289–301, 2010.

SIPMA, J.; LENS, P.N.L.; VIEIRA, A.; MIRON, Y.; VAN LIER, J.B.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. Thermofilic sulfate reduction in UASB reactors under acidifying conditions. *Process Biochem.* n35, p509-522. 1999.

SODERMAN M.L. Recovering energy from waste in Sweden - a systems engineering study. *Resources, Conservation and Recycling*. v.38, p.89-121, 2003.

SOROKIN, D. Y., LYSENKO, A. M., MITYUSHINA, L. L., TOUROVA, T. P., JONES, B. E., RAINEY, F. A., ROBERTSON, L. & KUENEN, G. J. Thioalkalimicrobium aerophilum

gen. nov., sp. nov. and Thioalkalimicrobium sibericum sp. nov., and Thioalkalivibrio versutus gen. nov., sp. nov., Thioalkalivibrio nitratis sp. nov., novel and Thioalkalivibrio denitrificans sp. nov., novel obligately alkaliphilic and obligately chemolithoautotrophic sulfur-oxidizing bacteria from soda lakes. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, v. 51, n. 2, p. 565-580, 2001.

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 p. Tese (Doutorado em Saneamento) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SPEECE, R.E. *Anaerobic Biotechnology and Odor/Corrosion Control for Municipalities and Industries*. Archae Press, Nashville, Tennessee. 2008.

SPIEGEL, R. J.; PRESTON J. L. Test Results for Fuel Cell Operation Anaerobic Digester Gas. *Journal of Power Sources* 86. p. 283-288. 2000.

SPIEGEL, R. J.; TROCCIOLA J. C.; et al. Test Results for Fuel-Cell Operation on Landfill Gas. *Energy* 22(8). 1997.

STEUDEL, R. The chemical sulfur cycle. In: Lens PNL, Hulshoff Pol LW (eds). *Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering*. IWA publishing, London, UK, p.1-31, 2000.

SUBLETTE, K.L. Aerobic oxidation of sulphide by Thiobacillus denitrificans. *Biotechnol. Bioeng.* 29 (6), 690–695. 1987.

SUNDBERG, C., AL-SOUD, W. A., LARSSON, M., ALM, E., YEKTA, S. S., SVENSSON, B. H. & KARLSSON, A. 454 Pyrosequencing Analyses of Bacterial and Archaeal Richness in 21 Full-Scale Biogas Digesters. *FEMS microbiology ecology*, v. 85, n. 3, p. 612–26, set. 2013.

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

SYED, M.A. & HENSHAW, P.F. Effect of tube size on performance of a fixed-film tubular bioreactor for conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur. *Water Research* 37(8): 1932-38. 2003.

TANIMOTO, Y.; TASAKI, M.; OKAMURA, K.; YAMAGUCHI, M.; MINAMI, K. *Screening Growth Inhibitors of Sulfate-Reducing Bacteria and Their Effects on Methane Fermentation*. Institute of Technology, Shimizu Corporation, No. 4-17, Etchujima 3-chrome, Koto-ku, Tokyo 135, Japan, 1989.

TAYLOR, D. K. Natural Gas Desulfurization (Parts 1-4). *Oil and Gas Journal* (November 5, 19, and December 3, 10): 4 p. 1956 apud ZICARI, S. M. Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. Dissertação de mestrado. Faculty of the Graduate School of Cornell University, 2003.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. Meltcalf & Eddy, Inc.'s. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse*, 4th Edition. McGraw-Hill,

TER MAAT, H.; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent: Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. *Separation and Purification Technology* 43. p. 183–197.2005.

THAUER, R. K.; HEDDERICH, R.; FISCHER, R. Biochemistry. Reactions and enzymes involved in methanogenesis from CO, and H<sub>2</sub>. In *Methanogenesis*, pp. 209-252. Edited by J. G. Ferry. New York & London: Chapman & Hall. 1993.

THEODORO, J. M. P. *Considerações sobre os Custos Ambientais Decorrentes do Gerenciamento dos Resíduos Sólidos e dos Efluentes Industriais Gerados no Setor Sucroalcooleiro: Um Estudo de Caso*. 2005. Dissertação (Programa de pós-graduação em desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, São Paulo, 2005.

TRUONG L.V.A.; ABATZOGLOU N. A. H<sub>2</sub>S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. *Biomass and Bioenergy*. v.29 p. 142-151, 2005.

UNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. *Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol – safra 2013/ 2014*. São Paulo: UNICA, 2014. Disponível em <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-oagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=1610&safra=2013%2F2014&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE>>

%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>. Acesso em: 26 fev. 2015.

USEPA. *Landfill Gas Emissions Model (LandGEM) and User's Manual*, Version 3.02. U.S. EPA, Office of Research and Development and Clean Air Technology Center. EPA/600/R-05-047. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, 2005.

