



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

JÉSSYCA DE FREITAS LIMA

**CONTROLE E REMOÇÃO DE SULFETOS EM REATORES
ANAERÓBIOS TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO**

Campina Grande – PB
Fevereiro de 2015

JÉSSYCA DE FREITAS LIMA

**CONTROLE E REMOÇÃO DE SULFETOS EM REATORES
ANAERÓBIOS TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Mestrado em
Ciência e Tecnologia Ambiental da
Universidade Estadual da Paraíba, como
parte das exigências para obtenção do
título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. José Tavares de Sousa

Campina Grande – PB
Fevereiro de 2015

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

L732c Lima, Jéssyca de Freitas.
Controle e remoção de sulfetos em reatores anaeróbios
tratando esgoto sanitário [manuscrito] / Jéssyca de Freitas Lima. -
2015.
97 p. : il. color.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) -
Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e
Tecnologia, 2015.
"Orientação: Prof. Dr. José Tavares de Sousa, Departamento
de Ciência e Tecnologia Ambiental".

1. Reator anaeróbio. 2. Reator UASB. 3. Sulfato. 4. Sulfeto.
I. Título.

21. ed. CDD 628.3

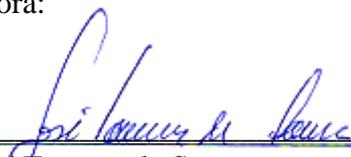
JÉSSYCA DE FREITAS LIMA

CONTROLE E REMOÇÃO DE SULFETOS EM REATORES ANAERÓBIOS TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO

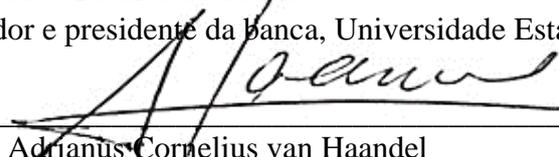
Dissertação apresentada ao Mestrado de Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre.

Aprovada em 05 de Fevereiro de 2015.

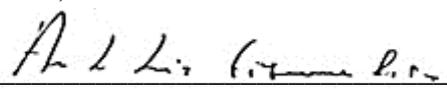
Banca Examinadora:



Prof. Dr. José Tavares de Sousa
(Orientador e presidente da banca, Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



Prof. Dr. Adrianus Cornelius van Haandel
(Examinador Interno, Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
(Examinador Externo, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG)

Campina Grande - PB
Fevereiro de 2015

*Dedico este trabalho a **Minha Família**, por todo o amor, carinho, amizade, compreensão pela ausência em momentos especiais, apoio, paciência e cuidado durante o Mestrado.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que se manteve presente em todos os momentos da minha vida e principalmente nos momentos mais difíceis, me mostrando que “Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu” (*Eclesiastes 3:1*). Ele me revestiu de força e sabedoria, permitindo-me a finalização deste trabalho.

As quatro mulheres mais importantes da minha vida: minha mãe Margarida Freitas, pelo esforço para poder me dar uma boa educação, tendo que dividir seu tempo entre o trabalho, as atividades domésticas, ser mãe e pai simultaneamente e ainda conseguir tempo para o amor, carinho e dedicação. A minha avó, Ana Nisa, por todo o amor, carinho, por ser uma mulher de pulso firme e ser exemplo de garra e fé. A minha segunda avó, Tia Zilda, por toda ajuda, dedicação, carinho e amor para comigo. A minha irmã Nathália, por muitas vezes ter sacrificado os seus sonhos pelos meus, por ser minha melhor amiga, por me incentivar e por ser um exemplo de pessoa, em quem eu busco me espelhar.

A toda **Família Freitas**, em especial minha querida Tia Nira que sempre torceu e rezou para que meus sonhos se realizassem. É a vocês que dedico cada hora de trabalho. Amo vocês!

Ao meu Pai Francisco Arísio, por ser um pai maravilhoso, que mesmo ausente esteve sempre presente, por todo o amor e carinho, por sempre me ensinar que devo sonhar alto e nunca desistir de nada, apesar de todos os obstáculos. Te Amo Pai! E a toda **Família Lima**.

Ao Francélio Brito, por todo amor, carinho, companheirismo, confiança, paciência e compreensão durante este trabalho, por sempre me apoiar nas minhas escolhas, por ter me proporcionado momentos alegres e felizes e principalmente por me ajudar a ganhar forças nos momentos mais difíceis.

A minha companheira Dayane Andrade, por toda amizade, paciência, carinho e compreensão. Deus a colocou no meu caminho desde a graduação para que juntas não pudessemos desistir dos nossos sonhos (quase iguais). Juntas traçamos metas e hoje conseguimos realizar um dos nossos sonhos. E que seja o primeiro de muitos!

Ao meu Orientador Prof. José Tavares de Sousa, pela oportunidade de pesquisa oferecida, pela oferta de um valioso conhecimento científico, pela importante orientação e paciência. Minha admiração e respeito.

Aos meus eternos professores Heraldo Antunes e Elivânia Vasconcelos, por toda a amizade, dedicação, atenção e transmissão de conhecimentos que me permitiram a elaboração deste trabalho. Tenham certeza que todas as nossas conversas principalmente no “bate-papo” fizeram e farão diferença em minha vida (não só acadêmica). Minha eterna admiração.

A Israel Nunes, pelos seus ensinamentos valiosos, por toda a ajuda na instalação dos reatores, pelos momentos de amizade e descontração que nunca serão esquecidos. O meu Muito Obrigada!

A todos os colegas da EXTRABES, em especial a Aluízio, Danyllo, Danikelly, Eyre, Luciana, Silvânia, Tales, Nélia, Josivandro, Vinícius, Rodolfo e Marcondes, por toda a ajuda na parte operacional e analítica dos sistemas, e pôr a troca de conhecimentos.

A todos os meus amigos que sempre estiveram presentes em todos os momentos difíceis e felizes desta longa caminhada, em especial a Aline, Bruna, Iara, Jannayna, Jéssica Nogueira, Luanna, Rosângela e Wendilla.

Aos professores do MCTA, pelas valiosas contribuições didáticas, em especial ao Prof. Valderi Leite, pelas brilhantes contribuições durante a realização desta pesquisa, e ao Prof. Willian de Paiva por toda ajuda no tratamento estatístico dos dados.

A minha excelentíssima banca examinadora: Prof. Adrianus Cornelhius van Haandel e Prof. André Luiz Fiqueno de Brito, por se dispor a avaliar a minha dissertação em pouquíssimo tempo, além de ser uma honra tê-los em minha banca.

Ao Josemberg por toda paciência, esclarecimento de dúvidas e principalmente por ter me ajudado diversas vezes com as burocracias do mestrado.

A UEPB, pela oportunidade da realização do Mestrado e a EXTRABES por me conceder o espaço para realização dessa pesquisa e ampliação dos conhecimentos.

A CAPES, CNPq e a FINEP por ter disponibilizado uma bolsa de mestrado, que foi fundamental para minha permanência em Campina Grande.

Muito obrigada a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Quem acredita sempre alcança”.
(Renato Russo)

RESUMO

LIMA, Jéssyca de Freitas. Controle e Remoção de Sulfetos em Reatores Anaeróbios Tratando Esgoto Sanitário. Campina Grande, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2015.

O processo que ocorre em reatores anaeróbios denominado de sulfetogênese é um processo considerado indesejável devido aos vários problemas que ele acarreta com a produção de sulfetos, causando: odores agressivos, corrosão, toxicidade e diminuição da concentração de metano no biogás. A presente pesquisa objetivou desenvolver processos para reduzir a concentração de sulfetos presente no efluente de reatores anaeróbios, no tratamento de águas residuárias. A investigação experimental foi dividida em duas fases. Na primeira foram utilizados dois reatores Upflow Anaerobic Sludge Blanket – UASB, um com baixa concentração de oxigênio na manta de lodo (UASB – O₂) e outro com características de um UASB sem modificações para serem comparados (UASB - Controle). Na segunda fase foi utilizado um Reator Anaeróbio Híbrido (RAH): composto por dois reatores sobrepostos, um reator UASB na parte inferior e um filtro anaeróbio na parte superior. Ao se analisar os resultados dos reatores UASBs, foi possível identificar que a adição de oxigênio resultou na oxidação do sulfeto produzido no reator UASB a sulfato obtendo uma concentração final no efluente de $12,09 \pm 3,22 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ e $2,54 \pm 1,92 \text{ mg S-S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$, inibindo o mau cheiro e diversos problemas relacionados com a formação de sulfeto em reatores anaeróbios. O UASB – Controle, produziu um efluente com uma concentração de $13,20 \pm 8,65 \text{ mg S-S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1,57 \pm 0,68 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ seguindo assim os princípios de um reator anaeróbio, ao comparar com o outro reator. Com os resultados obtidos do RAH foi possível avaliar que na parte inferior (UASB) a sulfetogênese ocorreu de forma efetiva, reduzindo o sulfato contido na água residuária a sulfeto e posteriormente formando o sulfeto de hidrogênio (H₂S). Na parte superior (Filtro) ocorreu a oxidação do sulfeto formado à enxofre elementar e a sulfato, inibindo assim o mau cheiro de reatores anaeróbio.

Palavras-chave: Reator Anaeróbio Híbrido, Sulfato, Sulfeto, UASB.

ABSTRACT

LIMA, Jéssyca de Freitas. Control and removal of Sulfides in Anaerobic Reactors Treating Sewage. Campina Grande, 2015. Dissertation (master's degree in Environmental Science and technology), State University of Paraíba, Campina Grande, 2015.

The process that occurs in anaerobic reactors called sulfetogênese is a process considered undesirable due to various problems he carries with the production of sulfides, causing: harsh odors, corrosion, toxicity and decreased concentrations of methane in the biogas. The present research aimed to develop processes to reduce the concentration of sulfides present in the effluent of anaerobic reactors in wastewater treatment. The experimental investigation was divided into two phases. In the first two Upflow Anaerobic reactors were used Sludge Blanket – UASB, one with low concentration of oxygen in the sludge blanket (UASB – O₂) and another with a UASB features without modification to be compared (UASB – control). In the second phase we used a Hybrid anaerobic reactor (RAH): composed of two overlapping UASB reactor ballasts at the bottom and an anaerobic filter at the top. When analyzing the results of the UASBs reactors, it was possible to identify that the addition of oxygen resulted in oxidation of the sulfide produced in the UASB reactor sulphate obtaining a final concentration in the effluent of $12.09 \pm 3.22 \text{ mg S-SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$ and $2.54 \pm 1.92 \text{ mg S-S}^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$, inhibiting the stench and various problems related to the formation of sulfide on anaerobic reactors. The UASB – control, produced an effluent with a concentration of $13.20 \pm 8.65 \text{ mg S-S}^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.57 \pm 0.68 \text{ mg S-SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$ by following the principles of an anaerobic reactor, when comparing with the other reactor. With the results obtained from the RAH was possible to assess that at the bottom (UASB) the sulfetogênese effectively occurred, reducing the sulfate contained in wastewater in sulphide and subsequently forming the hydrogen sulfide (H₂S). At the top (filter) the oxidation of sulfide formed the elemental sulphur and sulphate, inhibiting so the stench of anaerobic reactors.

Keywords: Hybrid Anaerobic Reactor, Sulfate, Sulfide, UASB.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.. | 26 |
| Figura 2: Formas de sulfeto para diferentes valores de pH | 28 |
| Figura 3: Bactérias verdes sulfurosas fototróficas..... | 39 |
| Figura 4: Potencial Redox. | 43 |
| Figura 5: Localização da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários. | 44 |
| Figura 6: Fluxograma da Investigação Experimental..... | 45 |
| Figura 7: Esquema e Foto do UASB - O ₂ e UASB - Controle..... | 46 |
| Figura 8: Esquema e Foto do RAH | 49 |
| Figura 9: Equipamento para medir a quantidade de litros de ar..... | 51 |
| Figura 10: Teste de Atividade Metanogênica Específica | 52 |
| Figura 11: Incubadora para teste de AME..... | 53 |
| Figura 12: Respirograma com a concentração de OD e a variação de temperatura - Etapa III | 55 |
| Figura 13: Monitoramento do sulfato (S-SO ₄ ²⁻) nas Etapas I, II e III | 56 |
| Figura 14: Monitoramento do sulfeto (S-S ²⁻) nas Etapas I, II e III | 56 |
| Figura 15: Valores do Potencial Hidrogeniônico das três fases experimentais..... | 59 |
| Figura 16: Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ . L ⁻¹) das três fases experimentais | 59 |
| Figura 17: Demanda Química de Oxigênio (Bruta) | 61 |
| Figura 18: Demanda Química de Oxigênio (Filtrada)..... | 62 |
| Figura 19: Ácidos Graxos Voláteis nas três fases experimentais..... | 63 |
| Figura 20: Sólidos Totais nas três fases experimentais | 64 |
| Figura 21: Sólidos Totais Voláteis nas três fases experimentais..... | 64 |
| Figura 22: Sólidos Suspensos nas três fases experimentais | 65 |
| Figura 23: Sólidos Susensos Voláteis nas três fases experimentais | 66 |
| Figura 24: Produção de Metano no Teste AME..... | 67 |
| Figura 25: Sulfato e Sulfeto - RAH..... | 68 |
| Figura 26: EDS do material sólido precipitado no efluente do filtro anaeróbio..... | 70 |
| Figura 27: Difração de Raio-X do material precipitado no efluente do filtro anaeróbio 70 | |
| Figura 28: Microscopia Eletrônica de Varredura | 71 |
| Figura 29: Potencial Hidrogeniônico do RAH | 71 |
| Figura 30: Alcalinidade Total do RAH | 72 |
| Figura 31: DQO bruta e DQO filtrada - RAH..... | 74 |
| Figura 32: Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis | 75 |
| Figura 33: Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis | 75 |
| Figura 34: Teste de Normalidade do Esgoto Bruto para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 91 |
| Figura 35: Teste de Normalidade do UASB – O ₂ para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 91 |

| | |
|---|----|
| Figura 36: Teste de Normalidade do UASB – Controle para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 92 |
| Figura 37: Teste de Normalidade do Esgoto Bruto para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 92 |
| Figura 38: Teste de Normalidade do UASB – O2 para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 93 |
| Figura 39: Teste de Normalidade do UASB – Controle para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 93 |
| Figura 40: Teste de Normalidade do Esgoto Bruto para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 94 |
| Figura 41: Teste de Normalidade do UASB – O2 para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 94 |
| Figura 42: Teste de Normalidade do UASB – Controle para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 95 |
| Figura 43: Teste de Normalidade do Esgoto Bruto para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 95 |
| Figura 44: Teste de Normalidade do UASB para Sulfeto e Sulfato, respectivamente ... | 96 |
| Figura 45: Teste de Normalidade do Filtro Anaeróbio para Sulfeto e Sulfato, respectivamente | 96 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Estados de Oxidação dos compostos de enxofre..... | 21 |
| Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos sistemas anaeróbios..... | 23 |
| Tabela 3: Efeitos da formação de Sulfetos em Reatores Anaeróbios..... | 29 |
| Tabela 4: Equipamentos utilizados para aeração por ar difuso..... | 38 |
| Tabela 5: Bactérias incolores oxidativas de enxofre..... | 40 |
| Tabela 6: Dados de dimensionamento e operação dos três reatores..... | 47 |
| Tabela 7: Parâmetros, dimensionamento e aspectos operacionais do RAH..... | 48 |
| Tabela 8: Parâmetros analisados no acompanhamento do desempenho dos reatores. ... | 50 |
| Tabela 9: Parâmetros a serem analisados quinzenalmente nos reatores..... | 50 |
| Tabela 10: Balanço de Massa do Enxofre durante as 3 etapas de monitoramento dos sistemas..... | 58 |
| Tabela 11: Comparação das concentrações de Sulfato, Sulfeto, pH e alcalinidade | 60 |
| Tabela 12: Balanço de Massa do Enxofre | 73 |
| Tabela 13: Sulfeto no Esgoto Bruto para Etapa I, II e III..... | 87 |
| Tabela 14: Sulfeto no UASB - O ₂ para Etapa I, II e III..... | 87 |
| Tabela 15: Sulfeto no UASB - C para Etapa I, II e III..... | 87 |
| Tabela 16: Sulfato no Esgoto Bruto para Etapa I, II e III..... | 88 |
| Tabela 17: Sulfato no UASB – O ₂ para Etapa I, II e III..... | 88 |
| Tabela 18: Sulfato no UASB – Controle para Etapa I, II e III..... | 88 |
| Tabela 19: Sulfato e Sulfeto respectivamente, para Esgoto Bruto..... | 89 |
| Tabela 20: Sulfato e Sulfeto respectivamente, para UASB..... | 89 |
| Tabela 21: Sulfato e Sulfeto respectivamente, para Filtro Anaeróbio..... | 89 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|-------------------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AGV | Ácidos graxos voláteis |
| AM | Arqueas Metanogênicas |
| AME | Atividade Metanogênica Específica |
| ANOVA | Análise de Variância |
| APHA | American Public Health Association |
| AT | Alcalinidade Total |
| BRS | Bactérias Redutoras de Sulfato |
| CAGEPA | Companhia de Água e Esgotos da Paraíba |
| CaCO ₃ | Carbonato de Cálcio |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| CNPq | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| EB | Esgoto Bruto |
| EDS | Sistema de Energia Dispersiva |
| Eh | Potencial redox |
| EXTRABES | Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários |
| Fe ³⁺ | Ferro |
| FAN | Filtro Anaeróbio |
| FINEP | Financiadora de Projetos e Pesquisas |
| H ₂ O | Água |
| HS ⁻ | Sulfeto |
| H ₂ S | Sulfeto de Hidrogênio |
| INTERC. | Esgoto do Interceptor |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| K _{la} | Constante de Transferência de Oxigênio |
| NBR | Norma Brasileira |
| O ₂ | Oxigênio |
| OD | Oxigênio Dissolvido |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| PVC | Policloreto de Polivinila |

| | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| RAH | Reator Anaeróbio híbrido |
| R-SH | Compostos orgânicos sulfídricos |
| S ⁰ | Enxofre Elementar |
| S ₂ ⁻ | Sulfeto |
| SO ₄ ²⁻ | Sulfato |
| SSF | Sólidos suspensos fixos |
| SST | Sólidos suspensos totais |
| SSV | Sólidos suspensos voláteis |
| ST | Sólidos totais |
| STF | Sólidos totais fixos |
| STV | Sólidos totais voláteis |
| TDH | Tempo de detenção hidráulica |
| UASB | Upflow Anaerobic Sludge Blanket |
| UASB – C | UASB Controle |
| UASB – O ₂ | UASB com adição de oxigênio |
| UEPB | Universidade Estadual da Paraíba |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| RESUMO | i |
| ABSTRACT | ii |
| LISTA DE FIGURAS | iii |
| LISTA DE TABELAS | iv |
| LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS | v |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 18 |
| 2. OBJETIVOS..... | 20 |
| 2.1 Geral | 20 |
| 2.2 Específicos..... | 20 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 3.1 Ciclo do Enxofre..... | 21 |
| 3.2 Presença de Enxofre nas Águas Residuárias | 22 |
| 3.3 Tecnologias de Tratamento Biológico Anaeróbio..... | 22 |
| 3.3.1 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo – UASB | 23 |
| 3.3.2 Reator Anaeróbio Híbrido..... | 24 |
| 3.4 Microbiologia dos Processos Anaeróbios | 25 |
| 3.4.1 Etapas da digestão anaeróbia | 25 |
| 3.4.2 Sulfetogênese | 27 |
| 3.5 Problemas Relacionados com a Formação de Sulfetos em Sistemas Anaeróbios.... | 29 |
| 3.6 Técnicas para remoção de odores | 30 |
| 3.6.1 Processos físico-químicos | 31 |
| 3.6.1.1 Absorção..... | 31 |
| 3.6.1.2 Precipitação e Oxidação Química | 32 |
| 3.6.1.3 Adsorção em Carvão Ativado..... | 32 |
| 3.6.2 Processos Biológicos..... | 33 |
| 3.6.2.1 Biolavadores..... | 33 |
| 3.6.2.2 Biofiltros..... | 34 |
| 3.6.2.3 Biopercoladores | 34 |
| 3.6.2.4 Reator UASB com adição de Oxigênio..... | 35 |
| 3.7 Conversão do sulfeto por via química | 36 |
| 3.7.1 Transferência de oxigênio gás-líquido | 37 |
| 3.8 Conversão do sulfeto por via biológica | 38 |

| | |
|---|-----------|
| 3.9 Inibição das BRS pelo aumento do potencial redox..... | 42 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS | 44 |
| 4.1 Localização do sistema experimental | 44 |
| 4.2 Esgoto Sanitário..... | 44 |
| 4.3 Sistema experimental..... | 45 |
| 4.3.1 PRIMEIRA FASE: Presença de Oxidante | 45 |
| 4.3.1.1 ETAPA I: Esgoto Bruto Sem adição de Sulfato..... | 47 |
| 4.3.1.2 ETAPA II: Esgoto Bruto com Adição de Sulfato..... | 47 |
| 4.3.2 SEGUNDA FASE: Sem Adição de Oxidante | 48 |
| 4.3.2.1 Reator Anaeróbio Híbrido - RAH..... | 48 |
| 4.4 Acompanhamento e Monitoramento dos Sistemas | 49 |
| 4.4.1 Análises desempenhadas nos afluentes e efluentes dos reatores | 49 |
| 4.4.2 Monitoramento do Oxigênio no reator UASB – O ₂ | 51 |
| 4.4.3 Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) | 52 |
| 4.5 Análise Estatística | 53 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 54 |
| 5.1 Primeira Fase: Presença de Oxidante | 54 |
| 5.1.2 Remoção das formas de Sulfetos | 55 |
| 5.1.3 Remoção de Material Carbonáceo..... | 61 |
| 5.1.4 Atividade Metanogênica Específica | 66 |
| 5.2 Segunda Fase: Sem Adição de Oxidante | 68 |
| 5.2.1 Remoção das formas de Sulfetos | 68 |
| 5.2.1.2 Remoção de Material Carbonáceo..... | 73 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 77 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 78 |
| APÊNDICE A – Estatística Descritiva para todos os Afluentes e Efluentes dos parâmetros Sulfato e Sulfeto..... | 87 |
| APÊNDICE B – Teste de Normalidade para todos os Afluentes e Efluentes dos parâmetros Sulfato e Sulfeto..... | 91 |

1. INTRODUÇÃO

O enxofre é um dos vários constituintes presentes na água residuária, sendo um dos mais importantes nutrientes para o metabolismo de microrganismos. Encontra-se na natureza em quatro principais formas: sulfato (SO_4^{2-}), sulfeto (H_2S , HS^- , S^{2-}), enxofre elementar (S^0) e compostos orgânicos sulfídricos (R-SH). Segundo Zhang (2013) o sulfato é largamente encontrado nas águas residuárias descarregadas por indústrias, tais como indústrias farmacêuticas, unidades químicas e na produção de papel, embora também seja encontrado em águas residuárias domésticas, oriundo das fezes e água de abastecimento em concentração média de $30 \pm 20 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ (METCALF & EDDY, 2003).

Segundo Chernicharo (2007) as tecnologias anaeróbias de tratamento de águas residuárias têm ganhado cada vez mais popularidade devido as suas vantagens em relação ao tratamento aeróbio, principalmente pelo baixo custo de implantação e operação dessa tecnologia. Além disso, o clima é um fator condicionante para esses sistemas, pois as bactérias anaeróbias trabalham melhor em altas temperaturas. Dentre as diversas tecnologias anaeróbias, a que mais se sobressai é o Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB), por possuir baixo custo de implantação e operação, baixo consumo de energia e baixa produção de biomassa, comparado aos sistemas aeróbios.

Entretanto, a relação entre essa tecnologia de tratamento e a população nem sempre é harmônica, devido principalmente aos odores desagradáveis que são produzidos nas ETE's, gerando incômodos em áreas residenciais. Isso porque o reator UASB possui algumas limitações ainda não solucionadas. Uma dessas limitações é o gerenciamento de emissões gasosas de compostos odoríficos. Os principais compostos odoríficos são provenientes de uma mistura complexa de moléculas a base de enxofre (H_2S e mercaptanas). Dentre esses tipos de compostos odoríficos proveniente de ETE's, o H_2S é considerado o principal composto responsável pela percepção de odores, principalmente, por ele ser detectado em baixas concentrações.

O enxofre encontra-se em uma maior concentração na forma de sulfato (que é a forma mais oxidada do enxofre), esse sulfato é reduzido a sulfeto dentro do reator UASB, pelas BRS no processo denominado sulfetogêneses, o sulfeto ao se juntar com o

hidrogênio, forma o H_2S . Um gás extremamente tóxico, tanto para os microrganismos quanto para os seres humanos, (em concentrações cima de 500 ppm ele pode causar morte por paralisia respiratória), O H_2S pode estimular a formação de ácido sulfúrico, podendo corroer as tubulações ou próprio reator sendo ele feito em concreto ou em aço, além de produzir um odor desagradável, que é perceptível a 0,2 ppm, sendo a maior causa de reclamações e ações contra as companhias de saneamento.

Aliando-se, portanto, a importância do tratamento de águas residuárias contendo compostos de enxofre, a presente pesquisa objetivou avaliar o desempenho de sistemas anaeróbios quanto à concentração de sulfetos presente no efluente, com e sem a presença de um oxidante no tratamento biológico.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar o desempenho de sistemas anaeróbios no tratamento de águas residuárias de origem domésticas quanto à redução da concentração de compostos de enxofre presente no efluente.

2.2 Específicos

- i. Avaliar a oxidação por via aeróbia de espécies de enxofre em reatores UASB utilizando baixa aeração na própria manta de lodo;
- ii. Quantificar as concentrações de sulfato e de sulfetos presentes no efluente produzido em Reator UASB;
- iii. Avaliar a concentração das formas oxidadas de enxofre (S^0 e SO_4^{2-}) presente no efluente de Filtro Anaeróbio contendo poliuretano como meio suporte, utilizado no pós-tratando de efluente anaeróbio (reator compacto);
- iv. Realizar teste de atividade metanogênica específica pra os lodos estudados;
- v. Avaliar a remoção de material carbonáceo no processo anaeróbio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ciclo do Enxofre

O ciclo do enxofre é um processo que ocorre em ambientes naturais onde reações de transformação sequencial convertem átomos de enxofre em uma variedade de estados de oxidação, ele ainda se conecta com ciclos de carbono, nitrogênio e fósforo, devido às propriedades bioquímicas análogas (WU *et al.*, 2013). O mesmo ainda é considerado um dos ciclos mais complexos (SCHMIDELL *et al.*, 2007) (**Tabela 1**):

Tabela 1: Estados de Oxidação dos compostos de enxofre.

| COMPOSTO | ESTADO DE OXIDAÇÃO |
|--|--------------------|
| Enxofre orgânico (R-SH) | -2 |
| Sulfeto (H_2S , HS^- , S^{2-}) | -2 |
| Disulfanos (H_2S_2), disulfetos (S_2^{2-}), polisulfetos ($-S(S_n)s-$) | -1 |
| Enxofre elementar (S^0) | 0 |
| Diclorodissulfano (Cl-S-S-Cl) | 1 |
| Dicloro de enxofre (SCl_2), sulfoxilato (SO_2^{2-}) | 2 |
| Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) | 2 |
| Ditionato ($S_2O_4^{2-}$) | 3 |
| Dióxido de Enxofre (SO_2), Sulfito (SO_3^{2-}) | 4 |
| Dithionatos ($S_2O_6^{2-}$), Sulfonatos (RSO_3^{2-}) | 5 |
| Trióxido de Enxofre (SO_3), Sulfato (SO_4^{2-}) | 6 |

Fonte: Adaptado de Paul e Clark, 1989.

