



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

**VALQUIRIA CORDEIRO DA SILVA**

**REMOÇÃO DE SULFETOS NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM  
SISTEMAS ANAERÓBIOS**

**Campina Grande – PB.**

**Mai de 2016**

**VALQUIRIA CORDEIRO DA SILVA**

**REMOÇÃO DE SULFETOS NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM  
SISTEMAS ANAERÓBIOS**

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**

**Maio de 2016**

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.

S586r Silva, Valquiria Cordeiro da.  
Remoção de sulfetos no tratamento de esgoto sanitário em sistemas anaeróbios [manuscrito] / Valquiria Cordeiro da Silva. 2016.

89 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Prof. Drº José tavares de sousa, Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental".

1. Oxidação de Sulfeto. 2. Sistemas anaeróbios. 3. Águas residuárias. 4. Enxofre elementar. I. Título.

21. ed. CDD 628.4

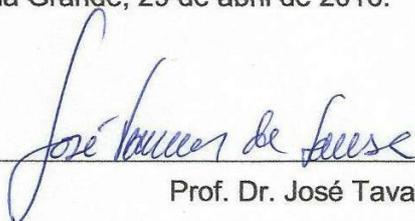
VALQUIRIA CORDEIRO DA SILVA

**REMOÇÃO DE SULFETOS NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM  
SISTEMAS ANAERÓBIOS**

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

Banca Examinadora:

Campina Grande, 29 de abril de 2016.



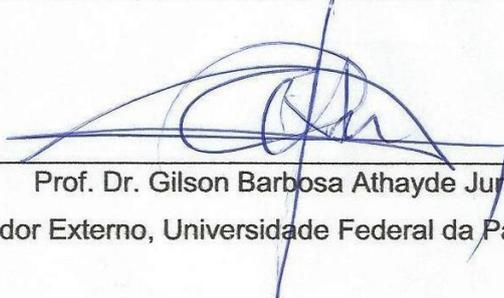
Prof. Dr. José Tavares de Sousa

(Orientador e presidente da banca, Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



Prof. Dr. Rui de Oliveira

(Examinador Interno, Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



Prof. Dr. Gilson Barbosa Athayde Junior

(Examinador Externo, Universidade Federal da Paraíba – UFPB)

Campina Grande – PB

Abril de 2016

*Dedico este trabalho à **minha avó**, Francisca Maria de Araújo “in memoriam”. Reconheço que não chegaria até aqui sem o carinho e os ensinamentos da mesma ao longo do tempo que passou ao meu lado.*

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus por ter me dado forças para nunca desistir dos meus objetivos.

A Jaciara Ribeiro pelo incentivo, carinho e companheirismo no decorrer de todo o trabalho.

À minha avó Francisca Maria de Araújo *“in memorian”* que foi peça fundamental para minha educação, que Deus a tenha.

Ao meu tio e amigo Jaimar Cordeiro de Araújo que sempre acreditou em mim e me deu força e incentivo para nunca desistir por mais que existissem obstáculos.

As minhas tias Janiclei Cordeiro e Alcione Cordeiro que fossam peça fundamental em minha educação.

Aos meus pais que sempre acreditaram na minha capacidade.

A toda minha família que sempre esteve ao meu lado me ajudando e incentivando para continuar.

Também quero agradecer a todos os meus amigos e colegas que acreditaram na concretização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Tavares de Sousa pela fundamental orientação durante todo trabalho.

Aos colegas da Extrabes, pela amizade e troca de conhecimentos.

Aos professores do mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, pelas contribuições à minha formação acadêmica e ajuda ao decorrer da realização do trabalho.

Aos membros da banca examinadora: Prof. Dr. Gilson Barbosa Athayde Junior e Prof. Dr. Rui de Oliveira, por terem dedicado parte do seu tempo para participar da avaliação deste trabalho.

A CAPES por ter disponibilizado uma bolsa de estudos.