VALLERO, M.V.G.; LENS, P.; HULSHOFF-POL, L.W.; LETTINGA, G. Effect of salinity on thermophilic (55 °C) methanol degradation in sulfate reducing reactors. *Wat. Res.*, in press. 2003.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVARDE, S.; GARCÍA, P. A.; FDZ.-POLANCO, F. Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. *Bioresource Technology* 98, p. 518–524. 2007.

VAN HAANDEL, A. Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de álcool para proteger o meio ambiente e aumentar a rentabilidade. In: *CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL*, 27, Porto Alegre, 3-8, 2000.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. *Tratamento anaeróbio de esgotos: Um manual para regiões de clima quente*, Campina Grande - Paraíba, 240p. 1994.

VARTOUKIAN, S. R.; PALMER, R. M.; WADE, W. G. The division “Synergistes”. *Anaerobe*, v. 13, n. 3-4, p. 99–106, 2007.

VILLALOBOS, I. D. *H<sub>2</sub>S free biogas. From anaerobic to microaerobic*. Tese de doutorado. Escuela de Ingenierías Industriales. Universidad de Valladolid. Valladolid, 2011.

VISSER, A.; GAO, Y.; LETTINGA, G. The anaerobic treatment of synthetic sulfate containing wastewater under thermophilic (55 °C) conditions. *Wat. Sci. Tech.* n25, p193-202. 1992.

VISSER, A.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. *Wat. Sci.Tech.* n33, p99-110. 1996.

VISSER, A.; NOZHEVNIKOVA, A.N.; LETTINGA, G. Sulfide inhibition of methanogenic activity at various pH levels at 55-degrees-c. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 57 (1), 9-13. 1993.

WANG, Q.; GARRITY, G.; TIEDJE, J.; COLE, J.. Naive Bayesian classifier for rapid assignment of rRNA sequences into the new bacterial taxonomy. *Applied and environmental microbiology*, v. 73, n. 16, p. 5261–7, 2007.

WANI, A. H.; LAU, A. K.; BRANION, M. R. Biofiltration control of pulping odors – hydrogen sulphide: Performance, microkinetics and coexistence effects of organo-sulfur species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74: 9-16. 1999.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* 85, 849–860. 2010.

WELLINGER, A.; LINBERG, A. *Biogas upgrading and utilization* - IEA Bioenergy Task 24. Paris, France: International Energy Association, 2000.

WIDDEL, F. Microbiology and ecology of sulfate- and sulfurreducing bacteria. In: *Biology of anaerobic microorganisms* (ed Zehnder AJB). John Wiley and Sons, Inc, New York, pp. 469–585. 1988.

WIKJORD, A. G.; RUMMERY, T. E.; DOERN, F. E.; OWEN, D. G. Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S solutions at elevated pressures. *Corrosion Science*, in press. 1980.

WILLIAMSON, A.; RIMSTIDT, J.D.; NEWCOMB, W.D. A comprehensive empirical rate law for aqueous pyrite oxidation by ferric iron and dissolved oxygen. Geological Society of America Annual Meeting Programs with Abstracts. p A209. 1992.

WILMOT, P.D.; CADEE, K.; KATINIC, J.J.; KAVANAGH, B.V. Kinetics of sulfide oxidation by dissolved-oxygen. *Journal Water Pollution Control Federation*. v.60, no7, p.1264-1270, 1988.

WRIGHT, E. S.; YILMAZ, L. S.; NOGUERA, D.R. DECIPHER, a search-based approach to chimera identification for 16S rRNA sequences. *Applied and environmental microbiology*, v. 78, n. 3, p. 717–25, 2012.

WUBS, H. I.; BEENACKERS, A. A. C. M., Kinetics of H<sub>2</sub>S absorption into aqueous ferric solutions of EDTA and HEDTA. *AICHE Journal*. v. 40, n. 3, p. 433 - 444. 1994.

XIAO, Y.; WANG, S.; WU, D.; YUAN, Q, Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. *Separation and Purification Technology*. v.59, p.326–332, 2008.

YADAV, V.K.; ARCHER, D.B. Sodium molybdate inhibits sulphate reduction in the anaerobic treatment of high sulphate molasses wastewater. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* n31, p103-106. 1989.

YAMADA, T.; SEKIGUCHI, Y.; HANADA, S.; IMACHI, H.; OHASHI, A.; HARADA, H.; KAMAGATA, Y. *Anaerolinea thermolimos* sp. nov., *Levilinea saccharolytica* gen. nov., sp. nov. and *Leptolinea tardivitalis* gen. nov., sp. nov., novel filamentous anaerobes, and description of the new classes *Anaerolineae* classis nov. and *Caldilineae* classis nov. in the bacterial phylum *Chloroflexi*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, v. 56, p. 1331-1340, 2006.

YODA, M.; KITAGAWA, M.; MIYAYI, Y. Long term competition between sulfate-reducing and methane-producing bacteria in anaerobic biofilm. *Wat. Res.* n21, p1547-1556. 1987.

YUAN, W.; BANDOSZ, T. J. Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. *Fuel* 86, p. 2736–2746. 2007.