Muitas destas estruturas químicas apresentadas na **Tabela 1** encontram-se em pequenas quantidades na natureza, algumas destas são intermediárias de reações bioquímicas, ou sua concentração está diretamente relacionada as condições ambientais, como: pH, potencial redox, temperatura, entre outros fatores (PAUL E CLARK, 1989; SCHMIDELL *et al.*, 2007).

Na natureza encontram-se quatro formas principais: sulfato (SO_4^{2-}), sulfeto (H_2S , HS^- , S^{2-}), enxofre elementar (S^0) e compostos orgânicos sulfídricos (R-SH). O tipo de sulfeto depende do pH, se o mesmo está ácido o sulfeto será volátil como H_2S , o HS^- é a forma predominante a um pH neutro, e S^{2-} é a forma dominante em um pH alcalino (KOYDON, 2004).

3.2 Presença de Enxofre nas Águas Residuárias

O enxofre está sendo constantemente transformado e transportado no meio ambiente, e muitas dessas transformações podem causar transtornos. As alterações podem envolver reações de oxidação-redução ou podem ocorrer espontaneamente ou associadas a processos biológicos, tais como redução assimilatória e dissimilatória, e dessulfuração. Outro processo biológico que ocorre é a conversão do enxofre orgânico em inorgânico durante a biodegradação do material orgânico pelas bactérias redutoras de sulfato (ZHANG, 2013).

Além da água salobra e salina, as águas residuárias também contém sulfato principalmente as que são produzidas a partir de processos industriais, tais como a celulose e papel, fermentação, produção farmacêutica, produção de alimentos, operações de curtume, petroquímica e processos de mineração (HAO, 2014; ZHANG 2013). Valores entre 40 a 70 $\text{mgSO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ foram relatados em alguns trabalhos no tratamento anaeróbio de esgotos sanitários do Brasil e da Colômbia. No entanto, em outras partes do mundo vários reatores UASB recentemente construídos, tem encontrado problemas graves devido à presença de níveis muito alto de sulfato no esgoto, como por exemplo no Egito, onde se encontra concentrações de 100-500 $\text{mgSO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ (VAN HAANDEL E VAN DER LUBBE, 2012).

3.3 Tecnologias de Tratamento Biológico Anaeróbio

Os principais sistemas anaeróbios utilizados no Brasil para tratamento de esgotos são as lagoas anaeróbias, o decanto-digestor, o filtro anaeróbio, o reator anaeróbio de leito expandido e/ou fluidificado, e o reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo – UASB (PASSIG, 2005).

A **Tabela 2** apresenta as diversas características favoráveis dos sistemas anaeróbios, abordadas por diversos pesquisadores.

Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos sistemas anaeróbios.

| VANTAGENS | DESVANTAGENS |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Baixa produção de sólidos (lodo), cerca de 5 a 8 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios; - Baixo consumo de energia; - Baixa demanda de área; - Baixos custos de implantação, operação e manutenção; - Produção de metano (aproveitamento energético); - Aplicabilidade em qualquer nível de escala; - Baixo consumo de nutrientes; - Tolerância a elevadas cargas orgânicas; - Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses; - Etc. | <ul style="list-style-type: none"> - Os microrganismos anaeróbios são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos; - O processo de partida do sistemas, na ausência de lodo para inóculo, pode ser bastante lento; - Tratamento de nível secundário, não removendo assim nutrientes e patógenos; - Necessidade de pós-tratamento; - Possibilidade de geração e emissão de odores desagradáveis, como exemplo o gás sulfídrico; - Etc. |

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

3.3.1 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo – UASB

O Reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) foi desenvolvido pelo professor Lettinga e seu grupo na Universidade Wageningen, na Holanda, e surgiu na década de 70. Sua configuração consiste em um tanque, onde o esgoto a ser tratado entra pela base do reator, promovendo um fluxo ascendente, e conseqüentemente um turbilhamento na mata de lodo, o líquido percorre o reator até o topo, onde encontra-

se o dispositivo mais característico do UASB, o separador trifásico (separador de gás-sólidos-líquido), que funciona como uma barreira para que os sólidos não sejam arrastados para fora do reator, e o líquido saia clarificado, além de coletar o gás produzido (VAN HAANDEL E VAN DER LUBBE, 2012).

Schmidell (2007) afirma que durante o percurso da água residuária no interior do reator, a matéria orgânica solúvel vai sendo degradada e transformada em biogás, na parte inferior do reator (zona da digestão), dependendo da velocidade do líquido e da produção do gás gerado, estes promovem um grau de agitação re-suspendendo os sólidos do fundo do reator. Dependendo dessa agitação e das características dos sólidos eles podem ser arrastados para fora do reator afetando sua eficiência, por esse motivo existe o separador trifásico.

Os reatores UASBs apresentam-se como uma alternativa atrativa para o tratamento de esgotos, no entanto, ainda apresentam algumas limitações não solucionadas completamente, sendo uma delas o gerenciamento de emissões gasosas, como o sulfeto de hidrogênio (H₂S) (CHERNICHARO & STUETZ, 2008). Isso ocorre devido à redução de sulfato, uma vez que as bactérias redutoras de sulfato (BRS) podem reduzir o sulfato a H₂S por meio de um processo denominado redução de sulfato dissimilatória, provocando vários problemas, tais como toxicidade, odores agressivos, corrosão, deficiência na remoção da DQO efluente e diminuição da concentração de metano no biogás (SUBTIL, 2012).

3.3.2 Reator Anaeróbio Híbrido

O Reator Anaeróbio Híbrido possui na sua parte inferior uma manta de lodo, e na parte superior contém um leito recheado com material suporte, ele foi desenvolvido por Maxham and Wakamiya em 1981 (PASSIG, 2005). Desde então, muitos pesquisadores (GUIOT *et al.*, 1984; STANFORD E KATO, 2003; PASSIG, 2005) vêm tentando operacionalizar este tipo de reator, otimizando a configuração e também alguns parâmetros operacionais.

Esse tipo de reator procura combinar as vantagens e minimizar as desvantagens do UASB em um só reator. As desvantagens que o mesmo apresenta é devido aos processos da digestão anaeróbia, que carrega no efluente uma fração remanescente relativamente elevada de material carbonáceo (DQO) e compostos reduzidos (amônio, fosfatos e sulfeto). Por este motivo, muitos dos sistemas de tratamento que utilizam reatores anaeróbios como a unidade principal para remoção de material orgânico requerem unidades de pós-tratamento, objetivando fazer um polimento a mais no efluente (GUIOT *et al.*, 1984; PASSIG, 2005).

A emissão de odores nas proximidades de reatores anaeróbios é um inconveniente de grande importância e, se não resolvido, prejudica significativamente a aplicação da tecnologia anaeróbia.

O sulfeto presente nos efluentes pode ser sentido na atmosfera mesmo em concentrações muito pequenas e por isso acarreta em uma baixa aceitação desse reator pela população adjacente. Por esses motivos, a aplicação da tecnologia anaeróbia, apesar das várias vantagens que possui, encontra-se dependente à presença de unidades de pós-tratamento nos sistemas, as quais são responsáveis pela adequação ambiental e estética dos efluentes (GLÓRIA, 2009; GARCIA, 2012).

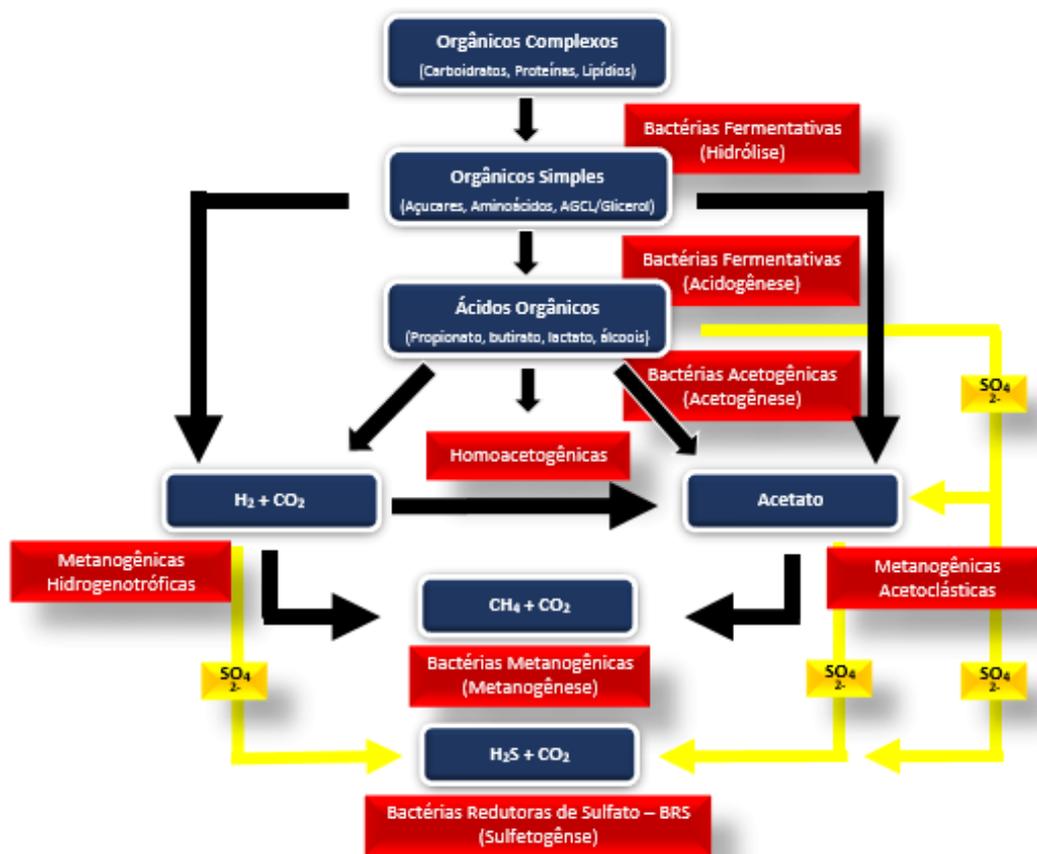
3.4 Microbiologia dos Processos Anaeróbios

De acordo com Chernicharo (2007) em reatores anaeróbios ocorrem diversas etapas no processo de digestão anaeróbia, realizado por um consórcio microbiano diversificado. O processo acontece devido uma sequência de ações que são realizadas por um grande e variado grupo de microrganismos, no qual cada grupo realiza uma etapa específica, mas são dependentes das outras.

3.4.1 Etapas da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia pode ser subdividida em quatro etapas principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, podendo ainda ocorrer a sulfetogênese, uma quinta etapa que depende das características da água residuária (CHERNICHARO, 2007). Uma representação esquemática das fases da digestão anaeróbia e seus microrganismos estão apresentados de forma resumida na **Figura 1**.

Figura 1: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Speece (1996)

A primeira etapa que ocorre é a hidrólise, quebra do material particulado, quem realiza esse processo são as bactérias fermentativas, quebrando os orgânicos complexos. A segunda etapa é a acidogênese pelas bactérias fermentativas acidogênicas que metabolizam os compostos resultantes da hidrólise. Na ausência de sulfato, a terceira fase que ocorre é a acetogênese que é realizado pelas bactérias acetogênicas, que utilizam os compostos orgânicos intermediários, produzindo acetato, gás hidrogênio e dióxido de carbono (CO₂). A metanogênese é a quarta e última etapa que sucede na

digestão anaeróbia, é efetivado pelas archea metanogênicas acetoclásticas, que convertem o acetato a metano e dióxido de carbono. Na presença de metanogênicas hidrogenotróficas ocorre a conversão de gás hidrogênio e dióxido de carbono à metano e dióxido de carbono (VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994).

3.4.2 Sulfetogênese

De acordo com van Haandel e van Der Lubbe (2012), com a presença de sulfato ou outros compostos a base de enxofre nas águas residuárias, muitos compostos intermediários, passam a ser utilizados pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou sulforedutoras, provocando uma alteração das rotas metabólicas do digestor anaeróbio (**Figura 1**). As BRS passam a competir com as bactérias fermentativas acetogênicas e as arqueas metanogênicas, pelos substratos disponíveis. As BRS têm vantagens cinéticas sobre as arqueas metanogênicas, estequiometricamente somente 0,67 mg de material orgânico biodegradável por mg de sulfato é necessária, para que em muitos casos, o sulfato presente na água residuária seja convertido em H₂S. Essa competição se torna mais importante quando a concentração de sulfato é maior em relação à concentração de DQO, embora existam atualmente poucos dados disponíveis sobre a relação entre a proporção de DQO/SO₄²⁻ no esgoto e a fração de sulfato que será convertida em sulfeto. Baseado nos resultados de vários reatores UASB em grande escala, as seguintes relações podem ser usadas:

- Relação de DQO / SO₄²⁻ = 12 → 100% conversão de sulfato;
- Relação de DQO / SO₄²⁻ = 9 → 75% conversão de sulfato;
- Relação de DQO / SO₄²⁻ = 6 → 65% conversão de sulfato;
- Relação de DQO / SO₄²⁻ = 3 → 50% conversão de sulfato;

Existem conhecidamente pelo menos dois grandes grupos de BRS ou bactérias sulforedutoras:

· As que oxidam seus substratos de forma incompleta até o acetato. Gêneros: *Desulfotomaculum*, *Desulfovibrio*, *Desulfobulbus* e *Desulfomonas*.

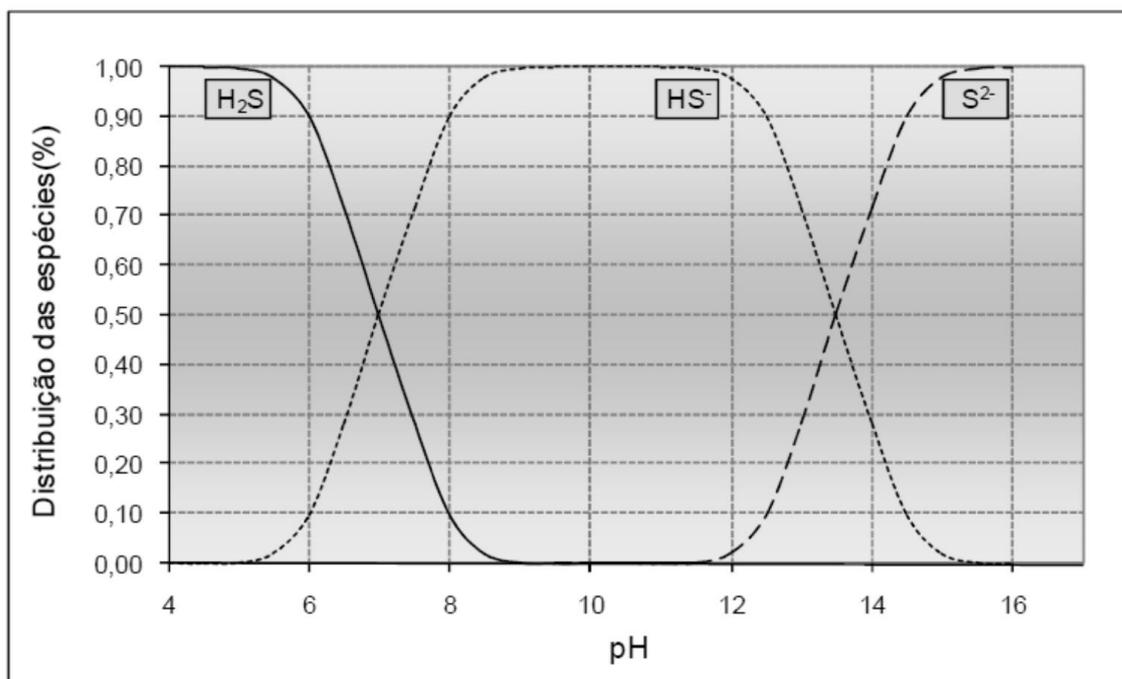
· As que oxidam seus substratos completamente até o gás carbônico e H₂S. Gêneros: *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Desulfonema*.

O processo de redução do sulfato, segundo Gibert et al. (2002), pode ser simulado através da **Equação 01**, na qual CH₂O representa um composto orgânico.



Como citado anteriormente, a redução do sulfato presente na água residuária leva à formação de H₂S, que se dissocia em água. A dissociação das espécies de sulfetos está relacionada com o pH e a temperatura do meio (**Figura 2**).

Figura 2: Formas de sulfeto para diferentes valores de pH



Fonte: Chernicharo (2007).

Segundo Van Haandel e Van Der Lubbe (2012), o pH da reação de dissociação do H₂S para HS⁻ é 6,96, com isso pode-se concluir que pH de 7,0 a 9,0 (faixa de pH

usualmente associada a digestão anaeróbia), o H_2S estará presente na forma dissociada (menos tóxica): variando de 50% de HS^- em $pH = 7$ a 90% HS^- a $pH = 8$, conforme **Figura 2**. Para pH superior a 7,0 a forma molecular que se encontra predominantemente é o H_2S .

A sulfetogênese é considerada o processo dominante na remoção de sulfato das águas residuárias. Existem diversos fatores ambientais que influenciam diretamente na atuação das BRS, como: potencial redox, oxigênio dissolvido, temperatura, valores de pH e o tipo de carbono orgânico. O carbono orgânico e o potencial redox são especialmente os mais críticos (CHEN, 2014).

3.5 Problemas Relacionados com a Formação de Sulfetos em Sistemas Anaeróbios

A principal desvantagem de reatores anaeróbios é o odor característico e desagradável que ele produz. De acordo com a NBR 9896/1993, o odor é definido como uma sensação que resulta da excitação dos órgãos olfativos, é o ato de perceber um cheiro. A propriedade da substância que afeta ou estimula o sentido do olfato é chamada de propriedade osmogênica ou propriedade odorante. Em uma Estação de Tratamento de Água Residuária, os principais compostos odoríficos são provenientes de uma mistura complexa de moléculas com enxofre (H_2S , mercaptanas e outros compostos reduzidos a base de enxofre), nitrogênio (NH_3 e aminas), fenóis, aldeídos, álcoois e ácidos orgânicos (MORALES, 2012). O gás sulfídrico (H_2S) é considerado o principal composto responsável pela percepção de odores em estações de tratamento de esgotos, principalmente pelo fato de o sistema olfativo humano ser capaz de detectá-lo em baixas concentrações, cerca de 5 ppb (LUPATINI, 2007; CARVALHO, 2013).

Os efeitos da formação de sulfetos nos reatores anaeróbios apresentam vantagens e desvantagens, sendo que as vantagens não sobressaem as desvantagens, como mostrado na **Tabela 3**:

Tabela 3: Efeitos da formação de Sulfetos em Reatores Anaeróbios

| DESVANTAGENS | VANTAGENS |
|----------------------|-----------------------|
| - Odores agressivos; | - Remoção de Enxofre; |

| | |
|--|--|
| - Toxicidade; | - Remoção de metais pesados; |
| - Provoca um efeito tóxico as bactérias metanogênicas; | - Remoção de compostos oxidados do enxofre (sulfato, sulfito, tiosulfato); |
| - Pode estimular a formação de ácido sulfúrico e provocar corrosão das superfícies do reator, sendo elas feitas em concreto ou em aço; | - Degradação e remoção de compostos xenobióticos; |
| - Baixa qualidade do biogás; | - Produção de alcalinidade para combater à acidez de certos efluentes; |

Fonte: **BUISMAN** *et al.*, (1991); **LENS** *et al.*, (2000); **CHERNICHARO** (2007); **SUBTIL** *et al.*, (2012); **JOSEPH** *et al.*, (2012); **ZHANG** *et al.*, (2013); **JIANG** *et al.*, (2013);

Buisman *et al* (1991) afirmam que o lançamento de sulfeto no ambiente deve ser controlado devido aos problemas citados na **Tabela 3**. O mesmo destaca os principais e suas características:

- Odores agressivos: característico de ovos podres, é perceptível no ar fresco e em uma concentração de 0,2 ppm;

- Toxicidade: em concentrações de 50-500 ppm o H₂S atua como um irritante respiratório, já em concentrações elevadas (500-1000 ppm) é um veneno sistêmico, causando inconsciência e morte por paralisia respiratória;

- Corrosivas: pode causar danos às paredes de reatores feitos de concretos, sistemas de esgotamento e encanamentos de aço.

3.6 Técnicas para remoção de odores

A remoção de odores, também conhecida por desodorização, tem como principal objetivo a remoção dos compostos odoríficos presentes no biogás produzido em reatores anaeróbios antes da sua dispersão atmosférica. Uma breve descrição das principais tecnologias é dada a seguir, com maior ênfase na tecnologia microaeróbia (tecnologia a ser estudada).

3.6.1 Processos físico-químicos

Segundo Gutierrez *et al* (2013), a formação de sulfeto e posterior liberação de H₂S para a fase gasosa é um grande problema nas estações de tratamento de águas residuárias. Estão sendo desenvolvidos métodos operacionais para controlar a formação desse gás e evitar os principais problemas, como corrosão e odor. Entre as diversas estratégias de mitigação, a adição de produtos químicos na fase líquida é a mais comumente utilizada.

A maioria desses métodos necessita de adição de produtos químicos continuamente, e isso acarreta em um alto consumo de produtos químicos e, conseqüentemente, custos operacionais mais elevados (GUTIERREZ *et al*, 2013).

3.6.1.1 Absorção

Essa técnica consiste na utilização de lavadores de gases ou *scrubber*. Eles são formados por torres onde ocorre o contato do ar poluído com uma solução, posicionada verticalmente e em contra corrente.

Esse contato admite que ocorra a transferência do poluente contido no gás para o líquido absorvente devido à solubilidade entre ambos e à diferença de concentração. Quando o poluente absorvido e o líquido solvente reagem entre si, diz-se que ocorreu um processo de absorção química, no qual o produto resultante pode ser ou não regenerado (GUTIERREZ *et al.*, 2009; 2013).

A lavagem cáustica é uma tecnologia bem estabelecida no processo de absorção de H₂S e tem sido utilizada para favorecer a absorção a partir de condições altamente alcalinas. Uma das desvantagens do processo de lavagem cáustica é o uso de um solvente que não é facilmente regenerado, limitando a utilização dessa técnica apenas em tratamentos de baixos volumes de gases que contenham H₂S (MAMROSH *et al.*, 2008).

Abtzoğlu e Boivin (2009) apontam também como desvantagens do processo de lavagem cáustica a alta reatividade das soluções alcalinas com o CO₂, que consomem

rapidamente os reagentes alcalinos durante sua captura, tornando-o um método menos seletivo para o H_2S ; e o fato de o processo de lavagem não remover todos os contaminantes, por exemplo a NH_3 que requer condições ácidas.

3.6.1.2 Precipitação e Oxidação Química

A remoção química de sulfetos consiste na precipitação de sulfeto através da adição de sais metálicos, como ferro, zinco, chumbo, cobre. (ZHANG et al., 2008; 2012) ou adicionando oxidantes, tais como o ar, oxigênio e nitrato (ZHANG et al., 2008; GUTIERREZ et al., 2008; 2013), formando um precipitado estável. Os sulfetos metálicos formados ficam retidos no sistema, impedindo que o sulfeto seja emitido para atmosfera na forma de H_2S . Há formação de grandes volumes de materiais inertes retidos no reator durante a precipitação. É uma das desvantagens dessa técnica, pois resulta em problemas operacionais para o processo.

Na oxidação química do H_2S , são adicionados produtos químicos ao esgoto, os quais são capazes de oxidar quimicamente os sulfetos. Os altos custos de aquisição dos produtos químicos utilizados tanto na precipitação como na oxidação torna economicamente inviável o uso dessas técnicas para remoção de grandes concentrações de gases odorantes.

3.6.1.3 Adsorção em Carvão Ativado

Segundo Metcalf & Eddy (2003), a adsorção é um processo no qual os compostos indesejáveis são adsorvidos seletivamente sobre a superfície sólida de alguns materiais, os quais são denominados adsorventes. Quando as moléculas de um fluido entram em contato com um sólido adsorvente, uma força de atração entre o sólido e as moléculas do fluido pode provocar sua fixação na superfície do sólido.

O grau de intensidade da força de atração entre o adsorvente e o adsorbato depende do tipo de material utilizado como adsorvente e o tipo de molécula a ser

adsorvida, mas também pode ser influenciado por outros fatores, como temperatura, pressão e o processo empregado no preparo do adsorvente (SCHNEIDER, 2008).

Alguns adsorventes são amplamente utilizados, como, por exemplo, sílica gel, alumina, zeólitas e carvão ativado, sendo o último frequentemente empregado para os mais diversos fins. O carvão ativado possui alta capacidade de adsorção, e isso está associado principalmente à distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume dos poros. Com o objetivo de elevar a eficiência de remoção de H₂S pela adsorção em carvão ativado, os carvões têm sido impregnados com produtos químicos cáusticos, tais como: iodeto de potássio (KI), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), o que resulta no aumento da adsorvidade (CHOI *et al.*, 2008).

De acordo com Badosz *et al.* (2000), esse procedimento apresenta desvantagem do ponto de vista econômico devido aos custos de aquisição dos produtos químicos, além da formação de enxofre elementar que se deposita sobre a superfície do carvão, esgotando-o e dificultando o emprego de técnicas de regeneração de baixo custo. Outra desvantagem da técnica é que os poluentes são transferidos apenas de fase (gasosa para matriz adsorção) ao invés de serem destruídos.

3.6.2 Processos Biológicos

Diante das desvantagens apresentadas para a remoção de H₂S por via físico-química devido ao alto custo, diversas pesquisas vem sendo desenvolvidas no sentido de buscar soluções através de processos de remoção por via biológica.

O tratamento biológico se baseia na utilização de microrganismos capazes de oxidar por via biológica o sulfeto e, diferente de outros tipos de tratamento que apenas transferem o problema da poluição para outra fase, o tratamento biológico transforma os poluentes em compostos inócuos para o meio ambiente a partir da oxidação biológica (OYARZÚN *et al.*, 2003).

3.6.2.1 Biolavadores

Esse sistema de tratamento biológico possui biomassa com crescimento disperso e é constituído de duas unidades separadas, um lavador e um biorreator (PANTOJA FILHO, 2008). O gás poluente é absorvido na torre de lavagem, e o líquido resultante dessa absorção, ainda contaminado, é degradado no biorreator constituído de uma biomassa suspensa ativa (SYED et al., 2008).

Essa tecnologia é mais indicada para compostos difíceis de serem degradados, devido ao tempo de contato entre o poluente e a biomassa ser elevado, em comparação as outras tecnologias (biofiltros e biopercoladores). A utilização de biolavadores para remover H₂S é muito rara devido à solubilidade desse gás em água ser muito baixa (RAMIREZ et al., 2009).