Muito obrigada a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

***"Não vim até aqui pra desistir agora".***

***(Engenheiros do Hawaii)***

## RESUMO

O presente trabalho avaliou a influência de diferentes concentrações de oxigênio na oxidação das formas de sulfeto em sistemas anaeróbios tratando águas residuárias. A investigação experimental foi dividida em sete etapas realizadas em três reatores. Em todas as etapas foram utilizados reatores Upflow Anaerobic Sludge Blanket – UASB. Os reatores “R1” e “R2” eram semelhantes e foram alimentados com a mesma água residuária, constituída pelo esgoto sanitário da cidade de Campina Grande. No entanto, na alimentação do reator – “R1” foi adicionado uma concentração de 12 mg de  $S^{-}SO_4^{2-} \cdot L^{-1}$ , tendo sido utilizado o sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) como fonte de sulfato. Os reatores “R2” e “R3” foram alimentados com esgoto bruto. As etapas se distinguiram de acordo com as concentrações médias de oxigênio dissolvido no interior de cada reator UASB e nos seus respectivos efluentes para cada etapa. Os reatores “R1” e “R2” foram operados em três etapas; na etapa I a concentração de oxigênio dissolvido encontrada no interior do UASB e no efluente foi em torno de 1,0 mg  $O_2 \cdot L^{-1}$  para o reator “R1”, e no reator “R2” os valores encontrados foram de 0,56 mg  $O_2 \cdot L^{-1}$  tanto no interior do reator UASB quanto para o efluente. Na etapa II as concentrações de  $O_2$  dos dois reatores foram de 0,84 mg  $O_2 \cdot L^{-1}$  no efluente do reator “R1” e 0,86 mg  $O_2 \cdot L^{-1}$  no reator “R2”. Na etapa III para os dois reatores (R1 e R2) o efluente manteve-se na média de 0,4 mg  $O_2 \cdot L^{-1}$ , enquanto no terceiro reator “R3” a concentração média de oxigênio dissolvido no interior do reator UASB foi de 0,46 mg  $O_2 \cdot L^{-1}$  e 0,45 mg  $O_2 \cdot L^{-1}$  no efluente. Os resultados permitem concluir que é possível dosar baixas concentrações de oxigênio em reatores anaeróbios favorecendo a oxidação do sulfeto a enxofre elementar ou a sulfato, dessa forma minimizando os gases mau cheirosos.

**Palavras-chave:** Enxofre; Aeração; UASB.

## ABSTRACT

This study evaluated the influence of different concentrations of oxygen on the oxidation of sulfide forms in anaerobic systems treating wastewater. The experimental investigation was divided into seven steps performed at three reactors. At every stage reactors were used Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB. The reactors "R1" and "R2" were similar and were fed the same wastewater, made up of the sewage of the city of Campina Grande. However, the feeding of the reactor - "R1" was added to a concentration of  $12 \text{ mg S}^-\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  being used sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) as the sulfate source. The reactors "R2" and "R3" were fed with raw sewage. The steps were distinguished accordance with the average concentrations of dissolved oxygen within each UASB and their effluents for each step. The reactors "R1" and "R2" were operated in three steps; in step I the concentration of dissolved oxygen found inside the UASB and the effluent was around  $1.0 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  for the reactor "R1" and the reactor "R2" the values were  $0.56 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  both inside the UASB reactor and to the effluent. In step II, the concentrations of  $\text{O}_2$  two reactors were  $0.84 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  in the effluent from the reactor "R1" and  $0.86 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  in the reactor "R2". In step III for both reactors (R1 and R2) the effluent remained on the average  $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , while the third reactor "R3" average dissolved oxygen concentration inside the UASB reactor was  $0.46 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.45 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  effluent. The results show that it is possible to dose low concentrations of oxygen in anaerobic reactors favoring the oxidation of sulfide to elemental sulfur or sulfate, thereby minimizing the bad smelling gases.