ZHANG, J.; TONG Z. Study on Catalytic Wet Oxidation of H<sub>2</sub>S into Sulfur on Fe/Cu Catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*. v.15, no1, p.63-69, 2006.

ZICARI, S. M. Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. Dissertação de mestrado. Faculty of the Graduate School of Cornell University, 2003.

## ANEXO 1 - Microrganismos encontrados nas análises de PCR e DGGE.

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Não atribuído</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Archaea</i>	<i>Crenarchaeota</i>	<i>MCG</i>	<i>pGrfC26</i>		
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanobacteria</i>	<i>Methanobacteriales</i>	<i>Methanobacteriaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanobacteria</i>	<i>Methanobacteriales</i>	<i>Methanobacteriaceae</i>	<i>Methanobacterium</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanobacteria</i>	<i>Methanobacteriales</i>	<i>Methanobacteriaceae</i>	<i>Methanobrevibacter</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanobacteria</i>	<i>Methanobacteriales</i>	WSA2	
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanomicrobia</i>	<i>Methanomicrobiales</i>	<i>Methanomicrobiaceae</i>	<i>Methanoculleus</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanomicrobia</i>	<i>Methanomicrobiales</i>	<i>Methanomicrobiaceae</i>	<i>Methanofollis</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanomicrobia</i>	<i>Methanosarcinales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanomicrobia</i>	<i>Methanosarcinales</i>	<i>Methanosaetaceae</i>	<i>Methanosaeta</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanomicrobia</i>	<i>Methanosarcinales</i>	<i>Methanosarcinaceae</i>	<i>Methanomethylovorans</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanomicrobia</i>	<i>Methanosarcinales</i>	<i>Methanosarcinaceae</i>	<i>Methanosarcina</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Methanomicrobia</i>	YC-E6		
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Thermoplasmata</i>	E2	<i>Methanomassiliicoccaceae</i>	
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Thermoplasmata</i>	E2	<i>Methanomassiliicoccaceae</i>	<i>Methanomassiliicoccus</i>
<i>Archaea</i>	<i>Euryarchaeota</i>	<i>Thermoplasmata</i>	E2	<i>Methanomassiliicoccaceae</i>	<i>vadinCA11</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Acidobacteria</i>	<i>Acidobacteria-6</i>	<i>iii1-15</i>	<i>mb2424</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Acidobacteria</i>	<i>BPC102</i>	<i>MVS-40</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Acidobacteria</i>	<i>Solibacteres</i>	<i>Solibacterales</i>	<i>AKIW659</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Acidimicrobiia</i>	<i>Acidimicrobiales</i>		



<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Actinomycetaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Brevibacteriaceae</i>	<i>Brevibacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Corynebacteriaceae</i>	<i>Corynebacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Dietziaceae</i>	<i>Dietzia</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Microbacteriaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Microbacteriaceae</i>	<i>Leucobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Microbacteriaceae</i>	<i>Microbacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Microbacteriaceae</i>	<i>Pseudoclavibacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Mycobacteriaceae</i>	<i>Mycobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Nocardiodaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Nocardiodaceae</i>	<i>Aeromicrobium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Nocardiodaceae</i>	<i>Propionicimonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Propionibacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Propionibacteriaceae</i>	<i>Tessaracoccus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinomycetales</i>	<i>Yaniellaceae</i>	<i>Yaniella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Bifidobacteriales</i>	<i>Bifidobacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Bifidobacteriales</i>	<i>Bifidobacteriaceae</i>	<i>Bifidobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>WCHB1-81</i>	<i>At425_EubF1</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Coriobacteriia</i>	<i>Coriobacteriales</i>	<i>Coriobacteriaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Coriobacteriia</i>	<i>Coriobacteriales</i>	<i>Coriobacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Coriobacteriia</i>	<i>Coriobacteriales</i>	<i>Coriobacteriaceae</i>	<i>Atopobium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Coriobacteriia</i>	<i>Coriobacteriales</i>	<i>Coriobacteriaceae</i>	<i>Eggerthella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Nitriliruptoria</i>	<i>Nitriliruptorales</i>	<i>Nitriliruptoraceae</i>	<i>Nitriliruptor</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>OPB41</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Thermoleophilia</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Thermoleophilia</i>	<i>Gaiellales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Thermoleophilia</i>	<i>Solirubrobacterales</i>		

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Actinobacteria</i>	<i>Thermoleophilia</i>	<i>Solirubrobacterales</i>	<i>Conexibacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Armatimonadetes</i>	<i>SJA-176</i>	<i>RB046</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Armatimonadetes</i>	<i>SJA-176</i>	<i>TP122</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Armatimonadetes</i>	<i>Fimbriimonadia</i>	<i>Fimbriimonadales</i>	<i>Fimbriimonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>BRC1</i>	<i>NPL-UPA2</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Bacteroidaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Bacteroidaceae</i>	<i>Bacteroides</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Marinilabiaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Porphyromonadaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Porphyromonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Porphyromonadaceae</i>	<i>Dysgonomonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Porphyromonadaceae</i>	<i>Paludibacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Porphyromonadaceae</i>	<i>Parabacteroides</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Porphyromonadaceae</i>	<i>Tannerella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Prevotellaceae</i>	<i>Prevotella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Rikenellaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Rikenellaceae</i>	<i>Blvii28</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>S24-7</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>SB-1</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Paraprevotellaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>p-2534-18B5</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Cytophagia</i>	<i>Cytophagales</i>	<i>Cyclobacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Cytophagia</i>	<i>Cytophagales</i>	<i>Cytophagaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Flavobacteriia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Cryomorphaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Flavobacteriia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Cryomorphaceae</i>	<i>Fluviicola</i>