3.6.2.2 Biofiltros

O processo de biofiltração baseia-se na passagem do gás através de um meio suporte poroso contendo microrganismos aderidos, que pode ser inerte, servindo apenas de suporte; ou orgânico, servindo tanto como suporte físico e, em alguns casos, fornecendo nutrientes necessários para o crescimento microbiano (OYARZÚN *et al.*, 2003), efetivando assim a remoção dos poluentes contidos no gás. Essa tecnologia é simples e relativamente barata, apresentando baixos custos de construção, operação e manutenção (TACLA, 2004).

Segundo Tacla (2004), os parâmetros mais importantes para uma remoção satisfatória são: a estrutura do meio filtrante, umidade, temperatura, pH, nutrientes. Diversos tipos de materiais são usados para o preenchimento dos biofiltros. Os materiais de origem orgânica utilizados são: solo, turfa, bagaço de cana, composto orgânico, casca de árvores, etc; e de origem sintética: carvão ativado, espumas de poliestireno, cerâmica monolítica, partículas cerâmicas, pneu granulado, esferas de vidro e outros.

3.6.2.3 Biopercoladores

Os biopercoladores funcionam de modo semelhante aos biofiltros. São constituídos também por uma biomassa imobilizada em material suporte. Esse sistema difere devido à circulação contínua da fase aquosa, a favor ou a contra corrente, no meio suporte bacteriano. O gás contaminado é forçado através de um leito por meio de um fluxo descendente ou ascendente. Geralmente o leito é feito de um material inerte que fornece a superfície necessária para biofilme e para o contato gás- líquido (YAN, 2005).

Durante o tratamento, há uma recirculação da fase aquosa, e esta fornece umidade, nutrientes, minerais para a biomassa. Em geral, a maior parte do poluente é biodegradado no biofilme, mas parte pode também ser removido por meio da biomassa suspensa no líquido de recirculação (PANTOJA FILHO, 2008).

A partir da recirculação contínua que ocorre nos biopercoladores, a lavagem dos produtos reacionais do meio é realizada evitando, dessa forma, a possível acidificação. Portanto, os biopercoladores oferecem maior vantagem em relação aos biofiltros (YAN, 2005).

3.6.2.4 Reator UASB com adição de Oxigênio

Esse processo consiste na adição de oxigênio em pequenas concentrações no interior dos digestores anaeróbios criando condições microaeróbias, com o intuito de promover a inibição do H₂S formado a partir da redução do sulfato (JENICEK et al., 2010).

A adição de oxigênio em reatores anaeróbios tem sido apresentada como uma técnica para reduzir a necessidade de equipamentos adicionais ou emprego de outras unidades para realizar a desodorização do biogás e do efluente, uma vez que o próprio lodo apresenta bactérias responsáveis pela oxidação do sulfeto (RAMOS, 2014; 2013; DÍAZ et al., 2011a).

Esse processo é considerado um tratamento biológico, pois, ao injetar O₂ no reator, uma comunidade de microrganismos capazes de oxidar parcialmente o sulfeto se desenvolve, utilizando o O₂ como acceptor de elétrons. Em condições anaeróbias, a

oxidação é realizada por microrganismos fotoautotróficos (bactérias fotossintéticas), e quimioautotróficos.

As bactérias fotossintéticas utilizam H_2S como doador de elétrons e oxidam H_2S a S_0 , que é armazenado dentro das células das cromatiáceas, sulfobactérias púrpuras, ou do lado externo das clorobiáceas, sulfobactérias verdes e as bactérias incolores de enxofre, destacando-se o gênero *Thiobacillus*, entre outras. Bactérias do enxofre filamentosas também fazem a oxidação do H_2S a enxofre elementar que é depositado nos grânulos de enxofre (BITTON, 2005; SUBTIL, 2012).

3.7 Conversão do sulfeto por via química

Segundo Gutierrez (2013) a formação de sulfeto e posterior liberação de H_2S para a fase gasosa, é um grande problema nas estações de tratamento de águas residuárias. Estão sendo desenvolvidos métodos operacionais para controlar a formação desse gás e evitar os principais problemas como, corrosão e odor. Entre diversas estratégias de mitigação, a adição de produtos químicos na fase líquida é o mais comumente usado que incluem as seguintes abordagens:

- Prevenção de condições anaeróbias adicionando oxidantes tais como o ar, oxigênio e nitrato (ZHANG et al., 2008; GUTIERREZ et al., 2008; 2013);
- Precipitação de sulfeto formado com sais metálicos, como ferro, zinco, chumbo, cobre. (ZHANG et al., 2008; 2012);
- Redução de H_2S transferência de líquido para o ar por meio da elevação de pH, que reduz a fração de sulfeto de hidrogênio molecular de sulfeto dissolvido (GUTIERREZ et al, 2009; 2013).

A maioria dos métodos mencionados acima, necessitam de adição química contínua, e isso acarreta um alto consumo de produtos químicos, e conseqüentemente custos operacionais mais elevados (GUTIERREZ et al, 2013).

3.7.1 Transferência de oxigênio gás-líquido

Segundo SANT'ANNA JR. (2010) a reoxigenação da água, a partir do turbilhonamento ou da injeção de ar/oxigênio, é um processo bastante conhecido. A variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) na água pode ser descrita pela equação 7: (**equação 7**)

$$\frac{dC}{dt} = K_{la} * (C_s - C_L) \quad (07)$$

Com a condição inicial: $t = 0 \rightarrow C_L = C_0$. A integração da equação 7 resulta na **equação 8**:

$$C_L = C_s + (C_0 - C_s) * e^{-K_{la}*t} \quad (08)$$

Em que:

$\frac{dC}{dt}$: taxa de transferência de oxigênio ($\text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$);

K_{la} : coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (s^{-1});

C_s : concentração de saturação de oxigênio dissolvido no líquido (mg.L^{-1});

C_0 : concentração inicial de oxigênio dissolvido no líquido (mg.L^{-1});

C_L : concentração de oxigênio dissolvido no licor misto (mg.L^{-1});

De acordo com von Sperling (2002), existem duas formas principais de produzir aeração artificial. A primeira é causando um grande turbilhonamento, expondo o líquido, na forma de gotículas ao ar, ocasionando a entrada do ar atmosférico no meio líquido (aeração mecânica). A segunda é introduzindo ar ou oxigênio no líquido, aeração por ar difuso.

O sistema de aeração por ar difuso é constituído por difusores submersos no líquido, tubulações distribuidoras de ar, tubulações de transporte de ar, sopradores ou outras unidades por onde o ar passa. O ar é introduzido próximo ao fundo do tanque a

ser aerado e o oxigênio é transferido ao meio líquido, à medida que as bolhas se elevam a superfície. Os principais sistemas de aeração por ar difuso podem ser classificados segundo a porosidade do difusor e segundo o tamanho das bolhas produzidas: O difusor poroso (disco, domo e tubo) resulta em bolhas finas de ar comprimido, necessitando-se para tanto uma pressão relativamente alta e o difusor não poroso (tubos perfurados ou com ranhuras) resulta em bolhas médias e grossas, a uma pressão mais baixa. (HAANDEL & MARAIS, 1999)

Segundo (METCALF & EDDY, 2003), os difusores mais comumente usados em sistemas de aeração são projetados para produzir bolhas pequenas, médias ou relativamente grandes. Eles estão descritos na **Tabela 4**.

Tabela 4: Equipamentos utilizados para aeração por ar difuso.

| TAMANHO DA BOLHA | EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA | DESCRIÇÃO |
|-------------------------|------------------------------------|--|
| Pequenas | Alta | 1. Grãos de oxido de alumínio cristalino ceramicamente ligados 2. Grãos de sílica pura ligados por silicatos vítreos 3. Grãos de sílica pura ligados por resina |
| Média | Média | 1. Tubos difusores de plástico empacotado 2. Difusores de manga, feitos de tecidos trançados |
| Grandes | Baixa | 1. Equipamentos de vários orifícios 2. O ar escapa pela periferia do disco rígido ou flexível que é deslocado quando a pressão do ar excede a carga sobre o disco 3. Injetores de orifícios de ranhuras. |

Fonte: (METCALF & EDDY, 2003).

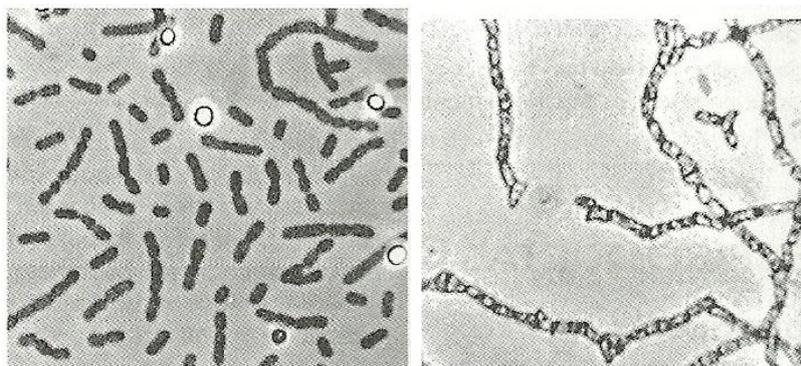
3.8 Conversão do sulfeto por via biológica

A assimilação do enxofre é um processo realizado por microrganismos que assimilam formas oxidadas como também reduzidas de enxofre. Os microrganismos

anaeróbios assimilam formas reduzidas tais como H_2S , por outro lado, aeróbios utilizam a forma mais oxidada. A razão carbono/enxofre é da ordem de 100 /1 (BITTON, 2005).

O H_2S é oxidado a S^0 tanto em condições aeróbias como anaeróbias. Sob condições anaeróbias, a oxidação é realizada por microrganismos fotoautotróficos (bactérias fotossintéticas), e quimioautotróficos. As bactérias verdes sulfurosas (**Figura 3**), são organismos fototróficos anoxigênicos imóveis, contém apenas espécies anaeróbias obrigatórias, que produzem clorossomos. Esses organismos podem crescer em intensidades luminosas extremamente baixas e são capazes de oxidar o sulfeto de hidrogênio inicialmente a enxofre e posteriormente a sulfato (MADIGAN, 2010).

Figura 3: Bactérias verdes sulfurosas fototróficas.



Fonte: Madigan (2010)

Segundo Bitton (2005) a produção de sulfetos ocorre devido a redução de sulfato assimilatória e desassimilatória. A redução assimilatória é realizada por diversos microrganismos, incluindo plantas, algas, fungos e muitos procariontes utilizam SO_4^{2-} como fonte de enxofre para a síntese celular, realizando a redução assimilativa do íon sulfato. O sulfeto gerado é imediatamente convertido a enxofre orgânico na forma de aminoácidos. Enquanto a redução do sulfato desassimilatória é considerada a mais importante fonte de H_2S em águas residuárias e em sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos sanitários. Essa redução é realizada por microrganismos anaeróbios estritos, nomeados como Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS).

O processo de redução de sulfato a sulfeto ocorre através de uma sequência de estágios intermediários resultando na transferência de oito moles de elétrons do doador (por exemplo, H_2 , ácidos graxos, etanol) por mol de sulfato (SUBTIL, 2012).

Os organismos que provavelmente estão presentes nos reatores com remoção de sulfetos são microrganismos do grupo das bactérias sulfurosas incolores (**Tabela 5**).

Tabela 5: Bactérias incolores oxidativas de enxofre.

| Obrigatórias Quimiolitotróficos | Facultativas Quimiolitotróficos | Heterotróficas | Não Classificadas |
|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| <i>T. neapolitanus</i> | <i>T. intermedius</i> | <i>T. perometabolis</i> | <i>Thiovulum</i> |
| <i>T. denitrificans</i> | <i>T. A2</i> | <i>Pseudonomas</i> | <i>Thiophysa</i> |
| <i>T. thiooxidans</i> | <i>T. novellus</i> | <i>Beggiatoa</i> | <i>Thiothrix</i> |
| <i>T. thioparus</i> | <i>Tthermothris thiopara</i> | | <i>Thiospira</i> |
| <i>T. ferrooxidans</i> | <i>T. acidophilus</i> | | <i>Thioploca</i> |
| <i>T.ms. denitrificans</i> | <i>P. denitrificans</i> | | |
| <i>T. kabobis</i> | <i>S. acidocaldarius</i> | | |
| <i>T.ms. pelophila</i> | <i>S. brierleyi</i> | | |

Fonte: BUISMAN *et al.*, (1991).

As conversões biológicas de enxofre, são mediadas por diversos microrganismos, há normalmente três reações que são aplicadas: 1) assimilação de enxofre, 2) dessulfuração/Dissimilação S orgânico, e 3) oxidação e redução de compostos de S. No qual compostos orgânicos de S são transformados em compostos simples de S inorgânicos, tais como sulfato, sulfeto e tiosulfato, etc (HAO *et al.*, 2014). Uma gama diversificada de microrganismos assumir S inorgânicos como nutriente para sintetizar crucial Scontaining compostos orgânicos, por exemplo, cisteína. Por outro lado, compostos de enxofre inorgânico (por exemplo, sulfeto, enxofre elementar e tiosulfato) servem como doadores de elétrons na fixação de dióxido de carbono por bactérias fototróficas. Estas bactérias são divididas entre bactérias de enxofre roxas e verdes e os mecanismos foram bem analisados por Frigaard e Dahl (2008). Devido a compreensão incompleta de seu metabolismo, o estudo de bactérias fototróficas tem sido o principal foco em microbiologia, em vez de desenvolvimento de Bioprocessos. Pelo contrário, o enxofre reduzindo pelas BRS desempenham um papel crucial em muitas tecnologias para tratamento de resíduos ou biorremediação, que têm sido estudadas extensivamente nas últimas décadas (HAO *et al.*, 2014).

A conversão biológica de enxofre no tratamento de águas residuárias, está baseada em processos que foram desenvolvidos principalmente para: a) controle da formação de sulfeto, b) volatilização de sulfeto de hidrogênio, c) oxidação química e biológica de sulfeto e d) precipitação dos sulfetos metálicos (Zhang et al., 2008). A maioria destes processos combina uma etapa biológico (redução de sulfato) com uma etapa química (oxidação química de sulfeto) visando a eliminação do perigo que é a formação de sulfeto ou recuperação do enxofre elementar como um recurso. (Visser, 1995; Lens et al., 2000).

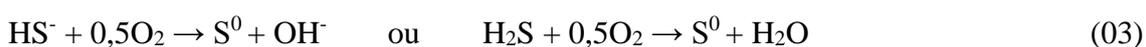
De acordo com van Haandel e van Der Lubbe (2012) o produto final da oxidação de sulfeto em um reator com adição de oxigênio pode ser enxofre elementar (S⁰), tiosulfato (S₂O₃²⁻) ou sulfato (SO₄²⁻). As principais reações de oxidação do sulfeto de hidrogênio (H₂S) com oxigênio são:

- Oxidação completa de H₂S para SO₄²⁻:



Estequiometricamente a demanda de oxigênio para oxidação completa de HS⁻ é igual a $4 * 16/32 = 2,0$ mgO₂ por mgS oxidado.

- Oxidação de sulfeto de hidrogênio para enxofre elementar e posteriormente a sulfato:



De acordo com a reação estequiométrica pode ser determinado que a demanda de oxigênio é igual a 0,5 mgO₂ por mgS para a primeira etapa e 1,5 mgO₂ para a segunda etapa.

- Oxidação de sulfeto de hidrogênio para tiosulfato e sulfato:



Neste caso, cada etapa do processo de oxidação requer 1 mgO₂ por mgS oxidado. Além do processo de conversão de H₂S, pode ser observado um efeito secundário, a conversão de ácido fraco (H₂S) em um ácido forte (H₂SO₄).

3.9 Inibição das BRS pelo aumento do potencial redox

Segundo Schmidell (2007), novas estratégias estão sendo estudadas para minimizar os problemas envolvidos no controle do processo de conversão do sulfeto de enxofre elementar, como por exemplo, a utilização do potencial redox (Eh) como parâmetro de controle. Este controle pode ser alcançado através da medida do estado de oxi-redução do reator, e então realizar a suplementação do oxigênio no mesmo, até que sejam atingidas as condições estequiométricas para a conversão a enxofre elementar.

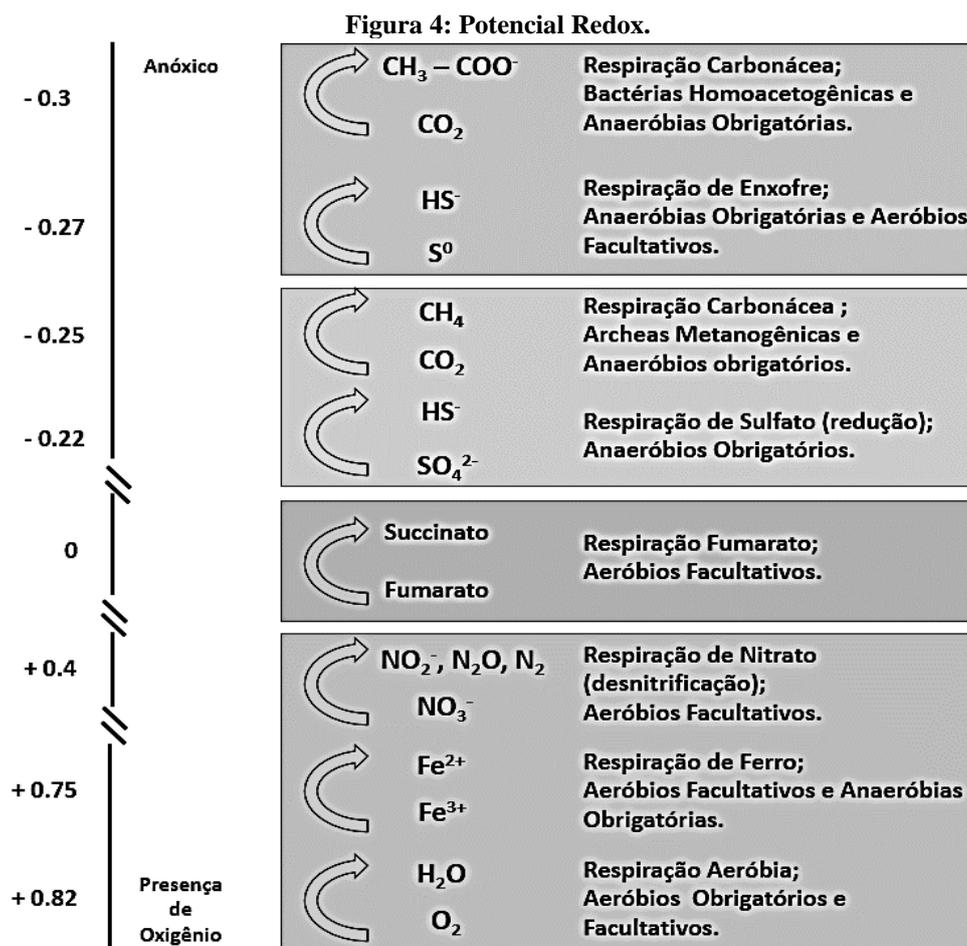
A energia liberada da oxidação utilizando o O₂ como acceptor final de eletrons é maior do que outros compostos. Essas diferenças de energia e os potenciais de redução de cada acceptor são apresentados na **Figura 4**. O O₂/H₂O é o mais eletropositivo, pois quando o oxigenio molecular é usado como acceptor de eletrons, mais energia é disponível. Os aceptores de eletrons mais perto do O₂ são Fe³⁺, NO₃⁻ e NO₂⁻. Mais longe na escala são S⁰, CO₂ e SO₄²⁻ (MADIGAN, 2000).

O decréscimo do nível de H₂S envolve principalmente a geração de um ambiente altamente oxidante em função da liberação de elétrons pela decomposição de íon nitrito em solução, resultando no aumento do seu potencial redox. Além da geração de um ambiente altamente oxidante, o nitrito presente no meio também pode reagir abioticamente, sequestrando o sulfeto dissolvido no sistema e produzindo enxofre elementar, como mostra a **Equação 9** (STURMAN, 2001) a seguir:



Abioticamente, o nitrito também é capaz de promover a dissolução da pirita (FeS₂), produzindo sulfato, como mostra a **Equação 10** (STURMAN, 2001) a seguir:





Fonte: Adaptado de Madigan (2000)

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Localização do sistema experimental

Os sistemas experimentais foram instalados e monitorados nas dependências físicas da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – EXTRABES, da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. Localizada em Campina Grande, situada no bairro do Catolé do município de Campina Grande – PB (Figura 5).

Figura 5: Localização da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários.



Fonte: Google Maps e Google Imagens

4.2 Esgoto Sanitário

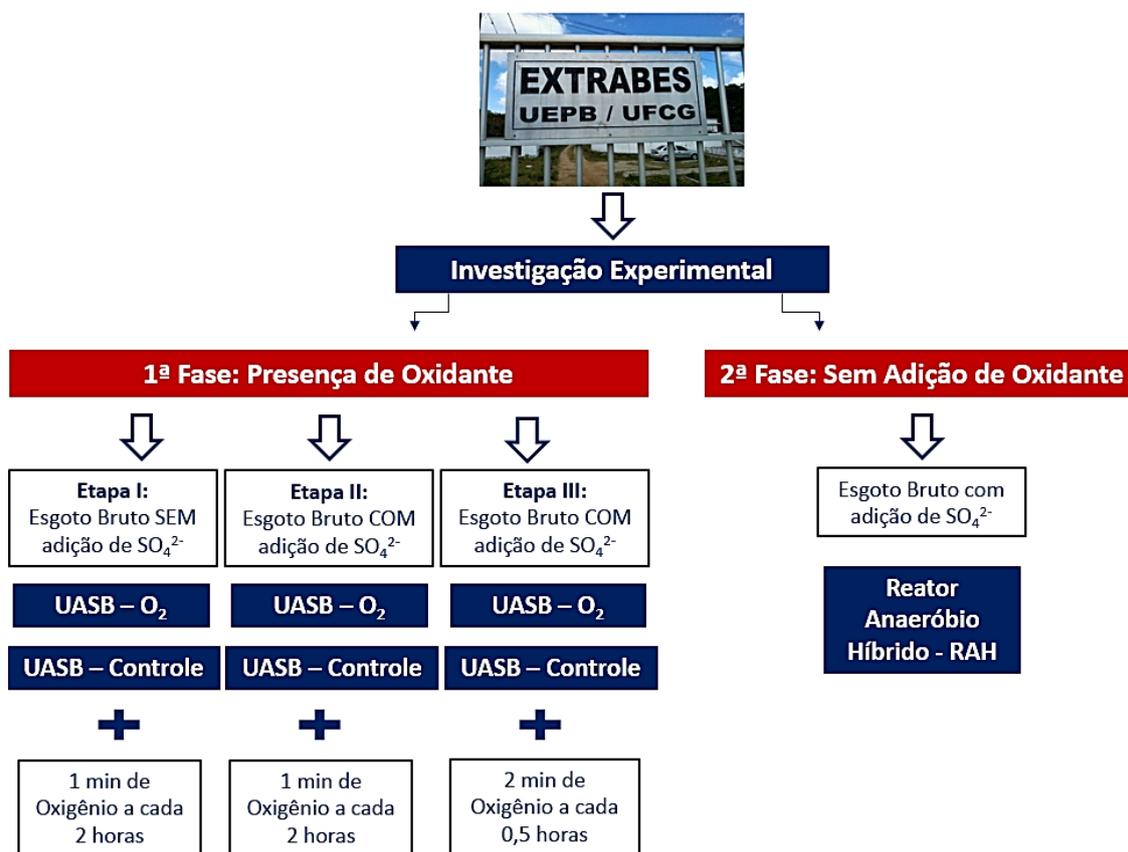
A água residuária utilizada era proveniente da rede coletora de esgotos da Companhia de Água e Esgoto da Paraíba – CAGEPA. A captação do esgoto era realizada através de uma bomba submersa instalada em um poço úmido oriundo do

interceptor leste. O esgoto era recalcado através de uma bomba centrífuga com vazão média de 80 L/min, através de tubos de PVC de 50 mm de diâmetro, para uma caixa de areia vertical e em seguida era conduzido a um tanque de equalização com capacidade volumétrica de 200 L.

4.3 Sistema experimental

Na **Figura 6** apresenta-se um fluxograma das fases e etapas realizadas durante a pesquisa com intuito de atender aos objetivos propostos nesta dissertação.

Figura 6: Fluxograma da Investigação Experimental

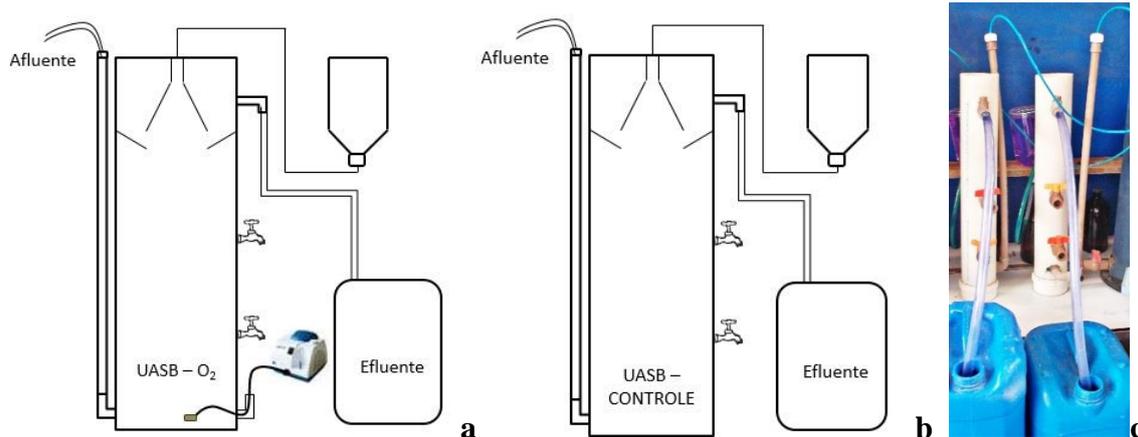


4.3.1 PRIMEIRA FASE: Presença de Oxidante

A investigação experimental consistiu na instalação e operação de dois Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (UASB) em escala experimental com características distintas entre si.

A primeira fase experimental foi iniciada em novembro de 2013 e teve duração de 6 meses. Durante a pesquisa, os reatores foram operados simultaneamente e sob condições ambientais idênticas. No primeiro reator (UASB – O₂) (**Figura 7a**) foi implantado uma baixa aeração com intuito de manter sulfato – SO₄²⁻ (forma de enxofre mais oxidada), ou enxofre elementar, para que não produza mau odor e uma série de problemas indesejáveis; o segundo reator (UASB – Controle) (**Figura 7b**) foi operado em condições normais de um UASB com o objetivo de ter um reator controle. A **Figura 7c** apresenta a imagem real dos reatores.

Figura 7: Esquema e Foto do UASB - O₂ e UASB - Controle



Os sistemas foram alimentados com esgoto sanitário proveniente do interceptor leste do sistema de esgotamento sanitário da cidade de Campina Grande – PB.

A biomassa utilizada como inóculo para os dois reatores era proveniente de um reator UASB (UpFlow Anaerobic Sludge Blanket). As concentrações do inóculo em termos de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SVT) foram, respectivamente, de 48 gST.L⁻¹ e 28 gSVT.L⁻¹.

As características e aspectos operacionais dos dois reatores UASB estão apresentadas na **Tabela 6**.