**Keywords:** Aeration; Sulfur; UASB.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processos da digestão anaeróbia.....	24
Figura 2: Ciclo do enxofre. ....	25
Figura 3: Distribuição percentual das espécies de sulfeto em meio aquoso, em função do pH, para a temperatura de 25°. ....	29
Figura 4: Fluxo de líquido entre as áreas q1 e q2. ....	38
Figura 5: Fluxograma da investigação experimental. ....	40
Figura 6: Esquemas e fotos dos reatores R1 e R2.....	41
Figura 7: Período de pesquisa de cada etapa.....	42
Figura 8: Esquema e foto do reator R3. ....	43
Figura 9: Período de pesquisa de cada etapa.....	44
Figura 10: Fluxômetro utilizado. ....	47
Figura 11: Medições de oxigênio dissolvido nas três etapas do reator R1.....	51
Figura 12: Medições de oxigênio dissolvido nas três etapas do reator R2.....	51
Figura 13: Medições de oxigênio dissolvido no reator R3. ....	53
Figura 14: Comportamento do sulfato ( $S^{-}SO_4^{2-}$ ) no reator R1 nas etapas I, II e III....	54
Figura 15: Comportamento do sulfato ( $S^{-}SO_4^{2-}$ ) no reator R2 nas etapas I, II e III....	54
Figura 16: Comportamento do sulfato ( $S^{-}SO_4^{2-}$ ) no reator R3. ....	56
Figura 17: Comportamento do sulfeto ( $S^{-}STD.L^{-1}$ ) no reator R1 nas etapas I, II e III..	57
Figura 18: Comportamento do sulfeto ( $S^{-}STD.L^{-1}$ ) no reator R2 nas Etapas I, II e III.	57
Figura 19: Comportamento do sulfeto ( $S^{-}STD.L^{-1}$ ) no reator R3. ....	58
Figura 20: Comportamento do enxofre elementar ( $mg S^0.L^{-1}$ ) no reator R3.....	60
Figura 21: Balanço de massa em termos das concentrações médias de enxofre total .....	61
Figura 22: Valores do Potencial Hidrogeniônico nas três etapas experimentais do reator R1. ....	62
Figura 23: Valores do Potencial Hidrogeniônico nas três etapas experimentais do reator R2. ....	63
Figura 24: Valores do Potencial Hidrogeniônico para o reator R3.....	63
Figura 25: Alcalinidade Total nas três etapas experimentais do reator R1. ....	64
Figura 26: Alcalinidade Total nas três etapas experimentais do reator R2. ....	65
Figura 27: Alcalinidade Total na etapa experimental no reator R3.....	65
Figura 28: Ácidos Graxos Voláteis nas três etapas experimentais do reator R1.....	66

Figura 29: Ácidos Graxos Voláteis nas três etapas experimentais do reator R2.....	66
Figura 30: Ácidos Graxos Voláteis na etapa experimental do reator R3. ....	67
Figura 31: Demanda Química de Oxigênio (Total e Filtrada) para o reator R1. ....	68
Figura 32: Demanda Química de Oxigênio (Total e Filtrada) para o reator R2. ....	69
Figura 33: Demanda Química de Oxigênio (Total e Filtrada) para o reator R3. ....	70
Figura 34: Sólidos Totais para os três reatores em todas as etapas experimentais. ....	71
Figura 35: Sólidos totais voláteis para os três reatores em todas as etapas experimentais. ....	72
Figura 36: Sólidos suspensos totais para os três reatores em todas as etapas experimentais. ....	73
Figura 37: Sólidos suspensos voláteis para os três reatores em todas as etapas experimentais. ....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos sistemas anaeróbios (Reator UASB).....	20
Tabela 2: Parâmetros, dimensionamento e aspectos operacionais dos reatores R1 – R2.....	42
Tabela 3: Parâmetros, dimensionamento e aspectos operacionais do reator R3. ....	43
Tabela 4: Parâmetros analisados no acompanhamento do desempenho dos reatores. ....	46
Tabela 5: Balanço de massa do enxofre durante as etapas I, II e III de monitoramento dos três Reatores. ....	59
Tabela 6: Parâmetros analisados das três etapas experimentais do reator R1. ....	86
Tabela 7: Parâmetros analisados das três etapas experimentais do reator R2. ....	87
Tabela 8: Parâmetros analisados durante a etapa experimental do reator R3.....	88
Tabela 9: Aplicação do teste Tukey com nível de significância a 5% para o oxigênio dissolvido para todas as etapas de cada reator.....	89