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Flavobacteriia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Flavobacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Flavobacteriia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Flavobacteriaceae</i>	<i>Flavobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Flavobacteriia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Flavobacteriaceae</i>	<i>Myroides</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Flavobacteriia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Weeksellaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Flavobacteriia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Weeksellaceae</i>	<i>Chryseobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Flavobacteriia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Weeksellaceae</i>	<i>Cloacibacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Flavobacteriia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Weeksellaceae</i>	<i>Wautersiella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Sphingobacteriia</i>	<i>Sphingobacteriales</i>	<i>Sphingobacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Sphingobacteriia</i>	<i>Sphingobacteriales</i>	<i>Sphingobacteriaceae</i>	<i>Sphingobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>RhodOutrosmi</i>	<i>RhodOutrosmales</i>	<i>Balneolaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Saprospirae</i>	<i>Saprospirales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Saprospirae</i>	<i>Saprospirales</i>	<i>Chitinophagaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Saprospirae</i>	<i>Saprospirales</i>	<i>Chitinophagaceae</i>	<i>Flaviumibacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Saprospirae</i>	<i>Saprospirales</i>	<i>Chitinophagaceae</i>	<i>Sediminibacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Caldiserica</i>	<i>OP5</i>	<i>WCHB1-02</i>	<i>SHBZ1169</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Chlorobi</i>	<i>Ignavibacteria</i>	<i>Ignavibacteriales</i>	<i>Melioribacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Chlorobi</i>	<i>OPB56</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Chlorobi</i>	<i>SJA-28</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Anaerolineales</i>	<i>Anaerolinaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Anaerolineales</i>	<i>Anaerolinaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Anaerolineales</i>	<i>Anaerolinaceae</i>	<i>Anaerolinea</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Anaerolineales</i>	<i>Anaerolinaceae</i>	<i>C1_B004</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Anaerolineales</i>	<i>Anaerolinaceae</i>	<i>Longilinea</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Anaerolineales</i>	<i>Anaerolinaceae</i>	<i>SHD-231</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Anaerolineales</i>	<i>Anaerolinaceae</i>	<i>T78</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Anaerolineales</i>	<i>Anaerolinaceae</i>	<i>WCHB1-05</i>

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>CFB-26</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>Caldilineales</i>	<i>Caldilineaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>GCA004</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>SBR1031</i>	<i>A4b</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>SBR1031</i>	<i>SHA-31</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>SHA-20</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Anaerolineae</i>	<i>envOPS12</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Dehalococcoidetes</i>	<i>Dehalococcoidales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Dehalococcoidetes</i>	<i>Dehalococcoidales</i>	<i>Dehalococcoidaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>SHA-26</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>TK10</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>TK17</i>	<i>mle1-48</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Thermomicrobia</i>	<i>JG30-KF-CM45</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Cyanobacteria</i>	<i>4C0d-2</i>	<i>MLE1-12</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Cyanobacteria</i>	<i>4C0d-2</i>	<i>YS2</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Cyanobacteria</i>	<i>Chloroplast</i>	<i>Chlorophyta</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Deferribacteres</i>	<i>Deferribacteres</i>	<i>Deferribacterales</i>	<i>Deferribacteraceae</i>	<i>Geovibrio</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Deferribacteres</i>	<i>Deferribacteres</i>	<i>Deferribacterales</i>	<i>Deferribacteraceae</i>	<i>Mucispirillum</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Fibrobacteres</i>	<i>Fibrobacteria</i>	<i>Fibrobacterales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Bacillales</i>	<i>Bacillaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Bacillales</i>	<i>Bacillaceae</i>	<i>Bacillus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Bacillales</i>	<i>Planococcaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Bacillales</i>	<i>Planococcaceae</i>	<i>Planococcus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Bacillales</i>	<i>Planococcaceae</i>	<i>Planomicrobium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Bacillales</i>	<i>Staphylococcaceae</i>	<i>Jeotgalicoccus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Bacillales</i>	<i>Staphylococcaceae</i>	<i>Salinicoccus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Lactobacillales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Lactobacillales</i>		