Tabela 6: Dados de dimensionamento e operação dos três reatores

| | |
|----------------------------------|------|
| Volume útil (L) | 4 |
| Altura total (m) | 0,64 |
| Altura útil (m) | 0,54 |
| Diâmetro (mm) | 100 |
| Material Construtivo | PVC |
| Tempo de detenção hidráulica (h) | 8 |
| Número de ciclos por dia | 3 |
| Vazão efluente (L/d) | 12 |

4.3.1.1 ETAPA I: Esgoto Bruto Sem adição de Sulfato

No *UASB – O₂* foi implantado uma baixa aeração, injetada por pulsos de ar com duração de um minuto a cada duas horas, com uma concentração aproximada de 0,1 a 0,2 mg O₂.L⁻¹, com o intuito de oxidar o sulfeto de hidrogênio produzido pelo reator *UASB a sulfato*.

O *UASB – Controle* tem características de um *UASB normal*, predominando todos os grupos de bactérias anaeróbias, ele serve como referência para o outro reator.

4.3.1.2 ETAPA II: Esgoto Bruto com Adição de Sulfato

Considerando-se que a concentração de sulfato detectada no esgoto bruto do interceptor ($\pm 10 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$) era reduzida a sulfeto no percurso até o tanque de equalização ($\pm 1,67 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$). Por esse motivo foi, incrementado ao esgoto bruto (no tanque de equalização) uma dosagem de $17 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$. Como fonte de sulfato, foi utilizado o sulfato de sódio (Na₂SO₄).

Os dois reatores foram operados de forma similar a Etapa I.

4.3.1.3 ETAPA III: Aumento na concentração de oxidante

Na Etapa III, foi modificado a concentração de oxigênio injetada no reator *UASB* – O_2 . Foi injetado pulsos de ar com duração de dois minutos a cada 0,5 horas, com uma concentração aproximada de 0,4 a 0,7 mg $O_2.L^{-1}$, com a finalidade de oxidar o sulfeto produzido pelo reator *UASB* a sulfato ou a enxofre elementar.

O reator *UASB* – Controle foi operado de acordo com as etapas anteriores.

4.3.2 SEGUNDA FASE: Sem Adição de Oxidante

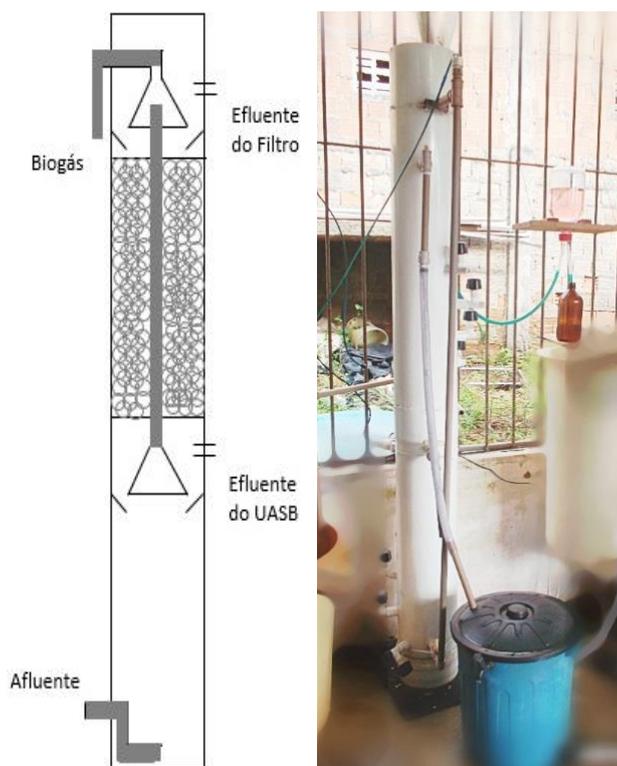
4.3.2.1 Reator Anaeróbio Híbrido - RAH

A segunda fase experimental também foi iniciada em novembro de 2013 e teve duração de 9 meses. O sistema experimental é constituído de um Reator Anaeróbio Híbrido – RAH (**Figura 8**), o mesmo possui na sua parte inferior um reator *UASB*, e na parte superior um Filtro Anaeróbio munido de meio suporte. O meio suporte utilizado foi esponjas de poliuretano, por já serem referências como meio suporte, ao qual se agrega grande quantidade de biofilme. Os parâmetros referentes ao RAH estão apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7: Parâmetros, dimensionamento e aspectos operacionais do RAH

| | |
|--|------------|
| Diâmetro | 200 mm |
| Material Construtivo | PVC |
| Altura | 2 m |
| Volume total | 62 L |
| Volume útil | 52 L |
| Volume do <i>UASB</i> | 27 L |
| Volume do Filtro | 25 L |
| Tempo de Detenção Hidráulica – <i>UASB</i> | 6 h |
| Tempo de Detenção Hidráulica – Filtro | 5 h 30 min |
| Vazão Efluente | 108 L/d |

Figura 8: Esquema e Foto do RAH



A alimentação do sistema experimental foi realizada por bomba dosadora responsável pela manutenção do fluxo contínuo, a mesma aconteceu de forma ascendente com a saída do efluente tratado na parte superior após o filtro. A biomassa utilizada como inóculo para o RAH foi a mesma utilizada para os dois reatores (48 gST.L^{-1} e 28 gSVT.L^{-1}).

4.4 Acompanhamento e Monitoramento dos Sistemas

4.4.1 Análises desempenhadas nos afluentes e efluentes dos reatores

Foram realizadas semanalmente análises dos parâmetros físicos e químicos listados na **Tabela 8**. Essas análises foram desempenhadas no afluente e no efluente dos reatores, possibilitando assim a verificação de eficiência de remoção dos mesmos.

Tabela 8: Parâmetros analisados no acompanhamento do desempenho dos reatores.

| Variáveis | Métodos Analíticos | Referência |
|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| DQO* | Titulométrico Refluxação Fechada | Seção 5220 C. / APHA et al. (2012) |
| Sulfato | Método Turbidimétrico | Seção 4500 E. / APHA et al. (2012) |
| Sulfeto | Método Iodométrico | Seção 4500 B / APHA et al. (2012) |
| Enxofre Elementar | EDS e MEV* | - |
| pH | Potenciométrico | Seção 4500 / APHA et al. (2012) |
| Alcalinidade | Kapp | Seção BUCHAUER (1998) |
| Sólidos Suspensos Totais | Gravimétrico | Seção 2540 D / APHA et al. (2012) |
| Sólidos Suspensos Voláteis | Gravimétrico | Seção 2540 E / APHA et al. (2012) |
| Sólidos Suspensos Fixos | Gravimétrico | Seção 2540 E / APHA et al. (2012) |

*DQO – Demanda Química de Oxigênio; EDS – Sistema de Energia Dispersiva; MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os parâmetros sulfato e sulfeto foram analisados duas vezes por semana, para obter um maior controle do desempenho de remoção de sulfeto nos reatores.

Foi realizado com frequência quinzenal os parâmetros apresentados na **Tabela 09**.

Tabela 9: Parâmetros a serem analisados quinzenalmente nos reatores

| Variáveis | Métodos Analíticos | Referência |
|--|----------------------------|---|
| *NTK | Semi-Micro Kjeldahl | Seção 4500-NTK / APHA et al. (2012) |
| Amônia (N-NH ₄ ⁺) | Semi-Micro Kjeldahl | Seção 4500-NH ₃ / APHA et al. (2012) |
| Nitrato | Salicilato de Sódio | RODIER (1975) |
| Nitrito | Colorimétrico Diazotização | Seção 4500-NO ₂ B / APHA et al. (2012) |
| Fósforo e Frações | Ácido Ascórbico | Seção 4500-P E / APHA et al. (2012) |

*NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl;

Os cátions e Ânions presente nas amostras também foram determinados por Cromatografia de Íons, em um equipamento Dionex – Thermo Scientific, modelo ICS – 1100. As amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm e em seguida em 0,22 µm, após a filtragem as amostras foram diluídas 5 vezes e posteriormente analisadas no ICS - 1100.

As condições de trabalho para cada um dos módulos cromatográficos são apresentadas a seguir. Ânions: Coluna cromatográfica Dionex Ion Pac AG23, pré-coluna Dionex Ion Pac AG23, com supressora ASRS 300 2mm. O eluente utilizado para a análise de ânions consistiu de uma solução de Carbonato e Bicarbonato de Sódio. Cátions: Coluna cromatográfica Dionex Ion Pac CS 12A, pré-coluna CS CG 12A, com supressora ASRS 300 2mm.

4.4.2 Monitoramento do Oxigênio no reator UASB – O₂

O monitoramento do oxigênio injetado no reator UASB – O₂, ocorreu da seguinte forma:

- A vazão de ar que alimentava o sistema por dia era quantificada através de um gasômetro conforme **Figura 9**;
- Para verificar a concentração de oxigênio dissolvido dentro do sistema, foram realizados testes respirométricos.

Figura 9: Equipamento para medir a quantidade de litros de ar



A vazão que alimentava o reator UASB – O₂ na Etapa I e II era de 20 ± 7 L⁻¹.d e na Etapa III de 29 ± 9 L⁻¹.d. O teste respirométrico foi utilizado para identificar a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) que continha na manta de lodo. Foi utilizado o respirômetro Beluga modelo S32c, desenvolvido no Departamento de Engenharia Elétrica da UFCG – Universidade Federal de Campina Grande.

4.4.3 Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME)

O teste de AME foi realizado ao final da fase experimental com intuito de verificar o comportamento da biomassa após a exposição ao oxigênio (UASB – O₂) durante todo o período de operação e comparar com o lodo que não sofreu oxigenação (UASB - Controle).

Diante de uma diversidade de metodologias propostas para a realização dos testes de AME, adotou-se a metodologia sugerida por Aquino *et al.* (2007) com algumas modificações para a realidade dos testes.

Para a realização do teste foi retirado todo o lodo do reator e homogeneizado para que posteriormente fosse retirada uma alíquota de lodo para o teste de AME, esse procedimento foi realizado para os dois reatores, e foram feitos em duplicatas para uma maior segurança dos resultados. Foram utilizados frascos de borossilicato de aproximadamente 500 mL (**Figura 10**), fechados por septos de borracha e lacres de alumínio, os quais foram previamente calibrados antes de sua utilização. A concentração de biomassa em cada frasco era em torno de 2,5 gSSV.L⁻¹. Como substrato foi utilizado o acetato, por ser fonte de DQO solúvel permitindo, dessa forma, avaliar o consórcio microbiano existente. Para que a comunidade microbiana tivesse um bom desenvolvimento foi acrescida aos frascos uma solução de micronutrientes e uma solução tampão para que o pH mantivesse constante e próximo de 7.

Figura 10: Teste de Atividade Metanogênica Específica



Antes das amostras serem incubadas, foi verificado o pH que permaneceu em uma faixa de 7,3 a 7,6. Os frascos foram incubados em um isopor devidamente lacrado (**Figura 11**) e mantidos sob condições controladas de temperatura (37°C).

Figura 11: Incubadora para teste de AME

4.5 Análise Estatística

Com os resultados obtidos dos afluentes e efluentes, foi realizada a estatística descritiva (**Apêndice A**), de forma a proporcionar medidas de tendência central e medidas de dispersão. Também foi realizado o Teste de Normalidade de Shapiro–Wilk com 5% de significância e posteriormente utilizada a análise de variância (ANOVA) e o Teste Tukey, com nível de significância de 5%, objetivando realizar a comparação dos efluentes dos reatores UASB para verificar se apresentaram ou não diferença significativa.

Foi utilizada a ferramenta “boxplot”, a fim de gerar gráficos que possibilitassem uma melhor visualização da série de dados dos reatores no período experimental. O boxplot é formado por uma caixa construída paralelamente ao eixo da escala dos dados, essa caixa vai desde o primeiro quartil até o terceiro quartil e nela traça-se uma linha na posição da mediana e um pequeno quadrado expressando o valor médio, e asteriscos apresentando os valores discrepantes (máximo e mínimo). Foram utilizados os programas Microsoft EXCEL (2007), software estatístico ORIGIN 6.1 e software estatístico STATISTICA (2012).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados da investigação experimental dividido em duas fases: Presença de oxidante (primeira fase) e sem adição de oxidante (segunda fase).

5.1 Primeira Fase: Presença de Oxidante

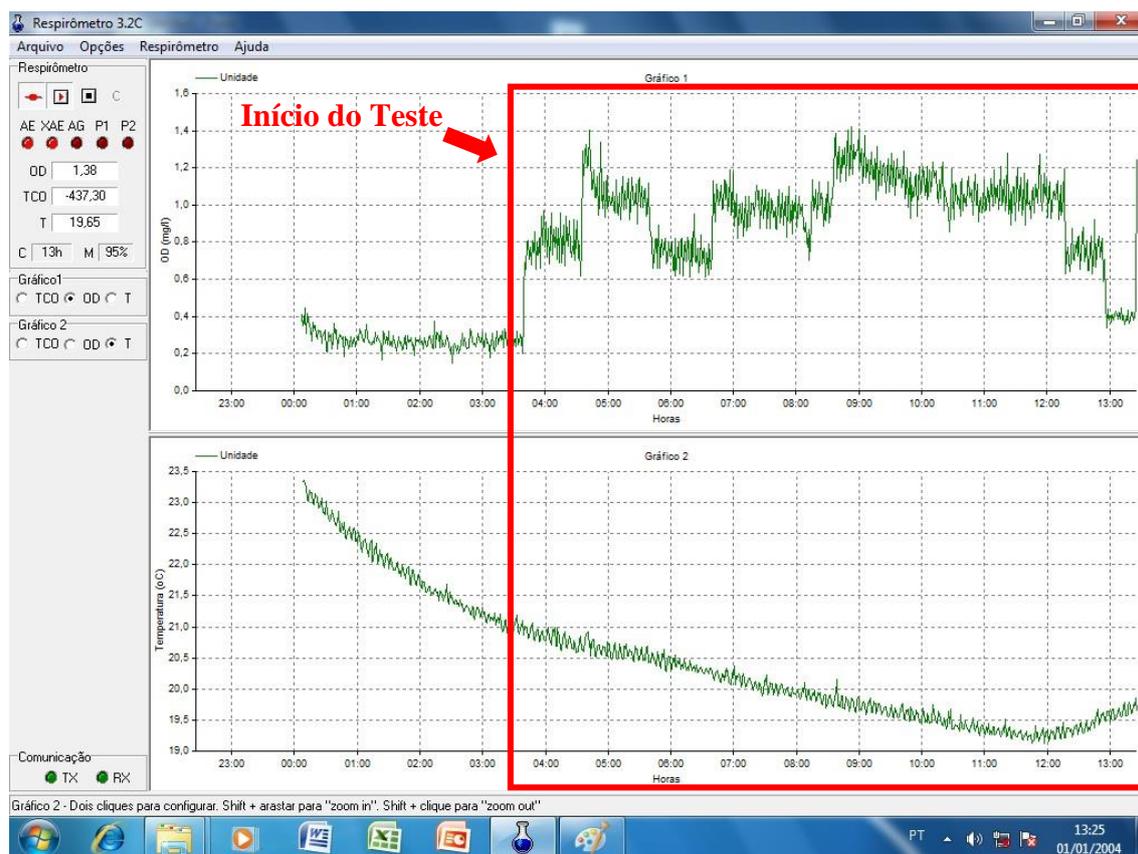
5.1.1 Monitoramento do Oxigênio

Existem vários fatores que podem afetar a transferência de oxigênio (K_{la}) para a fase líquida, como por exemplo: o sistema de aeração, os tipos de aeradores, a geometria do reator biológico, a temperatura, a pressão atmosférica, a absorção de oxigênio atmosférico, além das impurezas presentes na fase líquida (VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2012).

Segundo Bitton (2005) a temperatura é um fator de grande influência sobre o crescimento bacteriano, pois está associado à velocidade das reações metabólicas dos microrganismos. Essa influência se deve ao fato de tais reações serem catalisadas por enzimas específicas, cuja produção aumenta ou diminui de acordo com a temperatura. A taxa de qualquer reação química aumenta com a elevação da temperatura, desde que esta elevação da temperatura não produza alterações nos reagentes ou no catalizador. As reações biológicas também apresentam a mesma tendência de acréscimo à medida que a temperatura aumenta (VON SPERLING, 2002).

Na **Figura 12** estão apresentadas duas situações, um respirograma gerado pelo software, no qual está expressa a concentração de oxigênio ($\pm 1,0 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) ao longo do dia, com uma variação de 0,6 a 1,4 $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, enquanto na parte inferior está apresentada a variação de temperatura (19 a 21°) em um teste realizado na Etapa III.

Figura 12: Respirograma com a concentração de OD e a variação de temperatura - Etapa III



Segundo Oliveira (2008) a aeração contínua por mais de 9 horas a uma concentração de 1 a 3 mg O₂.L⁻¹, reduz significativamente a atividade metanogênica de lodos anaeróbios, porém períodos mais curtos de aeração tem apenas um efeito menor e transitório. Com isso nota-se que o oxigênio injetado não afetou a atividade metanogênica, pois o oxigênio foi injetado por pulsos de ar com duração de 2 min a cada 0,5 h, e a concentração média de oxigênio dissolvido permaneceu em torno de 1 mg.L⁻¹, conforme **Figura 12**.

5.1.2 Remoção das formas de Sulfetos

A concentração dos íons SO₄²⁻ e S²⁻ foi monitorada tanto no esgoto bruto oriundo do interceptor quanto no esgoto bruto do tanque de equalização (como descrito no item 4.2), além dos efluentes dos reatores UASBs. Os resultados obtidos podem ser observados nas **Figuras 13 e 14**, para este tipo de apresentação gráfica, é correto afirmar que quanto maior o comprimento do *box* interior maior será a heterogeneidade

da amostra, por tanto, maior o desvio-padrão. Para melhor visualização dos dados os afluentes e efluentes foram legendados da seguinte forma: EB – Afluente do esgoto bruto armazenado no tanque de equalização, UASB-O₂ – Efluente do UASB com adição de oxigênio, UASB – Efluente do UASB controle, INTERC – Afluente do interceptor leste.

Figura 13: Monitoramento do sulfato ($S-SO_4^{2-}$) nas Etapas I, II e III

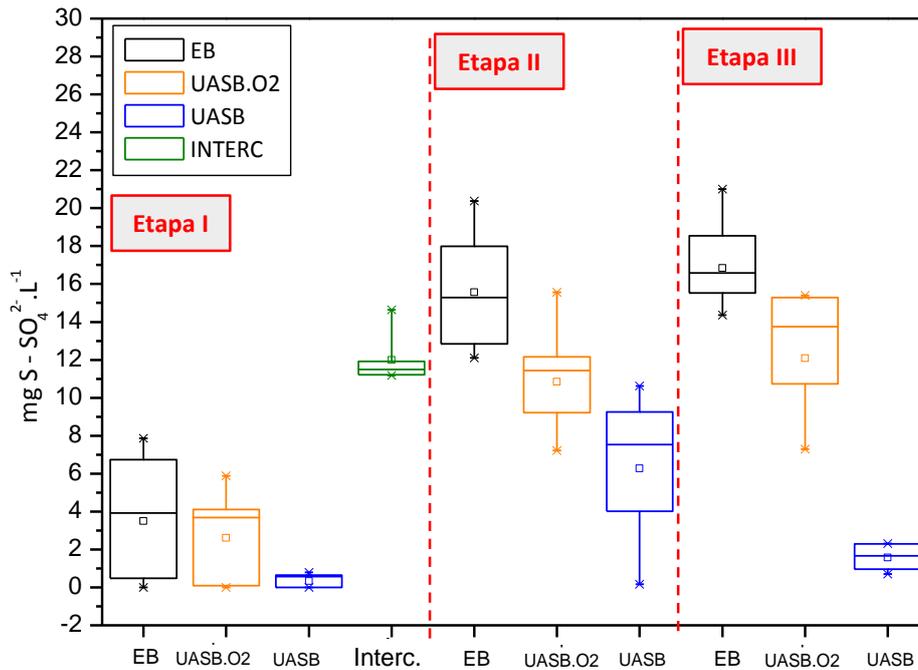
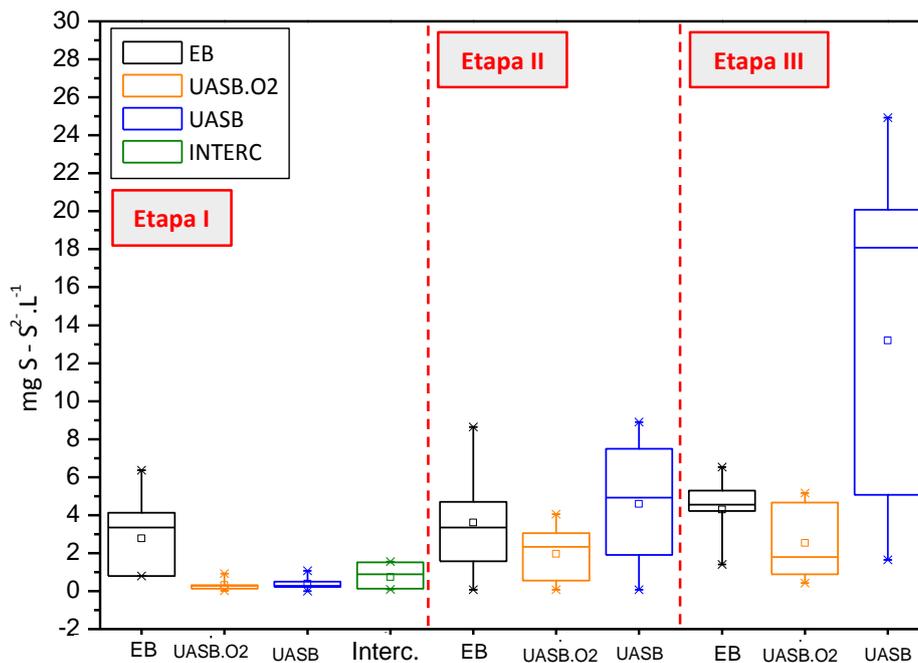


Figura 14: Monitoramento do sulfeto ($S-S^{2-}$) nas Etapas I, II e III



Nas **Figuras 13 e 14**, observa-se que na Etapa I a concentração média de sulfato e sulfeto no esgoto do interceptor era de $12,00 \pm 1,20$ mg S-SO₄²⁻.L⁻¹ e $1,10 \pm 0,76$ mg S-S²⁻.L⁻¹ e no Esgoto Bruto (no tanque de equalização) a concentração era de $2,41 \pm 2,79$ mg S-SO₄²⁻.L⁻¹ e $3,05 \pm 1,93$ mg S-S²⁻.L⁻¹. Supõe-se que o sulfato detectado no esgoto do interceptor provavelmente foi convertido a sulfeto pelas BRS na própria tubulação durante o percurso até o tanque de equalização e na caixa de areia vertical, sendo perdido em torno de 70% do sulfato contido na água residuária. Por esse motivo na Etapa II foi incrementado ao esgoto bruto (no tanque de equalização) uma dosagem de 17 mg S-SO₄²⁻.L⁻¹. Como fonte de sulfato, foi utilizado o sulfato de sódio (Na₂SO₄).

Na Etapa II, fazendo-se relação das **Figuras 13 e 14** (sulfato e sulfeto), é possível identificar que o reator UASB – O₂, (com adição de oxigênio durante 1 min a cada 2 h) manteve a forma mais oxidada do enxofre ($10,84 \pm 2,23$ mg S-SO₄²⁻.L⁻¹), não permitindo assim a formação de sulfeto e conseqüentemente minimizando o mau cheiro e diversos problemas relacionados com a formação de sulfeto em reatores anaeróbios. Analisando-se os resultados do reator UASB – Controle, identifica-se que o efluente continha uma concentração de sulfeto de $4,60 \pm 2,87$ mg S-S²⁻.L⁻¹ e $6,27 \pm 3,47$ mg S-SO₄²⁻.L⁻¹, porém os resultados são parecidos com os do UASB – O₂.

Na Etapa III o oxigênio foi injetado durante 2 min a cada 0,5 h, observando-se os resultados desta Etapa, perceber-se que a concentração de sulfato e sulfeto para o reator UASB – O₂ foi de $12,09 \pm 3,22$ mg S-SO₄²⁻.L⁻¹ e $2,54 \pm 1,92$ mg S-S²⁻.L⁻¹ e para o reator UASB – Controle, $1,57 \pm 0,68$ mg S-SO₄²⁻.L⁻¹ e $13,20 \pm 8,65$ mg S-S²⁻.L⁻¹, sendo possível afirmar que de fato a sulfetogênese ocorreu de forma efetiva no reator Controle, isso porque, em condições anaeróbias as BRS reduzem compostos orgânicos simples como sulfato, e geram sulfeto e alcalinidade (JONG E PARRY, 2003). E no reator com adição de O₂ o sulfeto produzido foi rapidamente oxidado a sulfato inibindo assim o mau odor característico exalado durante o processo anaeróbio.

Para melhor visualização desses dados, foi realizado um balanço de massa (**Tabela 10**) em termos das concentrações médias de enxofre, com estados de oxidação +6 e -2, afluentes e efluentes aos reatores UASB, no qual as concentrações das espécies sulfato e sulfeto dissolvidos foram determinados a partir das contribuições de cada composto presente na fase líquida.

Tabela 10: Balanço de Massa do Enxofre durante as 3 etapas de monitoramento dos sistemas

| | Sulfeto (mg S-S ²⁻ .L ⁻¹) | Sulfato (mg S-SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹) | Enxofre (mg S-S.L ⁻¹) |
|-----------------------------|---|---|--------------------------------------|
| Etapa I | | | |
| Esgoto Bruto | 3,05 | 2,41 | 5,46 |
| UASB – O₂ | 0,34 | 1,64 | 1,98 |
| UASB – Controle | 0,41 | 0,20 | 0,61 |
| Etapa II | | | |
| Esgoto Bruto | 3,61 | 15,56 | 19,17 |
| UASB – O₂ | 1,95 | 10,84 | 12,79 |
| UASB – Controle | 4,60 | 6,27 | 10,87 |
| Etapa III | | | |
| Esgoto Bruto | 4,30 | 16,85 | 21,15 |
| UASB – O₂ | 2,54 | 12,09 | 14,63 |
| UASB – Controle | 13,20 | 1,57 | 14,77 |

Na Etapa I os valores das concentrações das espécies de enxofre foram muito baixos. Dessa forma, também foi baixa o fator de recuperação no balanço. Na Etapa II, 67% do enxofre foi recuperado para o UASB – O₂, e 57% para o UASB – Controle. Na Etapa III a recuperação do enxofre foi de 69% para o UASB – O₂, e 70% para o UASB – Controle, e conseqüentemente a perda foi de 31 e 30% para os reatores respectivamente. Speece (1996) cita que é muito difícil “fechar” o balanço de massa para o enxofre no processo anaeróbico, principalmente devido ao problema do desaparecimento de sulfeto, que pode ser causado pela síntese microbiana de enxofre e precipitação interna do sulfeto produzido.

O Potencial Hidrogeniônico (pH) e a alcalinidade total foi monitorada tanto no afluente como nos efluentes do reatores, nas 3 Etapas realizadas (**Figura 15 e 16**).