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT .....	ii
LISTA DE FIGURAS .....	iii
LISTA DE TABELAS .....	v
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1 Geral.....	18
2.2 Específicos .....	18
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
3.1 Sistemas de Tratamento Biológico de Águas Residuárias .....	19
3.2 Fundamentos do Processo de Digestão Anaeróbia .....	21
3.2.1 Hidrólise .....	21
3.2.2 Acidogênese.....	21
3.2.3 Acetogênese .....	22
3.2.4 Metanogênese.....	22
3.2.5 Sulfetogênese .....	22
3.3 Ciclo do Enxofre .....	24
3.4 Presença de Enxofre nas Águas Residuárias .....	26
3.5 O Íon Sulfato .....	27
3.6 Íon Sulfeto .....	28
3.7 Conversão do Sulfeto por Via Biológica .....	30
3.8 Conversão do Sulfeto por Via Química .....	32
3.9 Oxidação do Sulfeto a Enxofre Elementar ( $S^0$ ) .....	33
3.10 Técnicas para Remoção de Odores .....	35
3.11 Reator UASB com Adição de Oxigênio .....	36
3.12 Transferência de Oxigênio Gás-líquido .....	37
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
4.1 Localização do sistema experimental.....	40
4.2 Sistema experimental .....	40
4.2.1 Definição das etapas da pesquisa.....	40
4.2.2 Reatores R1 e R2.....	41
4.2.3 Reator R3.....	42
4.3 Alimentação dos sistemas R1 e R2.....	44
4.4 Alimentação do sistema R3.....	45
4.5 Acompanhamento e Monitoramento dos Sistemas .....	46
4.5.1 Análises desempenhadas nos afluentes e efluentes dos reatores.....	46
4.5.2 Monitoramento do oxigênio nos reatores .....	46
4.6 Balanço de Massa.....	47
4.7 Análise Estatística .....	48
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>50</b>
5.1 Concentrações de Oxigênio Dissolvido .....	50
5.2 Análise dos Parâmetros de Monitoramento.....	53
5.2.1 Remoção das formas de Sulfetos .....	53
5.2.2 Enxofre Elementar – $S^0$ .....	59
5.2.3 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	62
5.2.4 Alcalinidade Total.....	64
5.2.5 Ácidos Graxos Voláteis (AGV) .....	65
5.2.6 Remoção de Material Carbonáceo.....	67

5.2.7 Concentrações de Sólidos (ST, STV, SST e SSV).....	70
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>75</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>76</b>
APÊNDICE A – ESTATÍSTICA APLICADA PARA TODOS OS AFLUENTES E EFLUENTES DOS PARÂMETROS SULFATO, SULFETO, ENXOFRE ELEMENTAR, Ph, ALCALINIDADE TOTAL, AGV, DQO BRUTA, DQO FILTRADA, ST, STV, SST E SSV.....	86
APÊNDICE B – TESTE TUKEY COM NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA A 5% COM OS VALORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA TODAS AS ETAPAS DE CADA REATOR.....	89

## 1. INTRODUÇÃO

Os reatores anaeróbios de alta-taxa do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), assumiram posição de destaque dentre os sistemas disponíveis para o tratamento de águas residuárias por apresentar em diversas vantagens comparadas aos sistemas aeróbios convencionais. Entre estas vantagens destacam-se, os baixos custos de implantação e de operação, o baixo consumo energético e a baixa produção de lodo. No entanto, os reatores anaeróbios ainda apresentam algumas limitações, não completamente solucionadas até o presente momento, sendo uma delas o gerenciamento de emissões gasosas, notadamente o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), também conhecido como gás sulfídrico (CHERNICHARO & STUETZ, 2008).

Os compostos de enxofre de origem antropogênica poluem significativamente o ambiente e seu impacto é fortemente negativo em vários aspectos. Existem alguns problemas causados por tais compostos, como: chuva ácida, problemas de poluição em corpos hídricos, corrosão nas estruturas de aço e concreto, lixiviação, etc. Biotecnologias estão sendo desenvolvidas com base no conhecimento e na compreensão do ciclo biogeoquímico do enxofre na natureza, no qual as bactérias oxidantes de enxofre desempenham um papel fundamental nestas tecnologias.