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Lactobacillales</i>	<i>Aerococcaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Lactobacillales</i>	<i>Aerococcaceae</i>	<i>Alkalibacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Lactobacillales</i>	<i>Enterococcaceae</i>	<i>Enterococcus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Lactobacillales</i>	<i>Lactobacillaceae</i>	<i>Lactobacillus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Lactobacillales</i>	<i>Leuconostocaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Bacilli</i>	<i>Lactobacillales</i>	<i>Streptococcaceae</i>	<i>Streptococcus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>BSA2B-08</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Caldicoprobacteraceae</i>	<i>Caldicoprobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Christensenellaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Christensenellaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Christensenellaceae</i>	<i>Christensenella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	<i>Alkaliphilus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	<i>Caldanaerocella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	<i>Caloramator</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	<i>Clostridium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	<i>Geosporobacter_Thermotalea</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	<i>Natronincola_Anaerovirgula</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	<i>Oxobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Clostridiaceae</i>	<i>Proteiniclasticum</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Dehalobacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Dehalobacteriaceae</i>	<i>Dehalobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>EtOH8</i>	

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Eubacteriaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Eubacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Eubacteriaceae</i>	<i>Acetobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Eubacteriaceae</i>	<i>Alkalibacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Eubacteriaceae</i>	<i>Anaerofustis</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Eubacteriaceae</i>	<i>Garciella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Eubacteriaceae</i>	<i>Pseudoramibacter_Eubacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Gracilibacteraceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Gracilibacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Gracilibacteraceae</i>	<i>Gracilibacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Gracilibacteraceae</i>	<i>Lutispora</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Anaerostipes</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Blautia</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Butyrivibrio</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Coprococcus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Dorea</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Lachnospira</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Moryella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Oribacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Roseburia</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Lachnospiraceae</i>	<i>Ruminococcus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	<i>Dehalobacter_Syntrophobotulus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	<i>Desulfitobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	<i>Desulfosporosinus</i>

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	<i>Desulfotomaculum</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	<i>Desulfotomaculum_Desulfoviregula</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	<i>Desulfurispora</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	<i>Pelotomaculum</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptococcaceae</i>	<i>Sporotomaculum</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptostreptococcaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptostreptococcaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Peptostreptococcaceae</i>	<i>Peptostreptococcus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Ruminococcaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Ruminococcaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Ruminococcaceae</i>	<i>Anaerotruncus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Ruminococcaceae</i>	<i>Ethanoligenens</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Ruminococcaceae</i>	<i>Oscillospira</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Ruminococcaceae</i>	<i>Ruminococcus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>SBYG_4172</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Syntrophomonadaceae</i>	<i>Syntrophomonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Veillonellaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Veillonellaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Veillonellaceae</i>	<i>Acidaminococcus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Veillonellaceae</i>	<i>Dialister</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Veillonellaceae</i>	<i>G07</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Veillonellaceae</i>	<i>Megasphaera</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Veillonellaceae</i>	<i>Mitsuokella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Veillonellaceae</i>	<i>Phascolarctobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Acidaminobacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Mogibacteriaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Mogibacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Mogibacteriaceae</i>	<i>Anaerovorax</i>

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Mogibacteriaceae</i>	<i>Mogibacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Tissierellaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Tissierellaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Tissierellaceae</i>	<i>Gallicola</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Tissierellaceae</i>	<i>Peptoniphilus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Tissierellaceae</i>	<i>Sedimentibacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Tissierellaceae</i>	<i>Sporanaerobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Tissierellaceae</i>	<i>Tepidimicrobium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Tissierellaceae</i>	<i>Tissierella_Soehngenia</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>MBA08</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Natranaerobiales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Natranaerobiales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Natranaerobiales</i>	<i>Anaerobrancaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Natranaerobiales</i>	<i>Anaerobrancaceae</i>	<i>Dethiobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Natranaerobiales</i>	<i>Contubernalisaceae</i>	<i>Candidatus_Contubernalis</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Natranaerobiales</i>	<i>ML1228J-1</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Natranaerobiales</i>	<i>YAB3B13</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>OPB54</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>SHA-98</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>SHA-98</i>	<i>D2</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Thermoanaerobacterales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Thermoanaerobacterales</i>	<i>Thermoanaerobacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Thermoanaerobacterales</i>	<i>Thermoanaerobacteraceae</i>	<i>Moorella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Thermoanaerobacterales</i>	<i>Thermoanaerobacteraceae</i>	<i>Thermacetogenium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Erysipelotrichi</i>	<i>Erysipelotrichales</i>	<i>Erysipelotrichaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Erysipelotrichi</i>	<i>Erysipelotrichales</i>	<i>Erysipelotrichaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Erysipelotrichi</i>	<i>Erysipelotrichales</i>	<i>Erysipelotrichaceae</i>	<i>Asteroleplasma</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Erysipelotrichi</i>	<i>Erysipelotrichales</i>	<i>Erysipelotrichaceae</i>	<i>Bulleidia</i>