Figura 15: Valores do Potencial Hidrogeniônico das três fases experimentais

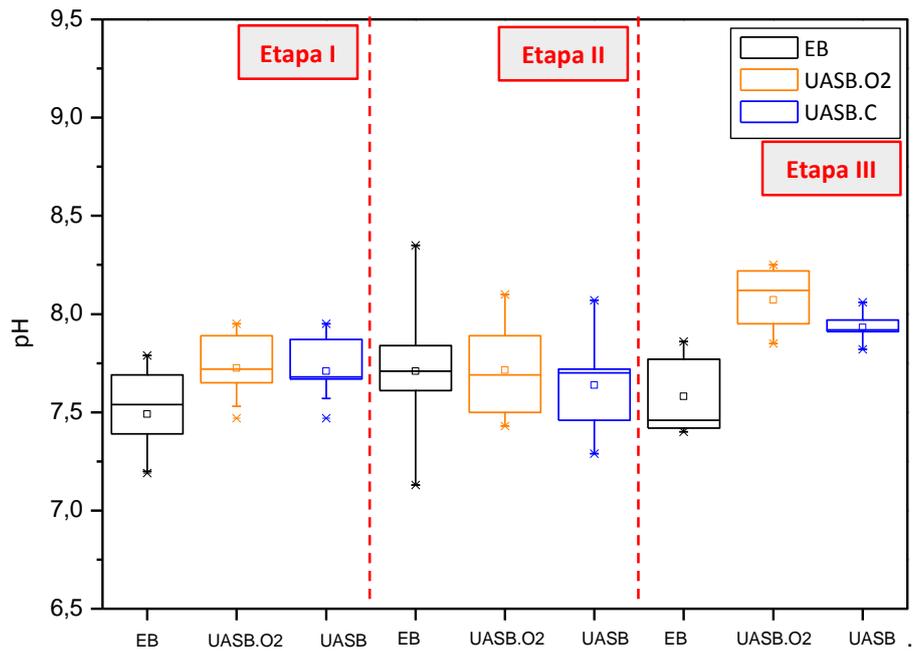
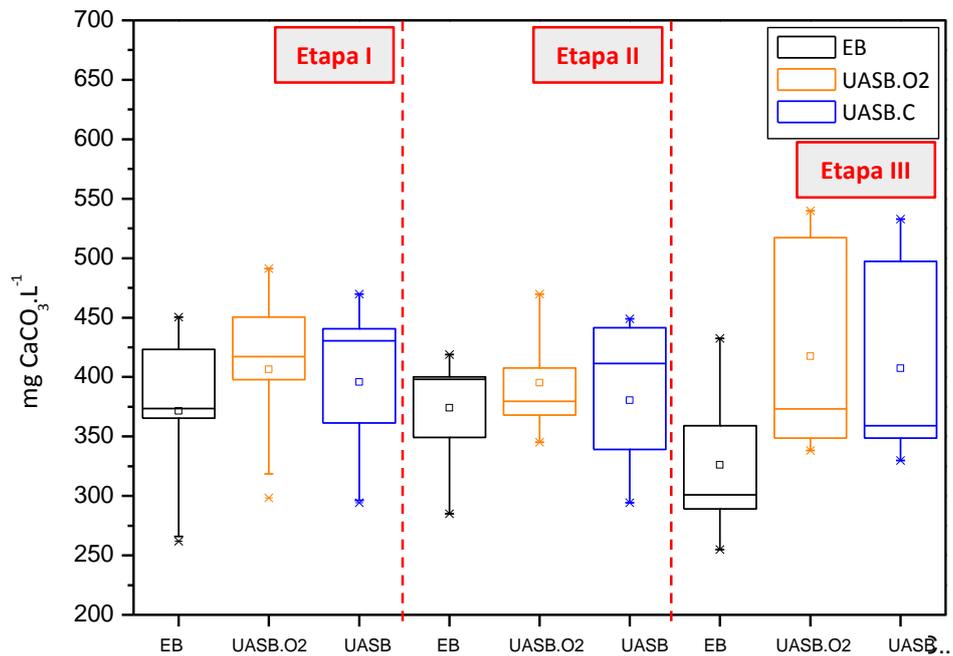


Figura 16: Alcalinidade Total ($\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) das três fases experimentais



O controle do pH é fundamental quando se objetiva a remoção de sulfetos, pois o pH em torno de 7,0, 50% da concentração de íons está na parte dissociada (HS^-) e 50% está na forma não dissociada (H_2S), menos tóxica e mais tóxica respectivamente (CHERNICHAO, 2007), isso pode ser observado na **Figura 2**.

A média das análises diárias de pH (**Figura 15**) tanto para o esgoto bruto quanto para os efluentes dos reatores na Etapa I e II os valores aproximam-se de 7,5 com um desvio padrão menor que 0,30 sendo um valor muito considerável para uma medida de dispersão. Na Etapa III os valores tiveram um leve acréscimo e se aproximaram de 8. Os valores desejados são de 7,0 a 7,5, pois com valores abaixo de 6,5 e acima de 8,5 já são inibitórios às arqueas metanogênicas (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

Os valores de alcalinidade mantiveram-se sempre elevados tanto para o esgoto bruto quanto para os efluentes em todas as Etapas, com uma média em torno de 400 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, sendo assim explicada a mínima variação do pH, pois a alcalinidade ajuda a tamponar o pH fazendo com que o mesmo não tenha muitas variações.

5.1.2.2 Comparação das médias do efluente dos reatores para os parâmetros sulfato, sulfeto, pH e alcalinidade

Foi utilizado o método Shapiro-Wilk para verificar se os dados seguem uma distribuição normal (**Apêndice B**). Em seguida foi realizado a Análise de Variância (ANOVA) (**Apêndice C**) e por fim o teste Tukey (**Tabela 11**) para analisar estatisticamente se os dados possuem diferenças significativas.

Tabela 11: Comparação das concentrações de Sulfato, Sulfeto, pH e alcalinidade

| | Sulfeto (mg S-S ²⁻ .L ⁻¹) | Sulfato (mg S-SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹) |
|-----------------------|---|---|-------|--|
| Etapa I | | | | |
| UASB – O ₂ | 0,34a | 1,64a | 7,73a | 406a |
| UASB – Controle | 0,41a | 0,20a | 7,71a | 396a |
| Etapa II | | | | |
| UASB – O ₂ | 1,95a | 10,84a | 7,72a | 395a |
| UASB – Controle | 4,60b | 6,27b | 7,64a | 381a |
| Etapa III | | | | |
| UASB – O ₂ | 2,54a | 12,09a | 8,07a | 417a |
| UASB – Controle | 13,20b | 1,57b | 8,93a | 407a |

*Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5 % de significância.

Na Etapa I não houve diferença significativa para os reatores nos parâmetros sulfeto, sulfato, pH e alcalinidade à um nível de 5% de probabilidade, ou seja, o oxigênio adicionado não influenciou nenhum dos parâmetros.

Na Etapa II e III o sulfeto e o sulfato foram influenciados pelo oxigênio, pois o UASB – O₂ apresentou valores de sulfeto mais baixos e de sulfato mais elevados do que o UASB – Controle. Em termos de pH e Alcalinidade não houve diferença estatística a um nível de 5% de significância, mostrando-nos que os valores foram bastantes próximos em todas as fases e que praticamente não houveram variações.

5.1.3 Remoção de Material Carbonáceo

Os valores das concentrações de DQO bruta e DQO filtrada, afluyente e efluente aos reatores UASB são apresentadas nas **Figuras 17 e 18**.

Figura 17: Demanda Química de Oxigênio (Bruta)

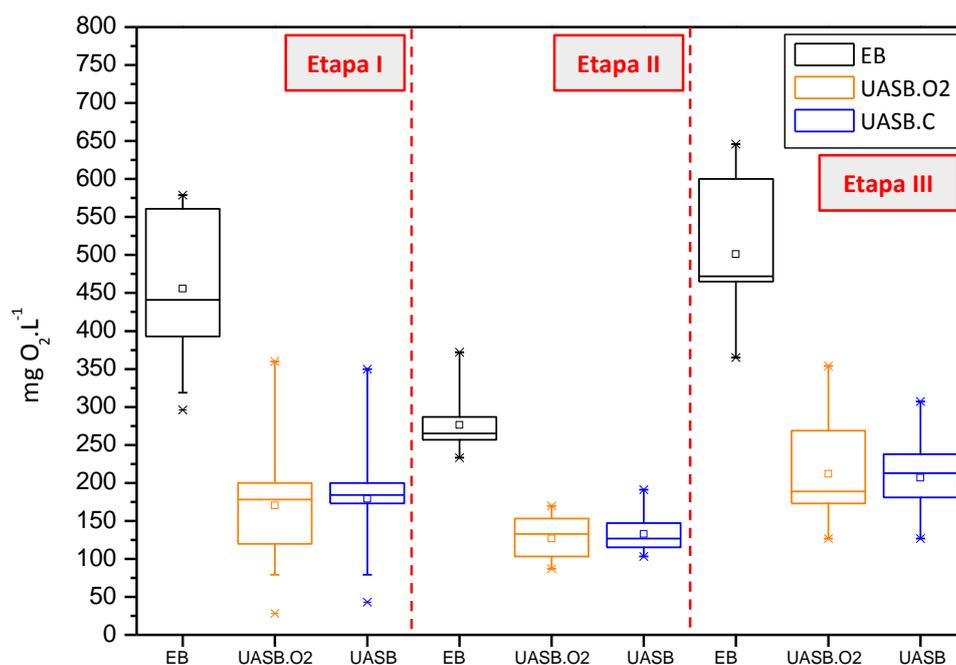
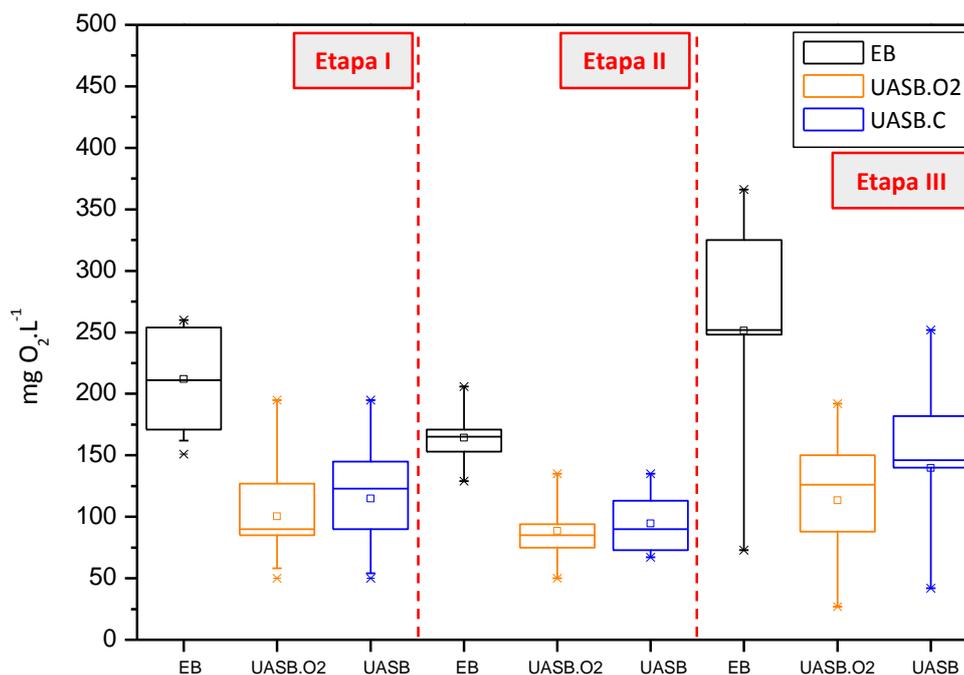


Figura 18: Demanda Química de Oxigênio (Filtrada)



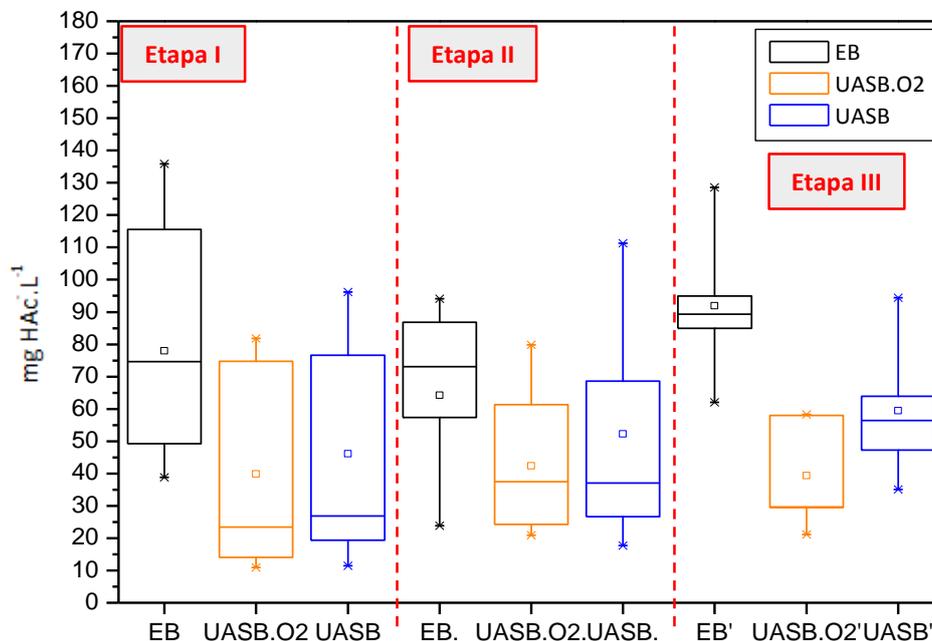
Na Etapa I as concentrações médias de DQO_{bruta} e $DQO_{filtrada}$ no afluente foram de 456 ± 97 mg $O_2.L^{-1}$ e 212 ± 41 mg $O_2.L^{-1}$ respectivamente, Metcalf & Eddy (2003) avaliam esse esgoto afluente como um esgoto médio. As concentrações no efluente do UASB – O_2 foram de 170 ± 92 mg $O_2.L^{-1}$ e 100 ± 39 mg $O_2.L^{-1}$, no UASB – Controle de 179 ± 82 mg $O_2.L^{-1}$ e 115 ± 45 mg $O_2.L^{-1}$. Efetivando uma remoção de 63% e 53% para o UASB – O_2 e 61% e 46% para o UASB – Controle em termos de DQO_{bruta} e $DQO_{filtrada}$, respectivamente.

Com a adição de sulfato na Etapa II foi notório uma queda súbita da DQO afluente. Concretizando uma remoção de 54% e 46% para o UASB – O_2 e 52% e 42% para o UASB – Controle em termos de DQO_{bruta} e $DQO_{filtrada}$, respectivamente. O esgoto na segunda etapa apresenta características de um esgoto fraco.

Na Etapa III a DQO_{bruta} e $DQO_{filtrada}$ afluente foi de 501 ± 88 mg $O_2.L^{-1}$ e 251 ± 88 mg $O_2.L^{-1}$. Permitindo aos reatores uma eficiência de DQO_{bruta} e $DQO_{filtrada}$ de 58 e 55% para o UASB – O_2 e 59 e 44% para o UASB – Controle. Segundo Metcalf & Eddy (2003), estequiometricamente 1,0 g de DQO é necessário para a redução de 1,5 g de sulfato e, assim, tanto DQO e SO_4^{2-} são removidos no processo.

Apresenta-se na **Figura 19** os valores de Ácidos Graxos Voláteis – AGV tanto para o esgoto bruto quanto para os efluentes dos reatores UASB, nas Etapas estudadas.

Figura 19: Ácidos Graxos Voláteis nas três fases experimentais



Segundo Aquino e Chernicharo (2005) a acumulação de AGVs, pode acontecer em sistemas de tratamento biológico em escala plena como resultado da não observância das condições ideais de crescimento ou da não observância de limitações cinéticas e termodinâmicas.

Observando-se a **Figura 19** identifica-se que o esgoto bruto apresenta uma concentração média de 80 mg HAC.L⁻¹ e o efluente do reator submetido a oxigenação é bem próximo ao reator controle (sem oxigênio). Apenas na 3ª etapa os efluentes apresentaram diferença significativa, o efluente do UASB – O₂ obteve uma média de 40 mg HAC.L⁻¹ e o UASB – controle, 60 mg HAC.L⁻¹. É importante salientar que a presença de AGVs no efluente final não representa uma deficiência da tecnologia anaeróbia, mas sim, uma condição de instabilidade aos sistemas. Pode refletir como um sintoma de que uma ou mais etapas do consórcio anaeróbio está sendo prejudicada (AQUINO & CHERNICHARO, 2005).

A remoção de sólidos totais e sólidos totais voláteis podem ser observadas nas **Figuras 20 e 21**, respectivamente.

Figura 20: Sólidos Totais nas três fases experimentais

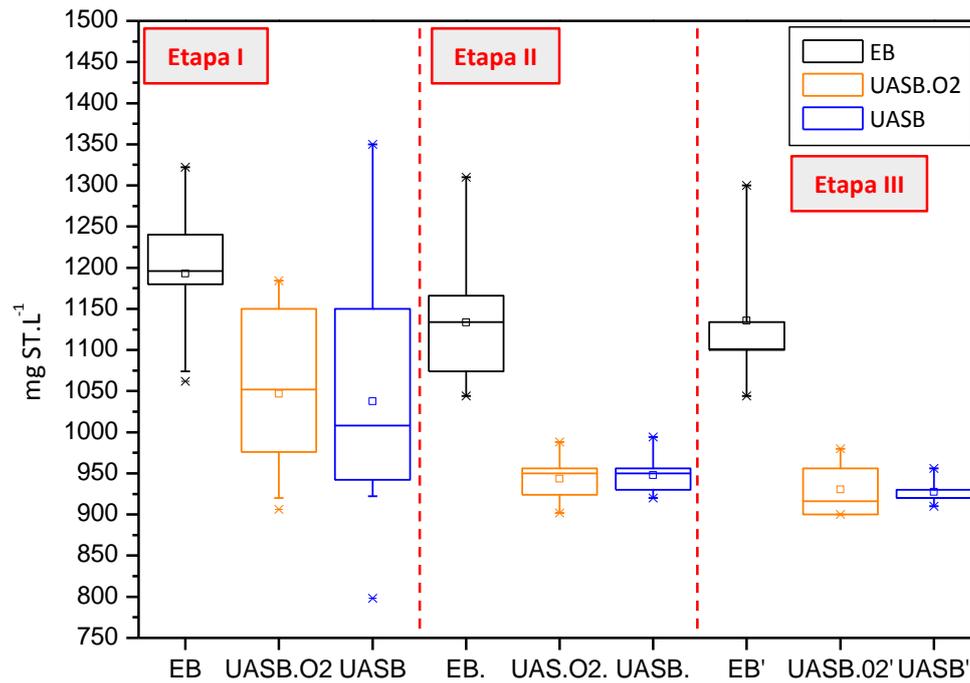
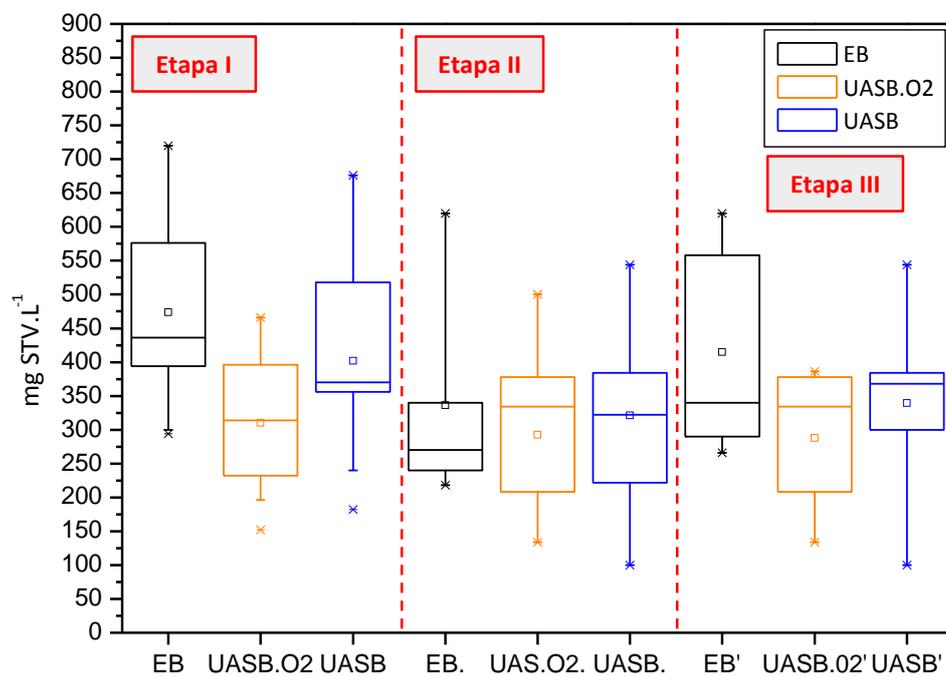


Figura 21: Sólidos Totais Voláteis nas três fases experimentais



Na Etapa I o reator UASB – O₂ alcançou uma remoção de 12% e 34% de ST e STV respectivamente, e o reator UASB – Controle obteve 13% e 15% concomitantemente. Na Etapa II a remoção de ST e STV para os dois reatores foram de

17% e 13% no UASB – O₂ e 16% e 4% no UASB – Controle. Na Etapa III a remoção foi um pouco melhor, compreendendo uma remoção de sólidos totais de 18% para os dois reatores e 31% e 18% de sólidos totais voláteis para o UASB – O₂ e UASB – Controle, respectivamente.

As figuras a seguir (22 e 23) apresentam os sólidos suspensos e suspensos voláteis para todos afluentes e efluentes compreendendo todas as fases da pesquisa.

Figura 22: Sólidos Suspensos nas três fases experimentais

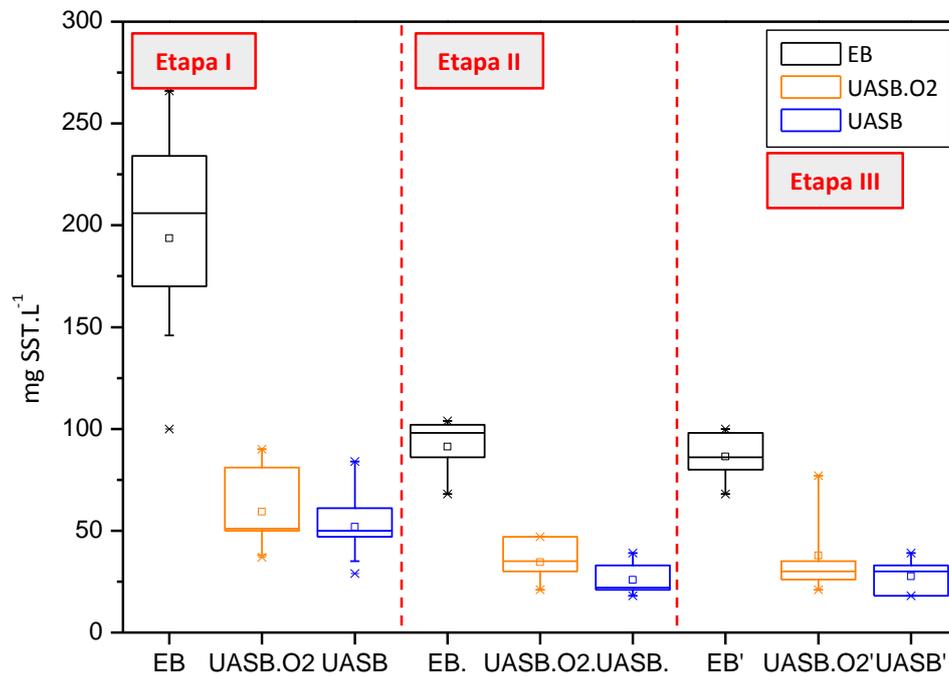
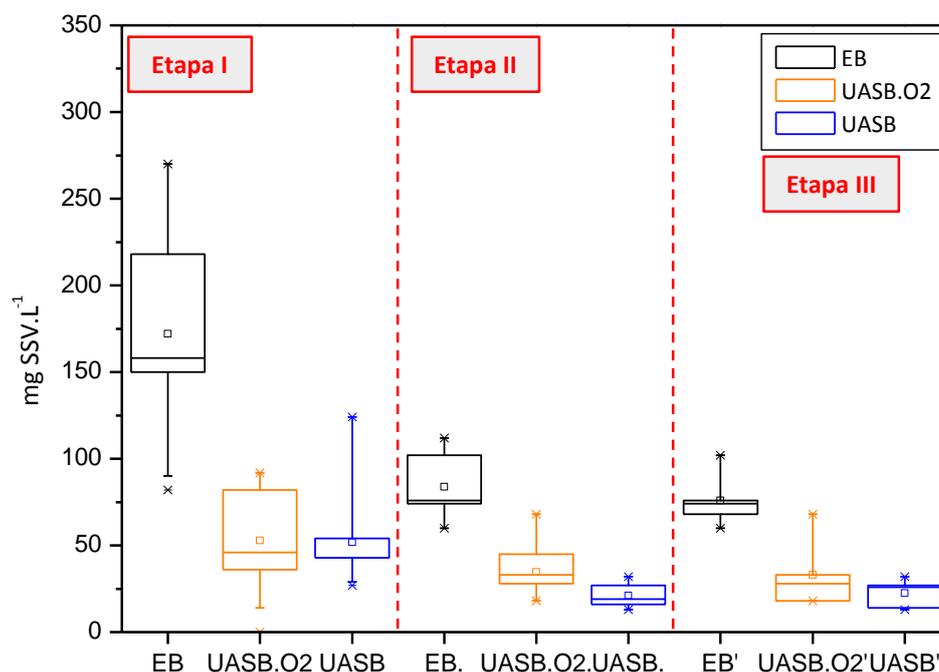


Figura 23: Sólidos Susensos Voláteis nas três fases experimentais



Em relação a fração de sólidos suspensos, na Etapa I o reator UASB – O₂ removeu 68% de SST e 69% de SSV, e o UASB – Controle 72 e 70%. Na Etapa II a remoção foi de 64% e 59% de SST e SSV respectivamente, para o UASB – O₂, e o UASB – Controle obteve 76% e 75% de ST e STV concomitantemente. A remoção de SST e SSV na Etapa III, foram de 56% e 57% para o UASB – O₂, e 68% e 71% para o UASB – Controle.

5.1.4 Atividade Metanogênica Específica

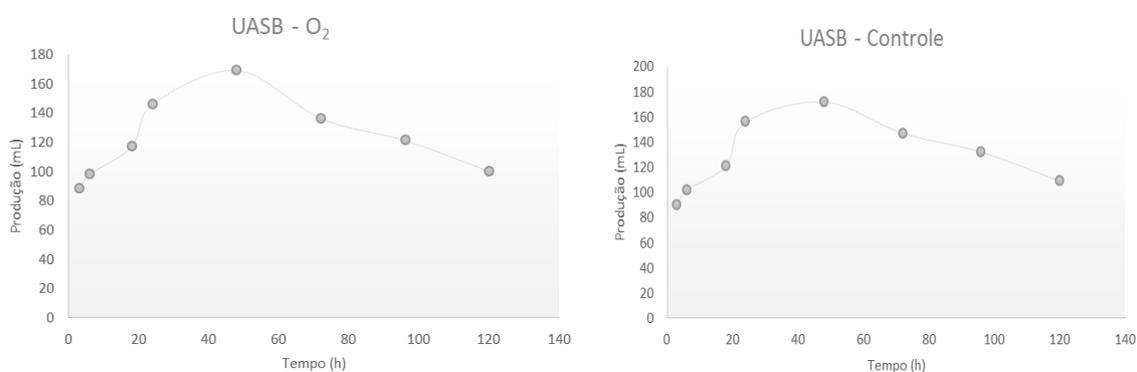
Ao final da fase experimental, foi realizado um teste de Atividade Metanogênica Específica – AME, com o objetivo de verificar o efeito da exposição do lodo ao oxigênio fornecido no reator UASB – O₂, comparando com o UASB – Controle.

Para calcular a AME foi plotado um gráfico (**Figura 24**) com as medições realizadas no teste e calculadas indicaram a inclinação da reta para que o mesmo fosse multiplicado por 2,57 (fator de conversão de CH₄ para DQO) e por 24 (para transformar em dia) e em seguida dividido por 2500 mg de SSV, como mostra a equação a seguir:

$$\text{AME} = \text{dv/dt} * 2,57 \text{ gDQO/gCH}_4 * 24 / (2500) \text{ gSSV.d}^{-1} \quad (11)$$

O resultado de AME obtido no UASB – O₂, o qual passou pela exposição ao oxigênio durante toda fase experimental, foi de 0,087 g DQO_{CH₄}/g SSV.d, valor bem próximo do valor obtido para UASB – Controle 0,088 g DQO_{CH₄}/g SSV.d, demonstrando, portanto, que a biomassa praticamente não foi afetada com a introdução intermitente de oxigênio.

Figura 24: Produção de Metano no Teste AME



A

B

O valor encontrado para o lodo do UASB – Controle, foi inferior aos serem comparados com os testes realizados por Souto *et al.* (2010), que obtiveram 0,11 g DQO_{CH₄}/g SSV.d, e por Chamy e Ramos (2011), que obtiveram AME de dois lodos distintos, com valores de 0,14 e 0,17 g DQO_{CH₄}/g SSV.d, respectivamente.

Ao se comparar os valores do teste AME do UASB – O₂, alguns autores encontraram valores reduzidos para lodos anaeróbios expostos ao oxigênio. Jenicek *et al.* (2010), com seus testes concluiu que a biomassa dos reatores submetidos a presença de oxigênio mostraram uma AME ligeiramente menor do que dos reatores operados em condições totalmente anaeróbias, apresentando valores de 18 mL CH₄/g SSV.d e 21 mL CH₄/g SSV.d, respectivamente.

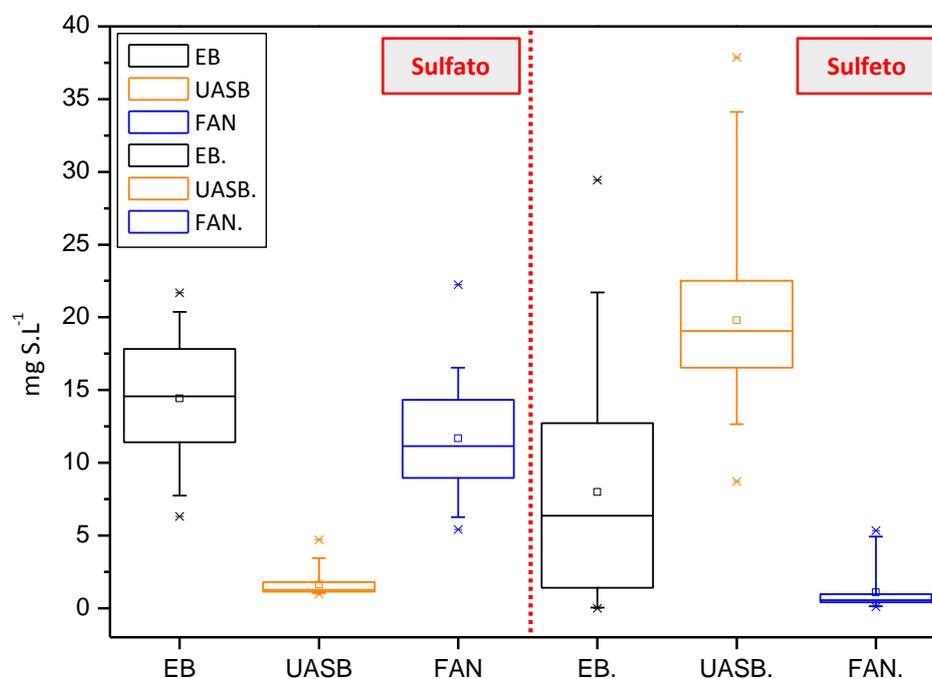
Devido a adição de oxigênio em reatores anaeróbios ainda ser uma assunto relativamente novo no âmbito da pesquisa, existem poucos trabalhos que avaliam a atividade metanogênica dessa biomassa anaeróbia exposta à pequenas concentrações de oxigênio, esse fato impossibilitou uma discussão mais ampla sobre o tema.

5.2 Segunda Fase: Sem Adição de Oxidante

5.2.1 Remoção das formas de Sulfetos

Na **Figura 25** encontra-se o resumo dos valores dos parâmetros sulfato e sulfeto monitorados durante o período experimental do Reator Anaeróbio Híbrido, tanto na parte inferior (UASB), quanto na parte superior (Filtro Anaeróbio).

Figura 25: Sulfato e Sulfeto - RAH



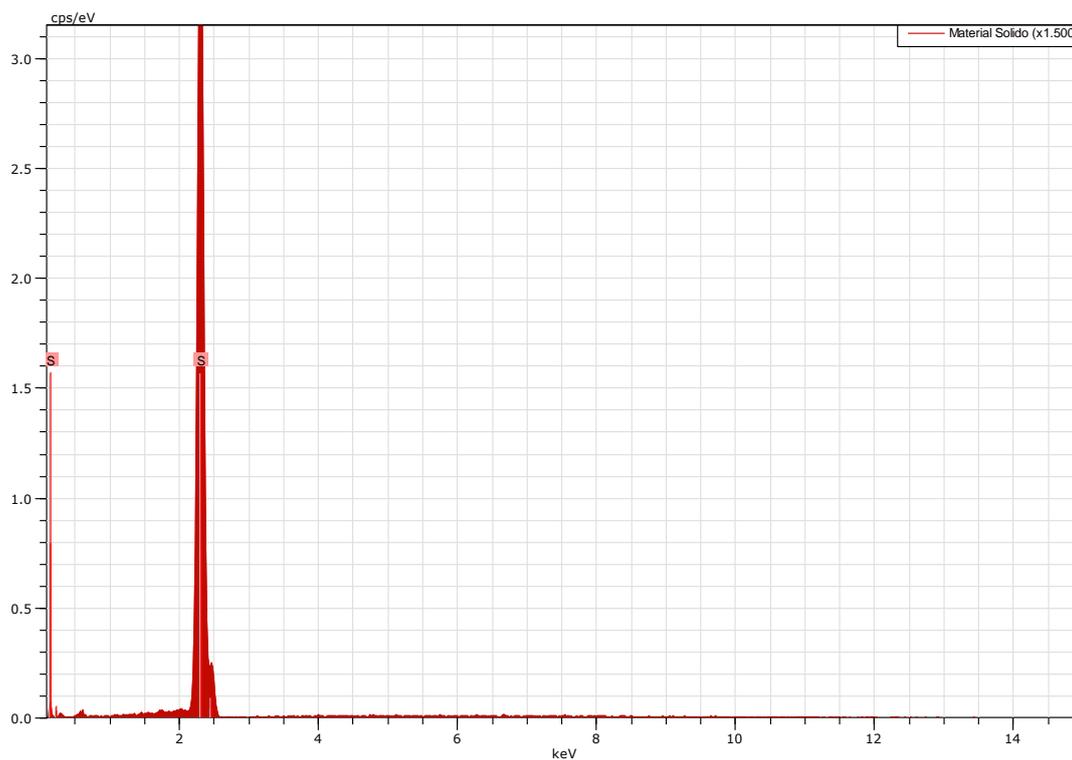
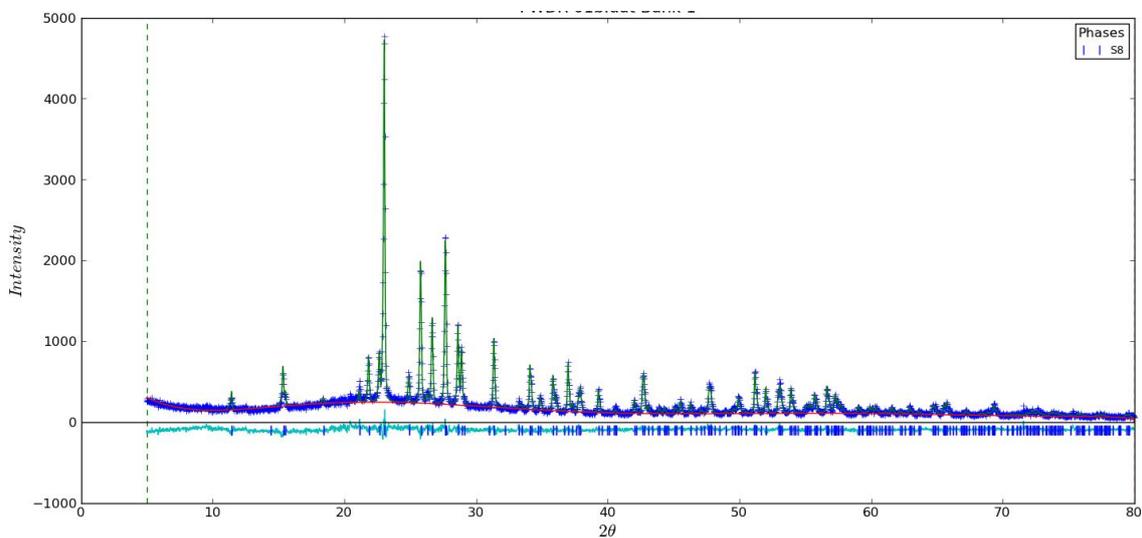
Observando-se a **Figura 25** é possível identificar que a concentração média de sulfato e sulfeto no afluente é de $14,43 \pm 4,15 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ e $7,99 \pm 7,96 \text{ mg S-S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. METCALF & EDDY (2003) relatam que esgotos tipicamente domésticos contêm sulfato em concentrações que variam entre 7 e $17 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$. A concentração de sulfeto no afluente teve um aumento súbito devido o tanque de equalização ter ficado sem nenhum tipo de agitação por um período de aproximadamente 12 dias, fazendo com que a sulfetogênese ocorresse antes mesmos de entrar no reator UASB.

A concentração de sulfeto no reator UASB sempre esteve elevada, indicando que ocorreu de forma efetiva o processo denominado sulfetogênese, no qual as Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) reduzem o sulfato presente na água residuária a sulfetos (60%), que ao se combinar com H^+ forma sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás extremamente tóxico, corrosivo e de odor desagradável (SUBTIL, 2012). Nota-se que há uma diminuição da concentração de sulfeto no efluente do filtro. Isso provavelmente ocorre devido dissorção do H_2S , além da conversão de sulfeto causada por microrganismos oxidantes de sulfeto na superfície do reator, como relatado por Souza *et al.* (2006), considerando-se que o reator possui sua extremidade aberta, e isso pode ter contribuído para oxidação a sulfato e parte a enxofre elementar. Efetivando uma remoção de sulfeto de 95%.

O sulfeto produzido no interior do reator pode estar presente em diferentes formas dependendo do pH do meio, tais como H_2S , HS^- e S^{2-} . Assim, o H_2S medido, o que corresponde a várias formas de sulfeto na fase líquida, não pode explicar o sulfeto total produzido. Com base nestas observações, deve ser enfatizado que o sulfato e sulfeto dissolvido no reator pode seguir diferentes vias e pode ser perdido ou não detectado (SUBTIL, 2012).

Entretanto, a discrepante observação experimental reside no fato de que o sulfato e o sulfeto dissolvido no reator UASB podem seguir diferentes rotas culminando no seu “desaparecimento”. No caso do sulfato, este pode ser reduzido a sulfeto de forma assimilativa, tornando-se parte da biomassa (enxofre orgânico), ou desassimilativa, sendo excretado para o meio. Desta forma, o sulfeto excretado pode ser precipitado com metais e acumular no lodo (JONG *et al.*, 2003), utilizado como fonte de energia (VARESCHE *et al.*, 1997) ou escapar para fase gasosa (*stripping* do H_2S).

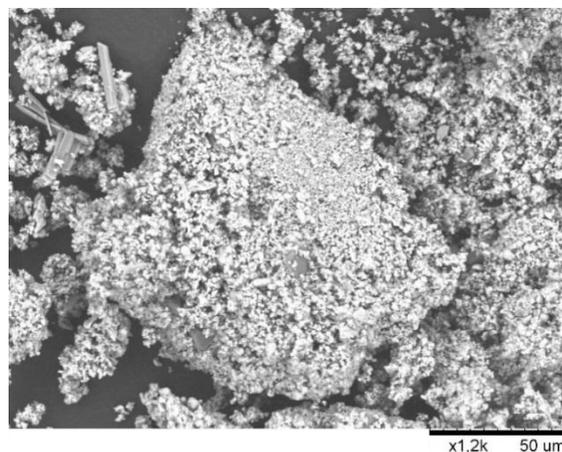
Pode ser observado o EDS – Sistema de Energia Dispersiva (**Figura 26**) e o DRX – Difração de Raio-X (**Figura 27**) realizado na amostra de enxofre precipitada no efluente do filtro, efluente final. A **Figura 28** apresenta a imagem do material sólido ampliado 1.200x pela Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. Essas análises foram realizadas a fim de quantificar os elementos contidos no material sólido precipitado no efluente.

Figura 26: EDS do material sólido precipitado no efluente do filtro anaeróbio**Figura 27: Difração de Raio-X do material precipitado no efluente do filtro anaeróbio**

Com a **Figura 26** e **27** pode-se observar que o material sólido analisado continha apenas enxofre na sua composição, totalizando 100% de S, pois foi detectado apenas o pico do elemento enxofre no EDS, confirmando que o material precipitado no efluente era enxofre elementar. A difração de Raio-X do material mostrou-se igual ao do elemento enxofre.

Na **Figura 28** está apresentada a imagem do material sólido ampliado 1.200x pela Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.

Figura 28: Microscopia Eletrônica de Varredura



Na **Figura 29** e **30** encontra-se os valores dos parâmetros pH e alcalinidade do monitoramento no Reator Anaeróbio Híbrido.

Figura 29: Potencial Hidrogeniônico do RAH

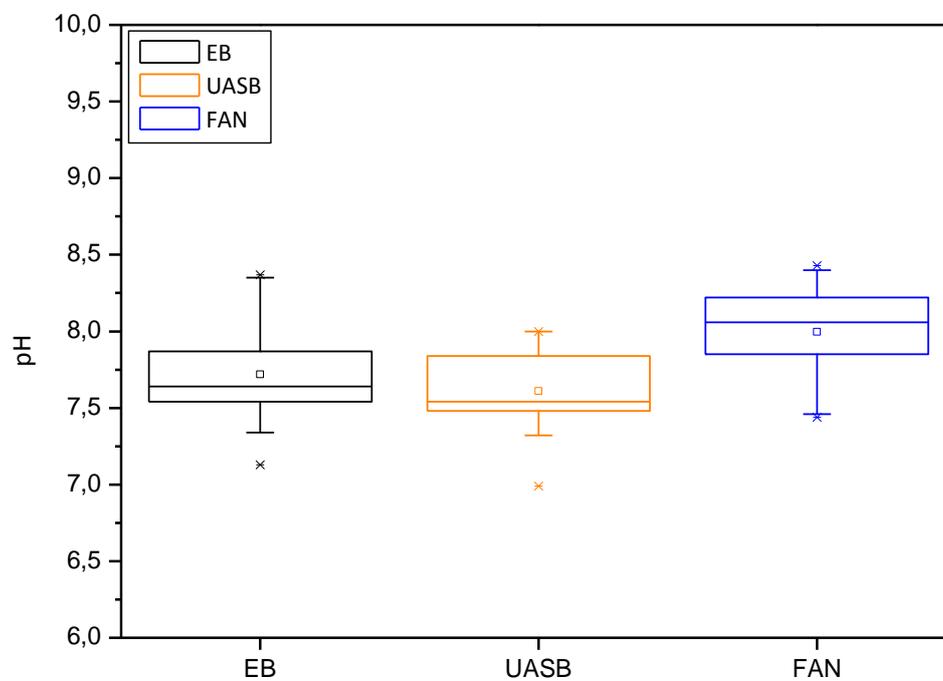
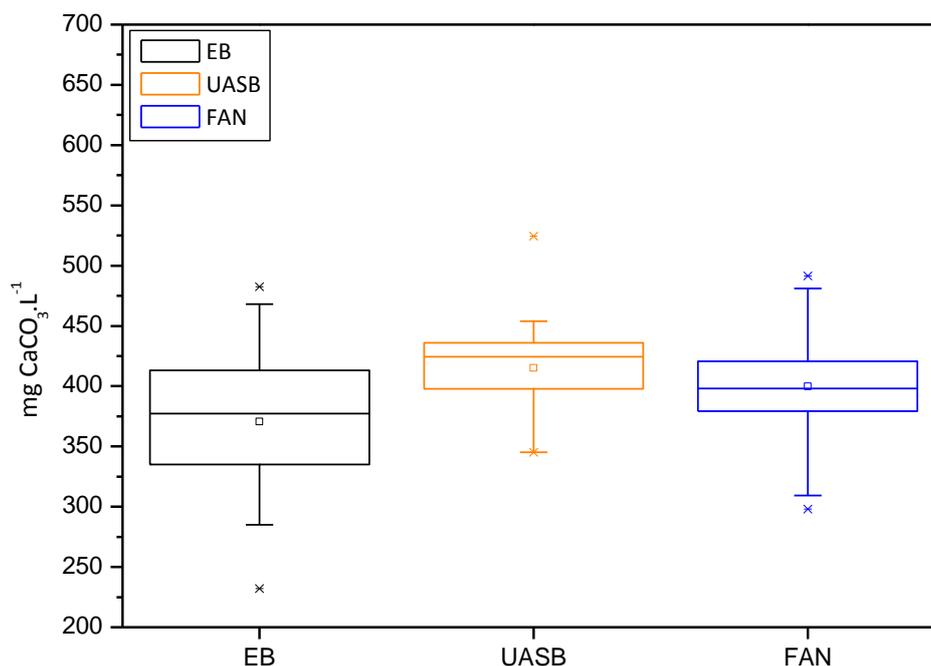


Figura 30: Alcalinidade Total do RAH



Os valores de pH (**Figura 29 e 30**) tanto para o esgoto bruto quanto para os efluentes, variaram entre 7,5 e 8,5, com um desvio padrão menor que 0,30 sendo um valor muito considerável para uma medida de dispersão.

Os valores de pH são peças extremamente importante na competição entre as BRS e as AM. Os resultados obtidos a partir de Visser *et al.* (1993) mostram que as eficiências de remoção nos reatores UASB, com função do pH do efluente, mostrou-se que a um pH > 8, a redução de sulfato torna-se predominante, ao passo que, aparentemente, a um pH de 6,75 - 7,5 é estabelecido um tipo de estado estacionário entre a produção de metano e a redução de sulfato.

Com os valores de alcalinidade (mgCaCO₃.L⁻¹) é possível explicar a variação mínima de pH, pois os valores de alcalinidade foram elevados tanto no esgoto bruto quanto nos reatores, ajudando no tamponamento do sistema.

Foi realizado um balanço de massa (**Tabela 12**) em termos das concentrações médias de enxofre (assim como foi realizado na 1ª fase da pesquisa), afluente e efluente ao reator UASB e ao Filtro Anaeróbio.

Tabela 12: Balanço de Massa do Enxofre

| | Sulfeto (mg S-S ²⁻ .L ⁻¹) | Sulfato (mg S-SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹) | Enxofre (mg S-S.L ⁻¹) |
|-------------------|---|---|--------------------------------------|
| Esgoto Bruto | 7,77 | 14,43 | 22,20 |
| UASB | 18,97 | 1,62 | 20,59 |
| Filtro Anaeróbico | 0,86 | 12,46 | 13,32 |

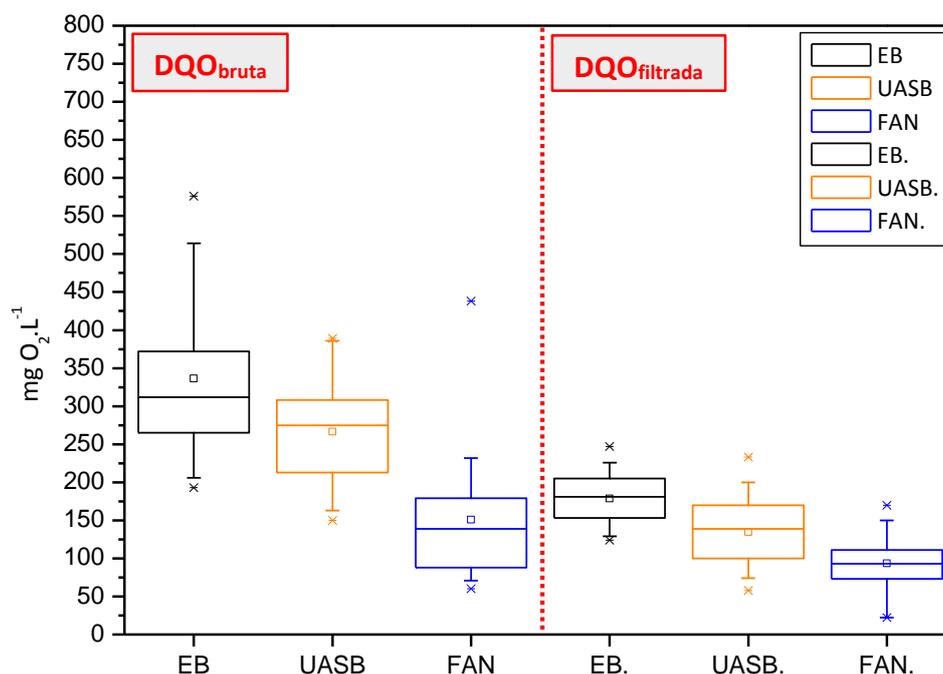
Na **Tabela 11**, onde são apresentados os resultados obtidos do balanço de massa realizado, verifica-se que os reatores UASBs foram alimentados com uma concentração média de 7,77 mg S-S²⁻.L⁻¹ e 14,43 mg S-SO₄²⁻.L⁻¹, correspondendo a um afluente total de 22,20 mgS-S.L-1. No entanto, o efluente do reator UASB apresentou uma concentração média de 20,59 mg S.L⁻¹. Dessa forma, estima-se que a perda de enxofre no UASB foi de 1,83 mg S.L⁻¹. O efluente do filtro obteve uma concentração de 13,32 mg S.L⁻¹, onde 12,46 mg S.L⁻¹ na forma de sulfato e 0,86 mg S.L⁻¹ na forma de sulfeto. Faltando assim 7,27 mg S.L⁻¹ para poder ser fechado o balanço, que pode ser explicado pela precipitação de enxofre elementar no efluente. Resultando na recuperação de 93% de enxofre para o UASB e 60% para o filtro anaeróbico, vale ressaltar que os 40% que falta para o filtro pode esta na forma de enxofre precipitando que não pôde ser quantificado.

É importante ressaltar também que, durante a realização do experimento o filtro anaeróbico operou com a extremidade aberta, portanto, exposto às trocas gasosas na superfície e a luminosidade, com isso sendo considerado que o sulfeto produzido no reator UASB era oxidado a sulfato/enxofre na parte superior do filtro (SUBTIL, 2012). Acredita-se que a principal causa para o desaparecimento do enxofre na fase líquida para os estado de oxidação -2 está relacionada com sua volatilização, ou seja, *stripping* do H₂S.

5.2.1.2 Remoção de Material Carbonáceo

Nas **Figuras 31, 32 e 33** são apresentados os parâmetros DQO total e filtrada, as frações de Sólidos Totais e Sólidos Suspensos respectivamente, pra o RAH.

Figura 31: DQO bruta e DQO filtrada - RAH



Na **Figura 31** são apresentados os valores da DQO total e filtrada referentes ao RAH, compreendendo 21 determinações. Pode-se observar que o esgoto bruto manteve uma grande variação, com uma concentração média de 336 ± 104 e 179 ± 35 mg O₂.L⁻¹ de DQO bruta e filtrada respectivamente, valor extremamente baixo para esgoto doméstico. Observa-se que o RAH, apresentou baixa eficiência na remoção de matéria orgânica, o UASB obteve 21 e 25% e o Filtro 55 e 48% para DQO bruta e filtrada concomitantemente. A remoção de DQO foi baixa devido o próprio afluyente possuir uma concentração muito baixa de material orgânico.

A relação de DQO/SO₄²⁻ tem sido estudada por vários autores para identificar se de fato essa relação afetar significativamente as vias metabólicas da BRS (SUBTIL, 2012; O'REILLY E COLLERAN, 2006; COLLERAN *et al*, 1995). Quando a relação DQO/SO₄²⁻, é baixa ocorre uma competição entre as BRS e as AM, o que geralmente não ocorre em uma relação alta (VISSER, 1996). Por isso, as altas taxas de redução do sulfato são possíveis em uma relação de DQO/SO₄²⁻ baixa. No entanto, os resultados apresentados na literatura sobre o efeito da redução do sulfato no processo anaeróbio são bastante contraditórias. Alguns pesquisadores afirmam que existe uma concorrência entre as BRS e as AM por acetato e hidrogênio. Observaram que BRS e as AM foram muito competitivas em relação DQO/SO₄²⁻ (mg O₂/mg SO₄²⁻) de 1,7 - 2,7. Observaram

também que as produtoras de metano predominaram na relação alta DQO/ SO_4^{2-} , enquanto BRS predominaram quando o valor desta proporção diminuiu (SUBTIL, 2012).