<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Erysipelotrichi</i>	<i>Erysipelotrichales</i>	<i>Erysipelotrichaceae</i>	<i>Erysipelothrix</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Erysipelotrichi</i>	<i>Erysipelotrichales</i>	<i>Erysipelotrichaceae</i>	<i>PSB-M-3</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Erysipelotrichi</i>	<i>Erysipelotrichales</i>	<i>Erysipelotrichaceae</i>	<i>RFN20</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Erysipelotrichi</i>	<i>Erysipelotrichales</i>	<i>Erysipelotrichaceae</i>	<i>Eubacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>OPB54</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Fusobacteria</i>	<i>Fusobacteriia</i>	<i>Fusobacteriales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>GN04</i>	<i>GN15</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Lentisphaerae</i>	<i>Lentisphaeria</i>	<i>Victivallales</i>	<i>Victivallaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Lentisphaerae</i>	<i>Lentisphaeria</i>	<i>Z20</i>	<i>R4-45B</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>NKB19</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>NKB19</i>				
<i>Bacteria</i>	<i>NKB19</i>	<i>TSBW08</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>NKB19</i>	<i>noFP_H4</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Nitrospirae</i>	<i>Nitrospira</i>	<i>Nitrospirales</i>	<i>Thermodesulfovibrionaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>OD1</i>				
<i>Bacteria</i>	<i>OP11</i>	<i>WCHB1-64</i>	<i>K2-4-19</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>OP9</i>	<i>JS1</i>	<i>BA021</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>OP9</i>	<i>OPB46</i>	<i>OPB72</i>	<i>TIBD11</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>OP9</i>	<i>OPB46</i>	<i>SHA-1</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>ODP123</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>Phycisphaerae</i>	<i>AKAU3564</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>Phycisphaerae</i>	<i>MSBL9</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>Phycisphaerae</i>	<i>Pla1</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>Phycisphaerae</i>	<i>SHA-43</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>Phycisphaerae</i>	<i>WD2101</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>Phycisphaerae</i>	<i>mle1-8</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>Planctomycetia</i>	<i>Pirellulales</i>	<i>Pirellulaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>vadinHA49</i>	<i>PeHg47</i>		

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>BD7-3</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Caulobacterales</i>	<i>Caulobacteraceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Caulobacterales</i>	<i>Caulobacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Caulobacterales</i>	<i>Caulobacteraceae</i>	<i>Arthrospira</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Caulobacterales</i>	<i>Caulobacteraceae</i>	<i>Brevundimonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Caulobacterales</i>	<i>Caulobacteraceae</i>	<i>Phenylobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Beijerinckiaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Bradyrhizobiaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Bradyrhizobiaceae</i>	<i>Bosea</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Hyphomicrobiaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Hyphomicrobiaceae</i>	<i>Devosia</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Hyphomicrobiaceae</i>	<i>Hyphomicrobium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Hyphomicrobiaceae</i>	<i>Rhodoplanes</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Methylocystaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Methylocystaceae</i>	<i>Methylosinus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Phyllobacteriaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Phyllobacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Phyllobacteriaceae</i>	<i>Nitratireductor</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhizobiales</i>	<i>Rhizobiaceae</i>	<i>Agrobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodobacterales</i>	<i>Hyphomonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodobacterales</i>	<i>Rhodobacteraceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodobacterales</i>	<i>Rhodobacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodobacterales</i>	<i>Rhodobacteraceae</i>	<i>Anaerospora</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodobacterales</i>	<i>Rhodobacteraceae</i>	<i>Paracoccus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodobacterales</i>	<i>Rhodobacteraceae</i>	<i>Rhodobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodospirillales</i>	<i>Acetobacteraceae</i>	

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodospirillales</i>	<i>Acetobacteraceae</i>	<i>Acetobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodospirillales</i>	<i>Rhodospirillaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodospirillales</i>	<i>Rhodospirillaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodospirillales</i>	<i>Rhodospirillaceae</i>	<i>Magnetospirillum</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rhodospirillales</i>	<i>Rhodospirillaceae</i>	<i>Oleomonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rickettsiales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Rickettsiales</i>	<i>Rickettsiaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Sphingomonadales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Sphingomonadales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Sphingomonadales</i>	<i>Sphingomonadaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Sphingomonadales</i>	<i>Sphingomonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Sphingomonadales</i>	<i>Sphingomonadaceae</i>	<i>Novosphingobium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Sphingomonadales</i>	<i>Sphingomonadaceae</i>	<i>Sphingobium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Alphaproteobacteria</i>	<i>Sphingomonadales</i>	<i>Sphingomonadaceae</i>	<i>Sphingomonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>ASSO-13</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Alcaligenaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Alcaligenaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Alcaligenaceae</i>	<i>Achromobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Alcaligenaceae</i>	<i>Oligella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Alcaligenaceae</i>	<i>Pigmentiphaga</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Alcaligenaceae</i>	<i>Pusillimonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Alcaligenaceae</i>	<i>Sutterella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Burkholderiaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Burkholderiaceae</i>	<i>Burkholderia</i>