Figura 32: Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis

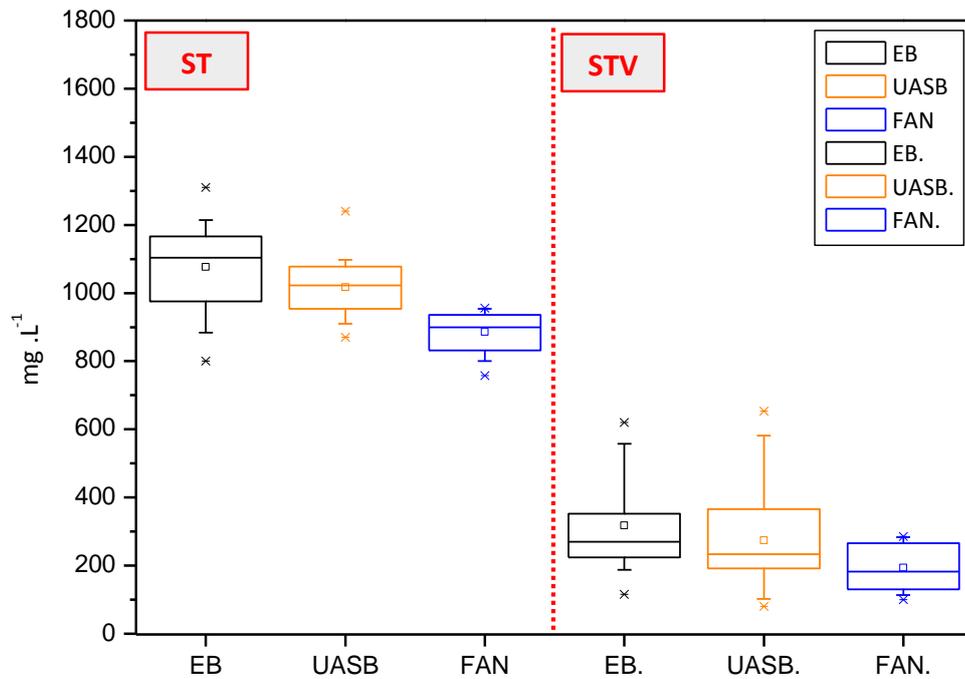
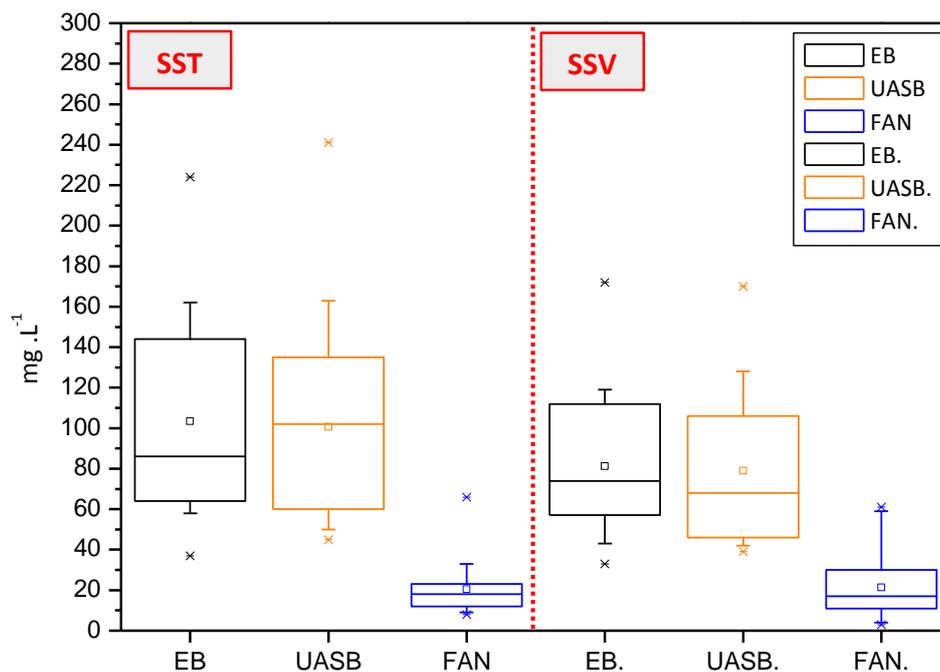


Figura 33: Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis



A remoção de sólidos totais pode ser observada na **Figura 32**, Totalizando 6% para o UASB e 18% juntamente com o Filtro, sendo considerada insignificante. Esse fato pode ser explicado devido o esgoto ser armazenado em um tanque de equalização, e consequentemente o afluente do reator quase não continha material particulado.

A remoção de sólidos suspensos totais (**Figura 33**) foi de 3% para o UASB e 80% juntamente com o Filtro e sólidos suspensos voláteis de 3% e 74% para o UASB e Filtro, respectivamente.

6. CONCLUSÃO

- O uso da baixa aeração (0,1 a 0,6 mgO₂.L⁻¹) na manta de lodo do reator UASB, foi suficiente para diminuir a produção de sulfetos em 57% e 81%, respectivamente na primeira e segunda fase;

- Os dados obtidos nos testes respirométricos demonstraram que o oxigênio adicionado na manta de lodo mantiveram concentrações de oxigênio dissolvido variando de 0,1 a 0,15 mgO₂.L⁻¹ na primeira fase e de 0,4 a 0,7 mg O₂.L⁻¹ na segunda fase experimental, não inibindo assim o processo metanogênico, conforme teste de atividade metanogênica realizado;

- A injeção de ar de 1,7 L/min aplicados a cada duas horas na manta de lodo de volume de um litro, foi suficiente para manter uma concentração média de oxigênio dissolvido de 0,1 mgO₂.L⁻¹ garantindo uma diminuição na produção de sulfeto de 57%. No entanto, quando essa mesma vazão de ar passou a ser injetada a cada 30 minutos manteve uma concentração média de 0,6 mgO₂.L⁻¹ garantindo uma diminuição de sulfeto no efluente de 81%;

- Os reatores produziram efluentes com eficiência de remoção de material carbonáceo em termos de DQO de 58% para UASB – O₂ e 59% para UASB – Controle, na Etapa I e II respectivamente.

Baseado nos resultados do experimento realizado com o Reator Anaeróbio Híbrido, as seguintes conclusões podem ser descritas:

- O reator UASB (parte inferior) obteve uma eficiência de remoção de 21% e juntamente com o filtro anaeróbio obteve 55%;

- O filtro acoplado ao reator UASB, além de remover uma parcela considerável de material orgânico, 10 a 15 % adicional expresso na forma de DQO promoveu a oxidação do sulfeto produzido pelo reator UASB durante a sulfetogênese, proporcionando a diminuição do sulfeto e conseqüente diminuição do odor característico que ele produz.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT., 1993. **NBR 9896: Glossário de Poluição das Águas**. Rio de Janeiro, 94p.

ABTZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.2, n. 1, p. 42-71, 2009.

APHA., 2012. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22^a. ed. Washington: American Public Health Association.

AQUINO, S. F. & CHERNICHARO, C. A. L. 2005. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVS) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol.10., 152-161.

AQUINO, S. F., *et al.* 2007. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol.12., 192-201.

BANDOSZ, T.J; BANGREEV, A. ADIB, F.; TURK, A. Unmodified versus caustic impregnated carbons for control of hydrogen sulfide emissions from sewage plants. **Environmental Technology**. v. 34, p. 1069 -1074, 2000.

BITTON, G. 2005. **Wastewater Microbiology**. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc.

BUISMAN, C. J. N., LETTINGA, G., PAASSCHENS, C. W. M. HABETS, L. H. A., 1991. **Biotechnological sulphide removal from effluents**. *Wal. Sci. Tech.* Vol. 24. No. 3/4. p. 347-356.

CARNEIRO, P. M. **Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas**. 2012. 130p. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental). Universidade Federal do Ceará, 2012.

CARVALHO, G. R., 2013. **Toxicity of species of sulphur in anaerobic reactor treating domestic wastewater.** Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica. v. 6, p. 29-41.

CHAMY, R.; RAMOS, C. Factors in the determination of methanogenic potential of manure. **Bioresource Technology**, v. 102, n.17, p.7673-7677, 2011.

CHEN, Y., *et al.*, 2014. **Effects of cattail biomass on sulfate removal and carbon sources competition in subsurface-flow constructed wetlands treating secondary effluent.** WATER RESEARCH v. 59. p. 1-10.

CHERNICHARO, C. A. L., 2007. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Reatores Anaeróbios.** 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 496 p.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R.M., 2008. **Improving the design and operation of UASB reactors for treating domestic wastewater: Management of gaseous emissions.** IX Taller y Simposio Digestión Anaerobia, Ilha de Páscoa.

CHOI, D-Y.; LEE, J-W.; JANG, S-C.; AHN, B-S, CHOI, D-K. Adsorption dynamics of hydrogen sulfide in impregnated activated carbon bed. **Adsorption**, v.14, n. 4-5, p. 533-538, 2008.

COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. N. L., 1995. **Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams.** Antonie van Leeuwenhoek, v. 67, n. 1, p. 29-46.

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

FRIGAARD, N.U., DAHL, C., 2008. **Sulfur metabolism in phototrophic sulfur bacteria.** Adv. Microb. Physiol. 54, 103-200.

GARCIA, G. P. ; SOUZA, C. L. ; GLÓRIA, R. M. ; SILVA, S. Q. ; CHERNICHARO, C. A. L., 2012. **Biological oxidation of sulphides by microorganisms present in the scum layer of UASB reactors treating domestic wastewater.** Water Science and Technology, v. 66, p. 1871.

GIBERT *et al.*, 2002. **Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to fullscale experiments.** Reviews in Environmental Science & Bio/Technology. v. 1, p. 327-333.

GLÓRIA, R. M.; NETO G. P. P.; SOUZA C. L. DE.; SILVA S. DE Q.; AQUINO S. F. DE.; CHERNICHARO, C. A. L., 2009. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de efluente de reator UASB: contribuição da camada de espuma e da tubulação de descarte.** In: IX Taller y Simposio Digestión Anaerobia, Anais... Ilha de Páscoa.

GUIOT, S. R. e VAN DEN BERG, L., 1984. **Performance and biomass retention of upflow anaerobic reactor combining a sludge blanket and a filter.** Biotechnology Letters 6:161-164.

GUTIERREZ, O., *et al.*, 2008. **Evaluation of oxygen injection as a means of controlling sulfide production in a sewer system.** Water Res. 42 (17), 4549e4561.

GUTIERREZ, O., *et al.*, 2009. **Effects of long-term pH elevation on the sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms.** Water Res. 43 (9), 2549e2557.

GUTIERREZ. O., *et al.*, 2013. **Assessment of pH shock as a method for controlling sulfide and methane formation in pressure main sewer systems.** WATER RESEARCH. v. 48. p. 569-578.

HAO, T., *et al.*, 2014. **A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment.** WATER RESEARCH v.65. p. 1-21.

JANSSEN, A. J. H.; LETTINGA, G.; KEISER, A., 1999. **Removal of hydrogen sulfide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulfur. Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles.** Elsevier. v.151, p.389-397.

JENICEK, P.; KOUBOVA, J.; BINDZAR, J.; ZABRANSKA, J. Advantages of anaerobic digestion of sludge in microaerobic conditions. **Water Science & Technology**, v. 62, n.2, p.427-437, 2010

JIANG, G., *et al.*, 2013. **Dosing free nitrous acid for sulfide control in sewers: Results of field trials in Australia.** WATER RESEARCH, v. 47, p. 4331-4339.

JONG, T.; PARRY, D. L. 2003. **Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs.** WATER RESEARCH, v. 37, p. 3379-89.

JOSEPH. A. P., *et al.*, 2012. **Surface neutralization and H₂S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H₂S concentration.** WATER RESEARCH. v. 46. p. 4235-4245.

KOYDON, S., 2004. **Contribution of sulfate-reducing bacteria in soil to degradation and retention of COD and sulfate.** Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieur von der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH). Karlsruhe.

LENS P. N. L., SIPMA, J., HULSHOFF POL L. W., LETTINGA G., 2000. **Effect of nitrate on acetate degradation in sulfidogenic staged reactor.** WATER RESEARCH, v.34, n.1. p. 31-42.

LUPATINI, G., *et al.*, 2007. **Monitoramento de odores de estação de tratamento de esgoto anaeróbico em Quatro Barras/PR.** In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais... Belo Horizonte.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J., 2000. **Brock Biology of Microorganisms**. 9ª Ed. Upper Saddle River, New Jersey. P. 986.

MADIGAN, M. T., et al., 2010. **Microbiologia de Brock**. 12ª Ed. Porto Alegre: Artmed. p. 1160.

MAMROSH, P.; BEITLER, C.; FISHER, K.; STEM, S. Consider improved scrubbing designs for acid gases. Better application of process chemistry enables efficient sulfur abatement, **Hydrocarbon Processing**, p. 69-74, 2008.

METCALF e EDDY., 2003. Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p.

MORALES, M., et al., 2012. **Biofiltration of hydrogen sulfide by *Sulfolobus metallicus* at high temperatures**. Water Science & Technology, vol. 66, p. 1958-1961.
OLIVEIRA, S. N., SILVA FILHO, H. A., VAN HAANDEL, A. C., CAVALCANTI, P. F. F., 2008. **Dissolved oxygen tolerance of anaerobic sludge generated during municipal sewage treatment**. The Third International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (3IMEBE). p. 21-25. Palma de Mallorca, SPAIN.

OLIVEIRA, C. J. S., 2013. **Avaliação da microaeração na eficiência, estabilidade operacional, qualidade do biogás e controle de odor em sistemas anaeróbios de tratamento**. 105p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

OYARZÚN, P.; ARANCIBIA, F.; CANALES, C.; AROCA, G.E. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulfide using *Thiobacillus thioparus*. **Process Biochemistry**, v.39, n.2, p. 165-170, 2003.

O'REILLY, C.; COLLERAN, E., 2006. **Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on mesophilic anaerobic reactor biomass populations: physico-chemical and microbiological properties**. FEMS MICROBIOLOGY ECOLOGY, V. 56, N. 1, P. 141-53.

PANTOJA FILHO, J.L.R. **Avaliação da utilização de diferentes materiais suportes na biofiltração de sulfeto de hidrogênio**. 2008. 178p. (Dissertação de Mestrado). Programas de Pós-graduação de área de concentração em Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Carlos, São Paulo, 2008.

PASSIG, F. H., CAMPOS, J. R., 2005. **Reator anaeróbio híbrido para tratamento de esgoto sanitário**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, **Anais...** Mato Grosso do Sul: ABES, p. 1-10.

PAUL, E.A.; CLARK, F.E., 1989. **Soil Microbiology and Biochemistry**. Academic, San Diego, CA.

RAMÍREZ, M., GÓMEZ, J.M.; AROCA, G.; CANTERO, D. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. **Bioresource Technology**, v.100, n. 21, p. 4989-4995, 2009.

RAMOS, I.; PÉREZ, R.; FDZ-POLANCO, M. Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for removal of H₂S from biogas. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 633-640, 2013.

RAMOS, I; FDZ-POLANCO, M., 2014. Microaerobic control of biogas sulphide content during sewage sludge digestion by using biogas production and hydrogen sulphide concentration. **Chemical Engineering Journal**. v. 250, p. 303–311.

SANT'ANNA JR., G. L., 2010. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência. p. 418.

SCHMIDELL, W., et al., 2007. **Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Florianópolis, p. 533-556.

SCHNEIDER, E.L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008.93p. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2008.

STANFORD, M. P. A. e KATO, M., 2003. **Comparação de reatores UASB e Híbrido tratando esgoto sanitário**. In: 22 congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), Joinville /SC

SPEECE, R.E. (1996) **Anaerobic Biotechnology for Industrial WasteWaters**. EUA: Vanderbijt University, 394p.

STURMAN, P. J., 2001. **Solving the oilfield souring puzzle: control of downhole hydrogen sulphide production using nitrite**. In: UK CORROSION 2001, Sheffield. Proceedings..., Paper 19.

SUBTIL, E. L.; CASSINI, S. T. A.; GONÇALVES, R. F., 2012. **Sulfate and dissolved sulfide variation under low COD/Sulfate ratio in Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) treating domestic wastewater**. *Ambi-Agua*, v. 7, n. 1, p. 130-139.

SYED, M.; SOREANN, G.; FALLETA, P.; BELAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes: A review. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 48, p.2.1-2.14, 2008.

TACLA, R. **Aproveitamento de resíduos industriais para a biofiltração do sulfeto de hidrogênio**. 2004. 175p. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós- Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

VAN HAANDEL, A. C. & LETTINGA, G. 1994. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf.

VAN HAANDEL, A. C. & MARAIS, 1999. **O comportamento do Sistema de Lodo Ativado**. 1 ed. Campina Grande: epgraf.

VAN HAANDEL, A. C. & VAN DER LUBBE, J., 2012. **Handbook biological wastewater treatment, design and optimization of activate sludge systems**. 2 ed. s.l.:IWA.

VIANA, M. B. **Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel**. 2011, 130 p. (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós- Graduação em Saneamento e Hidráulica, Universidade de São Carlos, São Carlos – SP, 2011.

VISSER, A.; GAO, Y.; LETTINGA, G., 1993. **Effects of pH on methanogenesis and sulphate reduction in thermophilic (55°C) UASB reactors**. *Bioresource Technology*, v. 44, n. 2, 113-21.

VISSER, A.; HULSHOFF-POL, L. W.; LETTINGA, G., 1996. **Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria**. *Water Science and Technology*, v. 33, n. 3, p. 99-110.

VISSER, A., 1995. **The Anaerobic Treatment of Sulfate Containing Wastewater**. Ph.D Thesis. Wageningen Agricultural University, Wageningen, Netherlands.

VON SPERLING, M. (2002). **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Vol. 4. Lodos Ativados. 2. ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, v. 1. 428 p.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Odor Control in Wastewater treatment Plants: Manual of practice nº 2**. New York: ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice nº 82, 1995. 282p.

YAN, R.; CHIN, T.; LING, Y.; DUAN, H.; LIANG, D.T.; TAY, J.H. Influence of surface properties on the mechanism of H₂S removal by alkaline activated carbons. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 316-323, 2005.

ZHANG, J., et al., 2013. **Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic digestion under dissimilatory Fe (III) e Reducing conditions**. *WATER RESEARCH*, v. 47, p. 2033-2040.

ZHANG, L., *et al.*, 2012. **Dynamic response of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms to ferric dosing.** J. Environ. Eng. 138 (4), p. 510-517.

ZHANG, L., *et al.*, 2008. **Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review.** WATER RESEARCH, v. 42, p. 1-12.

APÊNDICE A – ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA TODOS OS AFLUENTES E EFLUENTES DOS PARÂMETROS SULFATO E SULFETO.

PRIMEIRA FASE

Tabela 13: Sulfeto no Esgoto Bruto para Etapa I, II e III.

| <i>EB - Etapa I (SULFETO)</i> | | <i>EB - Etapa II (SULFETO)</i> | | <i>EB - Etapa III (SULFETO)</i> | |
|-------------------------------|------|--------------------------------|-------|---------------------------------|------|
| Média | 3,05 | Média | 3,61 | Média | 4,30 |
| Erro padrão | 0,86 | Erro padrão | 0,91 | Erro padrão | 0,62 |
| Mediana | 3,12 | Mediana | 3,03 | Mediana | 4,56 |
| Modo | 0,79 | Modo | #N/D | Modo | #N/D |
| Desvio padrão | 2,12 | Desvio padrão | 2,87 | Desvio padrão | 1,64 |
| Variância da amostra | 4,48 | Variância da amostra | 8,26 | Variância da amostra | 2,68 |
| Intervalo | 5,57 | Intervalo | 8,57 | Intervalo | 5,13 |
| Mínimo | 0,79 | Mínimo | 0,08 | Mínimo | 1,41 |
| Máximo | 6,36 | Máximo | 8,65 | Máximo | 6,54 |
| Nº de Dados | 6,00 | Nº de Dados | 10,00 | Nº de Dados | 7,00 |

Tabela 14: Sulfeto no UASB - O₂ para Etapa I, II e III.

| <i>UASB-O₂ - Etapa I (SULFETO)</i> | | <i>UASB-O₂ - Etapa II (SULFETO)</i> | | <i>UASB-O₂ - Etapa III (SULFETO)</i> | |
|---|------|--|-------|---|------|
| Média | 0,34 | Média | 1,95 | Média | 2,54 |
| Erro padrão | 0,12 | Erro padrão | 0,45 | Erro padrão | 0,78 |
| Mediana | 0,27 | Mediana | 2,32 | Mediana | 1,80 |
| Modo | 0,27 | Modo | #N/D | Modo | #N/D |
| Desvio padrão | 0,29 | Desvio padrão | 1,41 | Desvio padrão | 2,08 |
| Variância da amostra | 0,09 | Variância da amostra | 2,00 | Variância da amostra | 4,31 |
| Intervalo | 0,80 | Intervalo | 3,98 | Intervalo | 4,74 |
| Mínimo | 0,12 | Mínimo | 0,07 | Mínimo | 0,42 |
| Máximo | 0,92 | Máximo | 4,06 | Máximo | 5,17 |
| Nº de Dados | 6,00 | Nº de Dados | 10,00 | Nº de Dados | 7,00 |

Tabela 15: Sulfeto no UASB - C para Etapa I, II e III.

| <i>UASB-C. - Etapa I (SULFETO)</i> | | <i>UASB-C. - Etapa II (SULFETO)</i> | | <i>UASB-C. - Etapa III (SULFETO)</i> | |
|------------------------------------|------|-------------------------------------|------|--------------------------------------|-------|
| Média | 0,41 | Média | 4,60 | Média | 13,20 |
| Erro padrão | 0,14 | Erro padrão | 0,96 | Erro padrão | 3,53 |
| Mediana | 0,25 | Mediana | 4,20 | Mediana | 18,09 |
| Modo | 0,22 | Modo | #N/D | Modo | #N/D |
| Desvio padrão | 0,35 | Desvio padrão | 3,02 | Desvio padrão | 9,34 |
| Variância da amostra | 0,12 | Variância da amostra | 9,13 | Variância da amostra | 87,32 |

| | | | | | |
|-------------|------|-------------|-------|-------------|-------|
| Intervalo | 0,90 | Intervalo | 8,83 | Intervalo | 23,29 |
| Mínimo | 0,17 | Mínimo | 0,07 | Mínimo | 1,64 |
| Máximo | 1,07 | Máximo | 8,90 | Máximo | 24,93 |
| Nº de Dados | 6,00 | Nº de Dados | 10,00 | Nº de Dados | 7,00 |

Tabela 16: Sulfato no Esgoto Bruto para Etapa I, II e III.

| <i>EB - Etapa I (SULFATO)</i> | | <i>EB - Etapa II (SULFATO)</i> | | <i>EB - Etapa III (SULFATO)</i> | |
|-------------------------------|------|--------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| Média | 2,41 | Média | 15,56 | Média | 16,85 |
| Erro padrão | 1,25 | Erro padrão | 0,95 | Erro padrão | 0,87 |
| Mediana | 1,25 | Mediana | 15,13 | Mediana | 16,59 |
| Modo | #N/D | Modo | #N/D | Modo | #N/D |
| Desvio padrão | 3,05 | Desvio padrão | 3,01 | Desvio padrão | 2,29 |
| Variância da amostra | 9,33 | Variância da amostra | 9,07 | Variância da amostra | 5,25 |
| Intervalo | 7,86 | Intervalo | 8,29 | Intervalo | 6,64 |
| Mínimo | 0,00 | Mínimo | 12,10 | Mínimo | 14,36 |
| Máximo | 7,86 | Máximo | 20,38 | Máximo | 21,00 |
| Nº de Dados | 6,00 | Nº de Dados | 10,00 | Nº de Dados | 7,00 |

Tabela 17: Sulfato no UASB – O₂ para Etapa I, II e III.

| <i>UASB-O₂ - Etapa I (SULFATO)</i> | | <i>UASB-O₂ - Etapa II (SULFATO)</i> | | <i>UASB-O₂ - Etapa III (SULFATO)</i> | |
|---|------|--|-------|---|-------|
| Média | 1,64 | Média | 10,84 | Média | 12,09 |
| Erro padrão | 0,78 | Erro padrão | 0,74 | Erro padrão | 1,32 |
| Mediana | 1,01 | Mediana | 10,80 | Mediana | 13,75 |
| Modo | 0,00 | Modo | #N/D | Modo | #N/D |
| Desvio padrão | 1,91 | Desvio padrão | 2,35 | Desvio padrão | 3,48 |
| Variância da amostra | 3,63 | Variância da amostra | 5,52 | Variância da amostra | 12,11 |
| Intervalo | 4,11 | Intervalo | 8,35 | Intervalo | 8,09 |
| Mínimo | 0,00 | Mínimo | 7,21 | Mínimo | 7,30 |
| Máximo | 4,11 | Máximo | 15,56 | Máximo | 15,39 |
| Nº de Dados | 6,00 | Nº de Dados | 10,00 | Nº de Dados | 7,00 |

Tabela 18: Sulfato no UASB – Controle para Etapa I, II e III.

| <i>UASB-C. - Etapa I (SULFATO)</i> | | <i>UASB-C. - Etapa II (SULFATO)</i> | | <i>UASB-C. - Etapa III (SULFATO)</i> | |
|------------------------------------|------|-------------------------------------|------|--------------------------------------|------|
| Média | 0,20 | Média | 6,27 | Média | 1,57 |
| Erro padrão | 0,13 | Erro padrão | 1,16 | Erro padrão | 0,28 |
| Mediana | 0,00 | Mediana | 6,86 | Mediana | 1,66 |
| Modo | 0,00 | Modo | #N/D | Modo | #N/D |
| Desvio padrão | 0,31 | Desvio padrão | 3,66 | Desvio padrão | 0,74 |

| | | | | | |
|----------------------|------|----------------------|-------|----------------------|------|
| Variância da amostra | 0,10 | Variância da amostra | 13,42 | Variância da amostra | 0,54 |
| Intervalo | 0,64 | Intervalo | 10,45 | Intervalo | 1,62 |
| Mínimo | 0,00 | Mínimo | 0,17 | Mínimo | 0,70 |
| Máximo | 0,64 | Máximo | 10,62 | Máximo | 2,31 |
| Nº de Dados | 6,00 | Nº de Dados | 10,00 | Nº de Dados | 7,00 |

SEGUNDA FASE

Tabela 19: Sulfato e Sulfeto respectivamente, para Esgoto Bruto.

| <i>Esgoto Bruto (SULFATO)</i> | | <i>Esgoto Bruto (SULFETO)</i> | |
|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| Média | 14,43 | Média | 7,99 |
| Erro padrão | 0,71 | Erro padrão | 1,37 |
| Mediana | 14,56 | Mediana | 6,36 |
| Modo | #N/D | Modo | 12,72 |
| Desvio padrão | 4,21 | Desvio padrão | 8,08 |
| Variância da amostra | 17,75 | Variância da amostra | 65,30 |
| Intervalo | 15,39 | Intervalo | 29,44 |
| Mínimo | 6,30 | Mínimo | 0,00 |
| Máximo | 21,69 | Máximo | 29,43 |
| Nº de Dados | 49,00 | Nº de Dados | 49,00 |

Tabela 20: Sulfato e Sulfeto respectivamente, para UASB.

| <i>UASB (SULFATO)</i> | | <i>UASB (SULFETO)</i> | |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| Média | 1,62 | Média | 19,47 |
| Erro padrão | 0,15 | Erro padrão | 1,15 |
| Mediana | 1,25 | Mediana | 18,81 |
| Modo | 1,20 | Modo | 22,15 |
| Desvio padrão | 0,85 | Desvio padrão | 6,48 |
| Variância da amostra | 0,71 | Variância da amostra | 41,95 |
| Intervalo | 3,74 | Intervalo | 29,15 |
| Mínimo | 0,97 | Mínimo | 8,72 |
| Máximo | 4,71 | Máximo | 37,87 |
| Nº de Dados | 49,00 | Nº de Dados | 49,00 |

Tabela 21: Sulfato e Sulfeto respectivamente, para Filtro Anaeróbio.

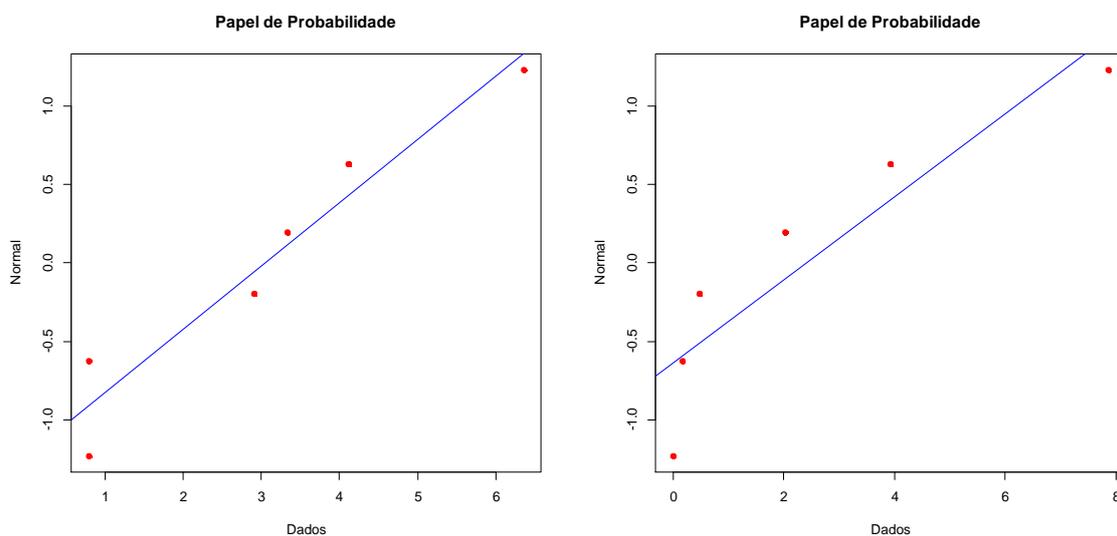
| <i>FAN (SULFATO)</i> | | <i>FAN (SULFETO)</i> | |
|----------------------|-------|----------------------|------|
| Média | 11,69 | Média | 1,08 |

| | | | |
|----------------------|--------------|----------------------|--------------|
| Erro padrão | 0,97 | Erro padrão | 0,34 |
| Mediana | 11,11 | Mediana | 0,54 |
| Modo | #N/D | Modo | 0,40 |
| Desvio padrão | 4,11 | Desvio padrão | 1,50 |
| Variância da amostra | 16,92 | Variância da amostra | 2,24 |
| Intervalo | 16,83 | Intervalo | 5,25 |
| Mínimo | 5,42 | Mínimo | 0,09 |
| Máximo | 22,25 | Máximo | 5,34 |
| <u>Nº de Dados</u> | <u>49,00</u> | <u>Nº de Dados</u> | <u>49,00</u> |

APÊNDICE B – TESTE DE NORMALIDADE PARA TODOS OS AFLUENTES E EFLUENTES DOS PARÂMETROS SULFATO E SULFETO.

PRIMEIRA FASE – Etapa I

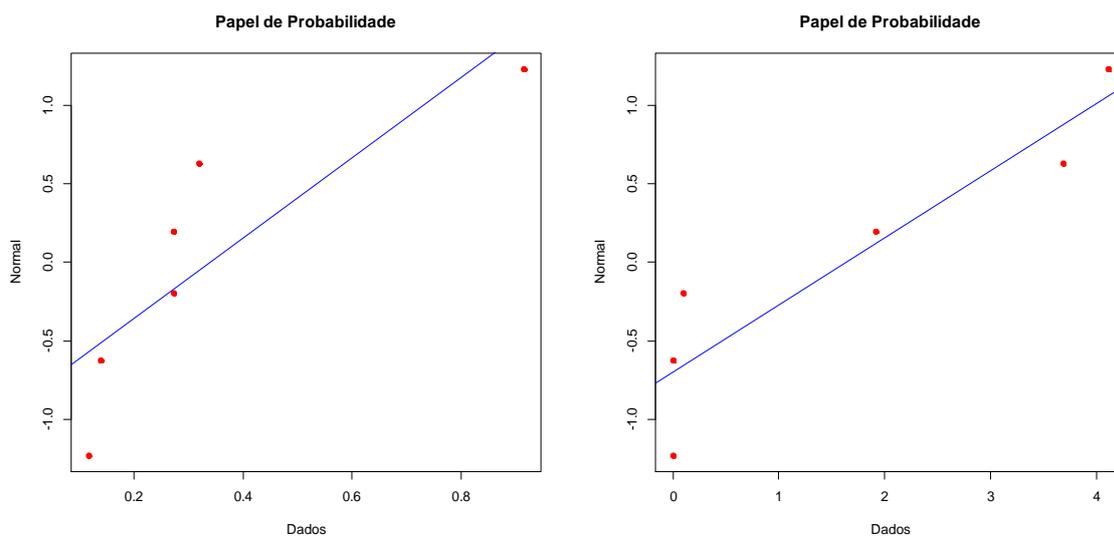
Figura 34: Teste de Normalidade do Esgoto Bruto para Sulfeto e Sulfato, respectivamente



SW: 0,93
P-valor: 0,54

SW: 0,84
P-valor: 0,12

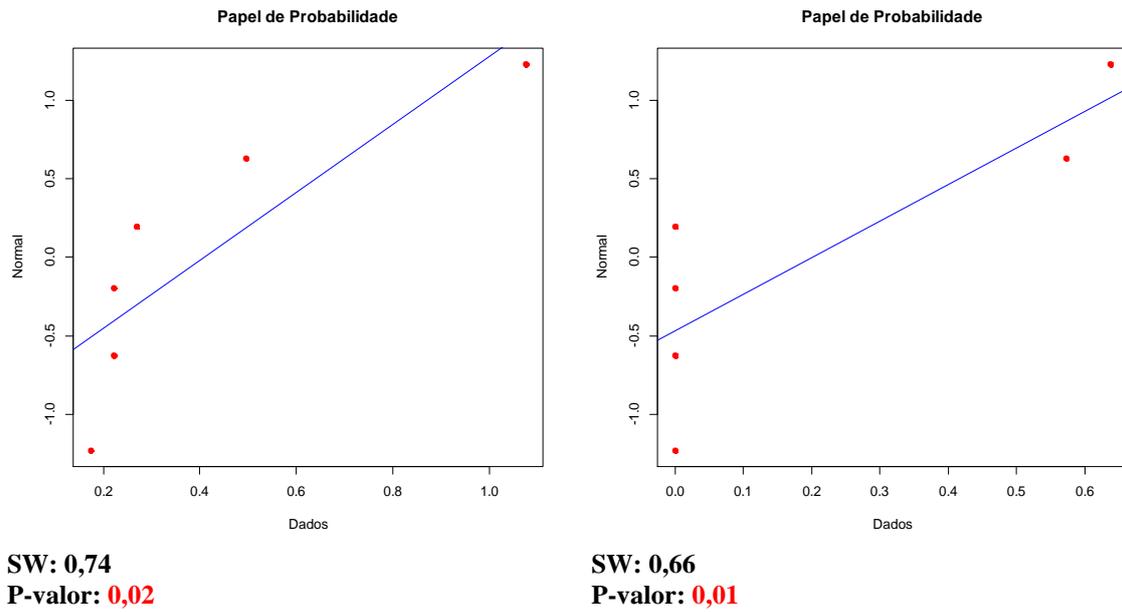
Figura 35: Teste de Normalidade do UASB – O₂ para Sulfeto e Sulfato, respectivamente



SW: 0,74
P-valor: 0,02

SW: 0,81
P-valor: 0,08

Figura 36: Teste de Normalidade do UASB – Controle para Sulfeto e Sulfato, respectivamente



Etapa II

Figura 37: Teste de Normalidade do Esgoto Bruto para Sulfeto e Sulfato, respectivamente

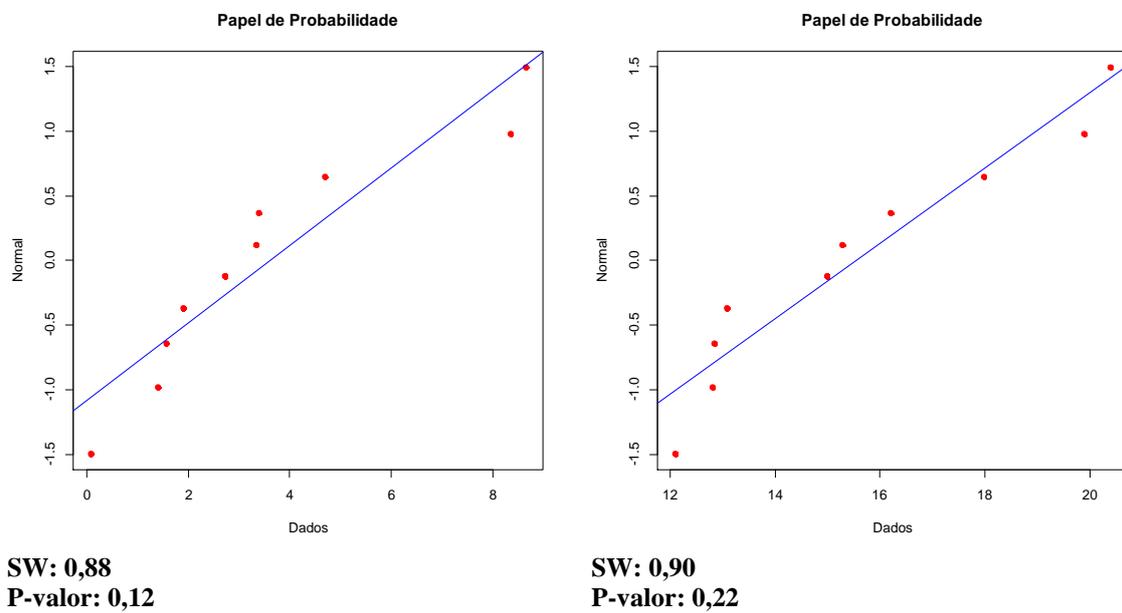


Figura 38: Teste de Normalidade do UASB – O₂ para Sulfeto e Sulfato, respectivamente

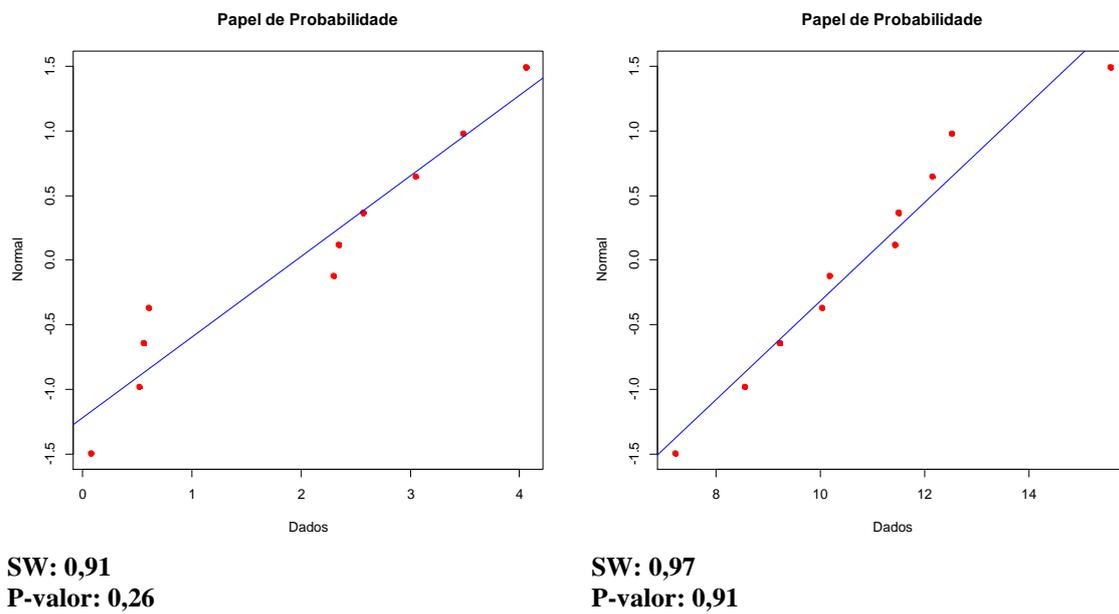
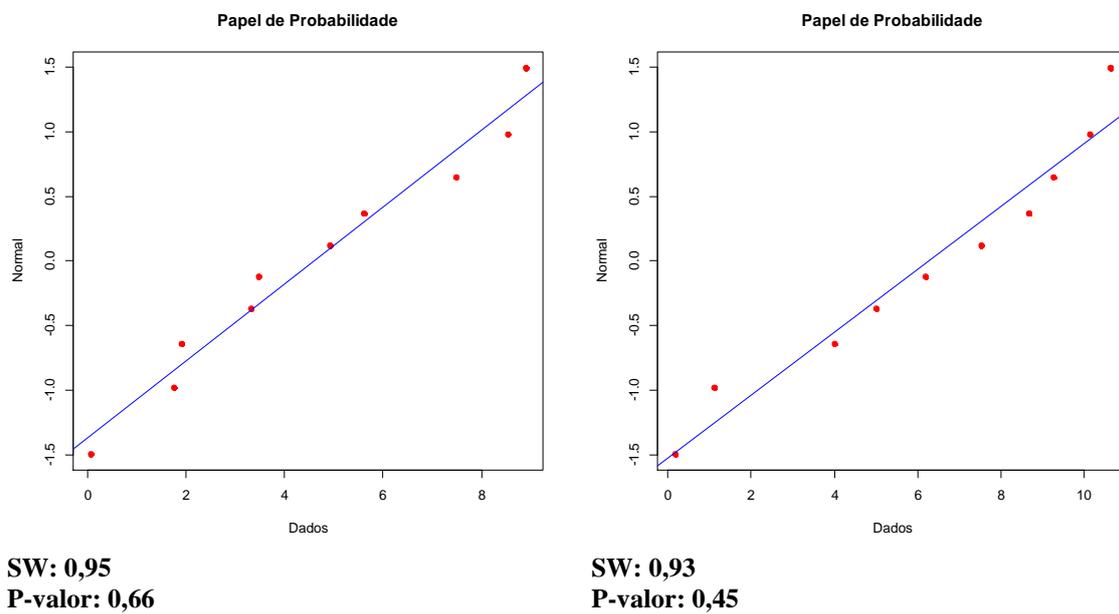


Figura 3939: Teste de Normalidade do UASB – Controle para Sulfeto e Sulfato, respectivamente



Etapa III

Figura 40: Teste de Normalidade do Esgoto Bruto para Sulfeto e Sulfato, respectivamente

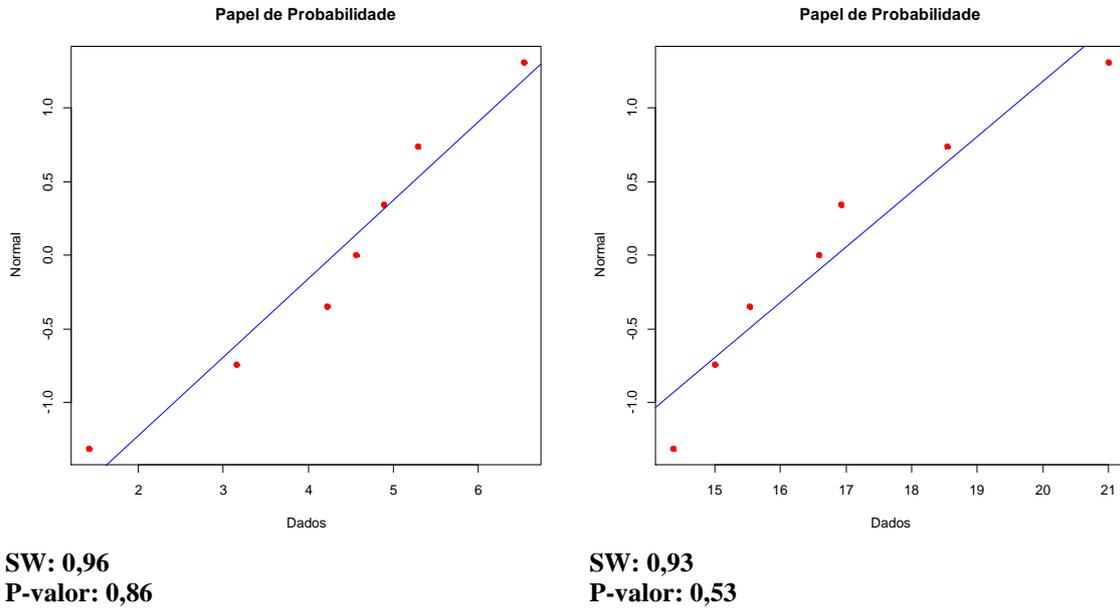


Figura 41: Teste de Normalidade do UASB – O₂ para Sulfeto e Sulfato, respectivamente

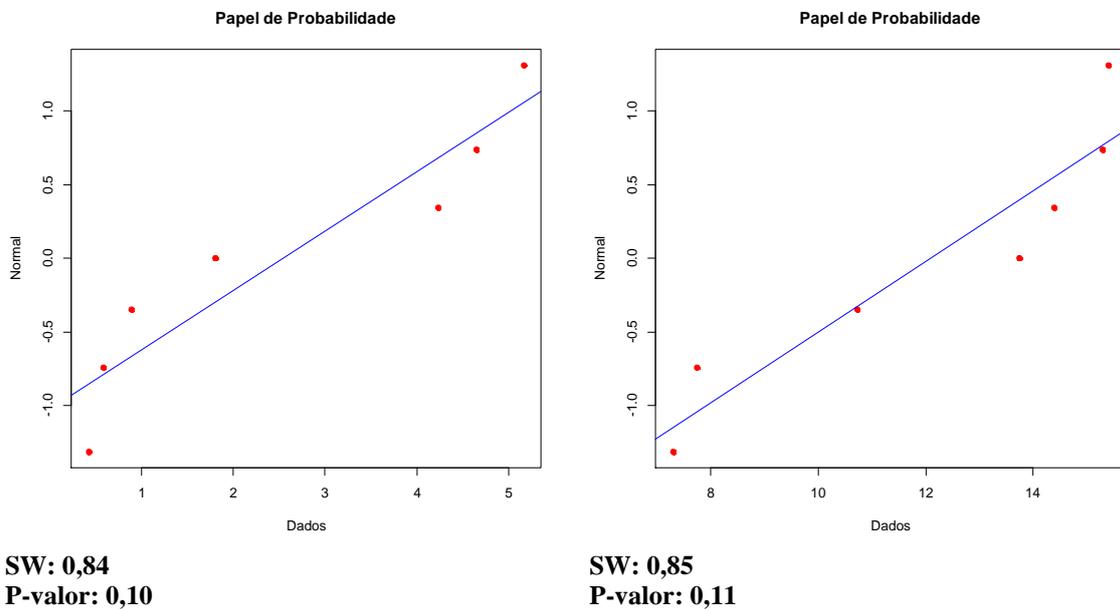
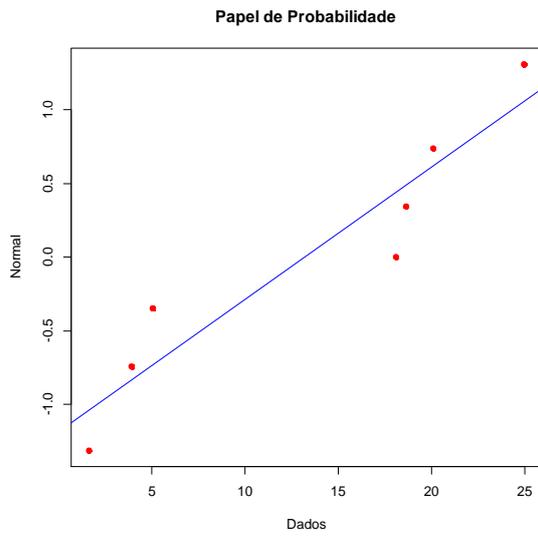
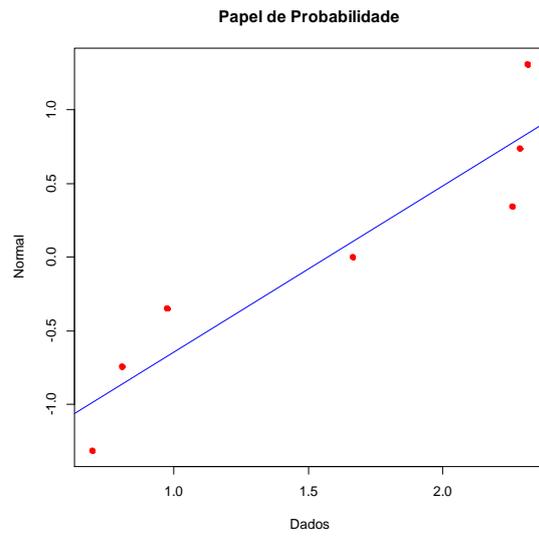


Figura 42: Teste de Normalidade do UASB – Controle para Sulfeto e Sulfato, respectivamente



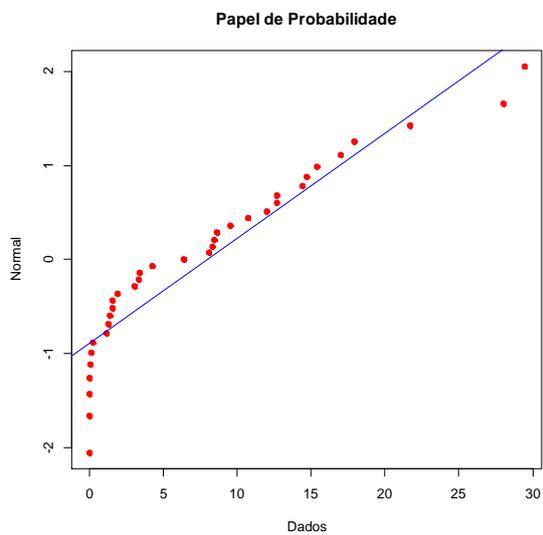
SW: 0,87
P-valor: 0,18



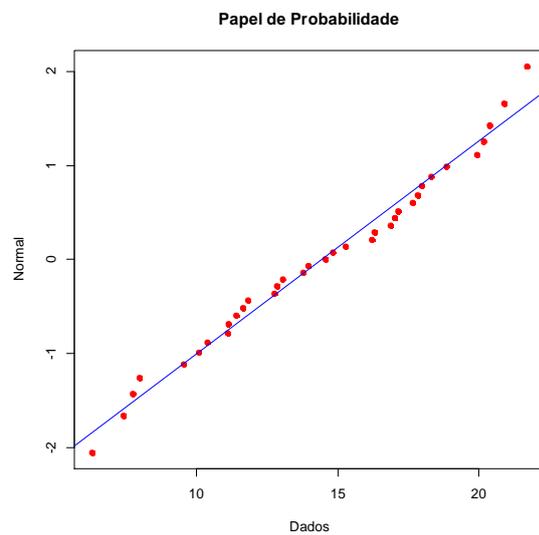
SW: 0,83
P-valor: 0,07

SEGUNDA FASE

Figura 43: Teste de Normalidade do Esgoto Bruto para Sulfeto e Sulfato, respectivamente

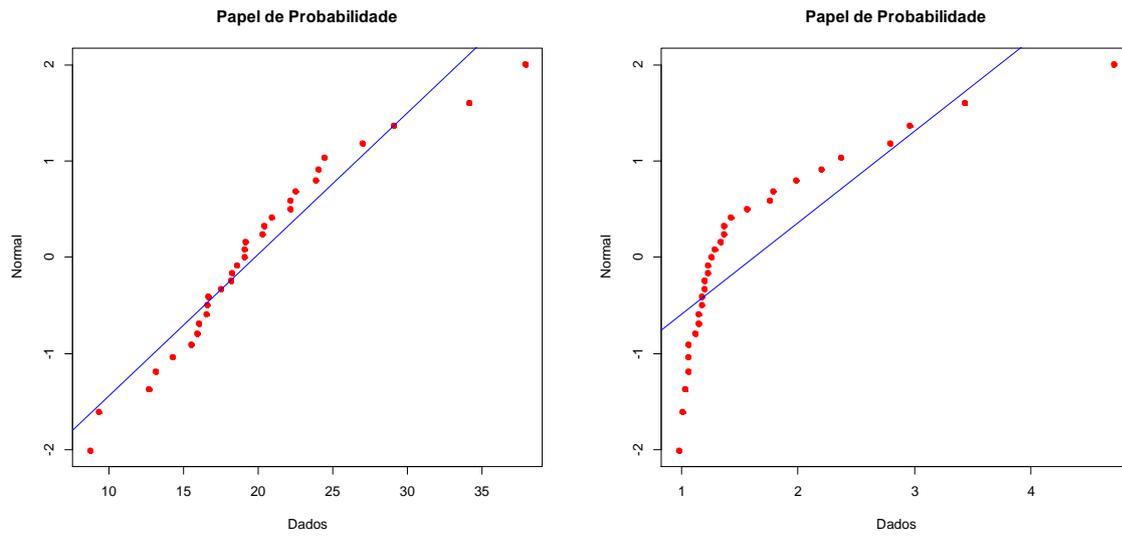


SW: 0,87
P-valor: 0,001



SW: 0,97
P-valor: 0,47

Figura 44: Teste de Normalidade do UASB para Sulfeto e Sulfato, respectivamente



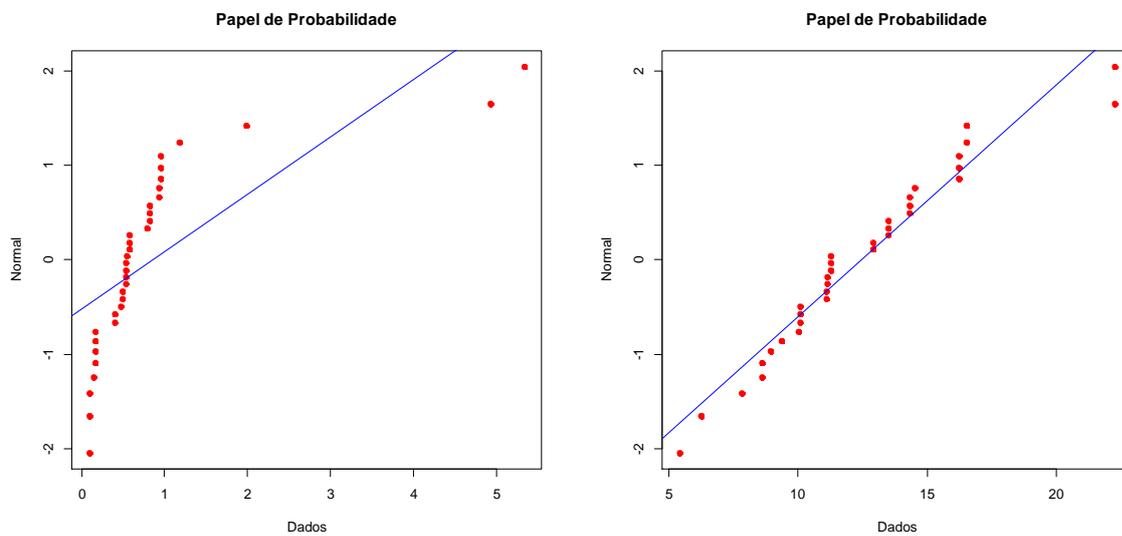
SW: 0,94

P-value: 0,08

SW: 0,71

P-value: 0,001

Figura 45: Teste de Normalidade do Filtro Anaeróbio para Sulfeto e Sulfato, respectivamente



SW: 0,54

P-value: 0,001

SW: 0,95

P-value: 0,10