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Comamonadaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Comamonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Comamonadaceae</i>	<i>Comamonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Comamonadaceae</i>	<i>Hydrogenophaga</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Comamonadaceae</i>	<i>Thiomonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Oxalobacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Burkholderiales</i>	<i>Oxalobacteraceae</i>	<i>Ralstonia</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Hydrogenophilales</i>	<i>Hydrogenophilaceae</i>	<i>Thiobacillus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Neisseriales</i>	<i>Neisseriaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Neisseriales</i>	<i>Neisseriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Rhodocyclales</i>	<i>Rhodocyclaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Rhodocyclales</i>	<i>Rhodocyclaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Rhodocyclales</i>	<i>Rhodocyclaceae</i>	<i>Dechloromonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Rhodocyclales</i>	<i>Rhodocyclaceae</i>	<i>Methyloversatilis</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Rhodocyclales</i>	<i>Rhodocyclaceae</i>	<i>Thauera</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>Rhodocyclales</i>	<i>Rhodocyclaceae</i>	<i>Zoogloea</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Betaproteobacteria</i>	<i>SBla14</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Bdellovibrionales</i>	<i>Bdellovibrionaceae</i>	<i>Bdellovibrio</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfobacterales</i>	<i>Desulfobacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfobacterales</i>	<i>Desulfobacteraceae</i>	<i>Desulfococcus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfobacterales</i>	<i>Desulfobulbaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfobacterales</i>	<i>Desulfobulbaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfobacterales</i>	<i>Desulfobulbaceae</i>	<i>Desulfobulbus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfovibrionales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfovibrionales</i>	<i>Desulfomicrobiaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfovibrionales</i>	<i>Desulfomicrobiaceae</i>	

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfovibrionales</i>	<i>Desulfomicrobiaceae</i>	<i>Desulfomicrobium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfovibrionales</i>	<i>Desulfovibrionaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfovibrionales</i>	<i>Desulfovibrionaceae</i>	<i>Bilophila</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulfovibrionales</i>	<i>Desulfovibrionaceae</i>	<i>Desulfovibrio</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulphuromonadales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulphuromonadales</i>	<i>Desulphuromonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulphuromonadales</i>	<i>Geobacteraceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulphuromonadales</i>	<i>Geobacteraceae</i>	<i>Geobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulphuromonadales</i>	<i>Pelobacteraceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Desulphuromonadales</i>	<i>Pelobacteraceae</i>	<i>Pelobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>GW-28</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Myxococcales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Syntrophobacterales</i>	<i>Syntrophaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Syntrophobacterales</i>	<i>Syntrophaceae</i>	<i>Syntrophus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Syntrophobacterales</i>	<i>Syntrophobacteraceae</i>	<i>Syntrophobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Deltaproteobacteria</i>	<i>Syntrophobacterales</i>	<i>Syntrophorhabdaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Epsilonproteobacteria</i>	<i>Campylobacterales</i>	<i>Campylobacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Epsilonproteobacteria</i>	<i>Campylobacterales</i>	<i>Campylobacteraceae</i>	<i>Arcobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Epsilonproteobacteria</i>	<i>Campylobacterales</i>	<i>Helicobacteraceae</i>	<i>Sulfuricurvum</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Aeromonadales</i>	<i>Aeromonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Aeromonadales</i>	<i>Aeromonadaceae</i>	<i>Zobellella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Alteromonadales</i>	<i>Alteromonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Alteromonadales</i>	<i>Alteromonadaceae</i>	<i>Marinobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Alteromonadales</i>	<i>HTCC2188</i>	<i>HTCC</i>

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Alteromonadales</i>	<i>Idiomarinaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Alteromonadales</i>	<i>Idiomarinaceae</i>	<i>Pseudidiomarina</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Alteromonadales</i>	<i>Chromatiaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Chromatiales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Chromatiales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Chromatiales</i>	<i>Halothiobacillaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Chromatiales</i>	<i>Halothiobacillaceae</i>	<i>Halothiobacillus</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Enterobacteriales</i>	<i>Enterobacteriaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Enterobacteriales</i>	<i>Enterobacteriaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Enterobacteriales</i>	<i>Enterobacteriaceae</i>	<i>Morganella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Legionellales</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Legionellales</i>	<i>Legionellaceae</i>	<i>Legionella</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Methylococcales</i>	<i>Crenotrichaceae</i>	<i>Crenothrix</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Methylococcales</i>	<i>Methylococcaceae</i>	<i>Methylocaldum</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Oceanospirillales</i>	<i>Halomonadaceae</i>	<i>Candidatus_Portiera</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Oceanospirillales</i>	<i>Halomonadaceae</i>	<i>Halomonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Oceanospirillales</i>	<i>Oceanospirillaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Oceanospirillales</i>	<i>Oceanospirillaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Oceanospirillales</i>	<i>Oceanospirillaceae</i>	<i>Marinobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Oceanospirillales</i>	<i>Oceanospirillaceae</i>	<i>Oleibacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Oceanospirillales</i>	<i>Oleiphilaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Pseudomonadales</i>	<i>Moraxellaceae</i>	<i>Acinetobacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Pseudomonadales</i>	<i>Pseudomonadaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Pseudomonadales</i>	<i>Pseudomonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Pseudomonadales</i>	<i>Pseudomonadaceae</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Thiotrichales</i>	<i>Piscirickettsiaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Thiotrichales</i>	<i>Piscirickettsiaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Thiotrichales</i>	<i>Piscirickettsiaceae</i>	<i>Thioalkalimicrobium</i>

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Thiotrichales</i>	<i>Piscirickettsiaceae</i>	<i>Thiomicrospira</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Xanthomonadales</i>	<i>Sinobacteraceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Xanthomonadales</i>	<i>Xanthomonadaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Xanthomonadales</i>	<i>Xanthomonadaceae</i>	<i>Luteimonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Xanthomonadales</i>	<i>Xanthomonadaceae</i>	<i>Pseudoxanthomonas</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Spirochaetes</i>	<i>MVP-15</i>	<i>PL-11B10</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Spirochaetes</i>	<i>Spirochaetes</i>	<i>Sphaerochaetales</i>	<i>Sphaerochaetaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Spirochaetes</i>	<i>Spirochaetes</i>	<i>Sphaerochaetales</i>	<i>Sphaerochaetaceae</i>	<i>Sphaerochaeta</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Spirochaetes</i>	<i>Spirochaetes</i>	<i>Spirochaetales</i>	<i>Spirochaetaceae</i>	<i>Treponema</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Outros</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Aminiphilaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Anaerobaculaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Anaerobaculaceae</i>	<i>Anaerobaculum</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Dethiosulfovibrionaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Dethiosulfovibrionaceae</i>	<i>Aminobacterium</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Dethiosulfovibrionaceae</i>	<i>HA73</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Dethiosulfovibrionaceae</i>	<i>PD-UASB-13</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Synergistaceae</i>	<i>Synergistes</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Synergistaceae</i>	<i>vadinCA02</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Synergistetes</i>	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistales</i>	<i>Thermovirgaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Tenericutes</i>	<i>Mollicutes</i>			
<i>Bacteria</i>	<i>Tenericutes</i>	<i>Mollicutes</i>	<i>Acholeplasmatales</i>	<i>Acholeplasmataceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Tenericutes</i>	<i>Mollicutes</i>	<i>Acholeplasmatales</i>	<i>Acholeplasmataceae</i>	<i>Acholeplasma</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Tenericutes</i>	<i>Mollicutes</i>	<i>RF39</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Tenericutes</i>	<i>RF3</i>	<i>ML615J-28</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Thermotogae</i>	<i>Thermotogae</i>	<i>Thermotogales</i>	<i>Thermotogaceae</i>	<i>Kosmotoga</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Thermotogae</i>	<i>Thermotogae</i>	<i>Thermotogales</i>	<i>Thermotogaceae</i>	<i>S1</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Verrucomicrobia</i>	<i>Opitutae</i>	<i>Opitutaes</i>	<i>Opitutaceae</i>	<i>Opitutus</i>

<b>Reino</b>	<b>Filo</b>	<b>Classe</b>	<b>Ordem</b>	<b>Família</b>	<b>Gênero</b>
<i>Bacteria</i>	<i>Verrucomicrobia</i>	<i>Opitutae</i>	<i>Cerasicoccales</i>	<i>Cerasicoccaceae</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Verrucomicrobia</i>	<i>Verruco-5</i>	<i>LD1-PB3</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Verrucomicrobia</i>	<i>Verruco-5</i>	<i>WCHB1-41</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>Verrucomicrobia</i>	<i>Verruco-5</i>	<i>WCHB1-41</i>	<i>RFP12</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Verrucomicrobia</i>	<i>Verruco-5</i>	<i>WCHB1-41</i>	<i>WCHB1-25</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>Verrucomicrobia</i>	<i>Verrucomicrobiae</i>	<i>Verrucomicrobiales</i>	<i>Verrucomicrobiaceae</i>	<i>Prosthecoacter</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Verrucomicrobia</i>	<i>Pedosphaerae</i>	<i>Pedosphaerales</i>	<i>R4-41B</i>	
<i>Bacteria</i>	<i>WPS-2</i>				
<i>Bacteria</i>	<i>WS1</i>				
<i>Bacteria</i>	<i>WS3</i>	<i>PRR-12</i>	<i>PBS-III-9</i>		
<i>Bacteria</i>	<i>WWE1</i>	<i>Cloacamonae</i>	<i>Cloacamonales</i>	<i>Cloacamonaceae</i>	<i>Outros</i>
<i>Bacteria</i>	<i>WWE1</i>	<i>Cloacamonae</i>	<i>Cloacamonales</i>	<i>Cloacamonaceae</i>	<i>BHB21</i>
<i>Bacteria</i>	<i>WWE1</i>	<i>Cloacamonae</i>	<i>Cloacamonales</i>	<i>Cloacamonaceae</i>	<i>W22</i>
<i>Bacteria</i>	<i>WWE1</i>	<i>Cloacamonae</i>	<i>Cloacamonales</i>	<i>Cloacamonaceae</i>	<i>W5</i>
<i>Bacteria</i>	<i>Thermi</i>	<i>Deinococci</i>	<i>Deinococcales</i>	<i>Trueperaceae</i>	<i>B-42</i>