Segundo Kaye e Jiang (2000), as reclamações a respeito dos odores emanados de ETE representam mais de 50% das denúncias ambientais encaminhadas pela população aos órgãos de controle ambiental, o que demonstra o aumento da intolerância por parte da comunidade, podendo ser atribuído a algumas razões, tais como: crescimento do número de habitações em regiões vizinhas à ETE existentes; centralização de unidades de tratamento de esgotos e lodo e crescimento da conscientização ambiental por parte da população (QUADROS *et al.*, 2008).

O cheiro desagradável oriundo das ETE é proveniente de compostos químicos orgânicos e inorgânicos que surgem principalmente a partir da degradação biológica de componentes presentes nos esgotos e são associados particularmente

com a atividade anaeróbia (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001; KARAGEORGOS *et al.*, 2008).

Entre todos os tipos de compostos odoríferos provenientes das ETE, o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é o principal gás relacionado ao mau odor (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001; ZHANG *et al.*, 2008). O  $H_2S$  é formado a partir da redução dissimilatória do íon sulfato ( $SO_4^{-2}$ ) e outros compostos à base de enxofre presentes nos esgotos. Na digestão anaeróbia, o sulfeto de hidrogênio é gerado pela redução de compostos de enxofre que são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação da matéria orgânica (CIRNE *et al.*, 2008; NOYOLA; MORGAN-SAGASTUME; LÓPEZ-HERNANDEZ, 2006; SUBTIL, 2007).

Além do desconforto que os odores podem causar às áreas circunvizinhas, deve-se lembrar que esses podem afetar a saúde das pessoas, principalmente daquelas que se expõem aos gases mais frequentemente, como é o caso dos operadores das ETE. O gás sulfídrico é altamente tóxico e irritante para o organismo, atuando sobre o sistema nervoso, olhos e vias respiratórias (ATSDR, 2006; SILVA, 2007).

Há muito tempo, busca-se um tratamento que combine a remoção do sulfato em reatores biológicos e a remoção do sulfeto produzido, o qual seria de suma importância. Diante disto, a oxidação do sulfeto a enxofre elementar se torna viável já que este pode ser removido pelo processo de flotação e ainda trazer vantagens econômicas com a sua recuperação e futura utilização pela indústria e agricultura (JANSSEN *et al.*, 1999). A oxidação do sulfeto em baixas concentrações de oxigênio dissolvido no meio tem como produto principal o enxofre elementar, por outro lado em altas concentrações de oxigênio dissolvido o íon sulfato é o principal produto gerado (ROOSTA *et al.*, 2011).

Aliando-se, portanto, a importância do tratamento de águas residuárias contendo compostos de enxofre com a necessidade de se encontrar alternativa viável e econômica para a baixa aeração, o presente trabalho investiga

concentrações diferentes de oxigênio inseridas em reatores anaeróbios - UASB buscando promover a conversão do sulfeto a enxofre elementar.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar a influência de diferentes concentrações de oxigênio dissolvido na oxidação de sulfetos em sistemas anaeróbios tratando esgoto sanitário.

### **2.2 Específicos**

- i. Avaliar o desempenho dos reatores UASBs, na presença de diferentes concentrações de oxigênio dissolvido, acima da zona de reação;
- ii. Quantificar as concentrações de sulfato e sulfeto presentes no afluente e efluente dos reatores UASBs;
- iii. Avaliar o desempenho de reatores UASBs submetidos à baixa aeração na redução do sulfato e oxidação do sulfeto a enxofre elementar, com base em diferentes concentrações de  $O_2$ ;
- iv. Quantificar o enxofre elementar produzido no reator UASB.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Sistemas de tratamento biológico de águas residuárias

As atividades humanas vêm causando diversos impactos sobre os recursos hídricos de forma contínua e degradante, isso se deve ao lançamento inadequado de poluentes nos corpos d'água receptores, com deterioração da qualidade da água (TUNDISI, 2003), provocando alteração na sua composição química (TUNDISI, 2008). Com isso, alternativas como o uso de sistemas de tratamento biológico de esgoto têm se tornado tema de grande importância, uma vez que têm como objetivo principal diminuir o aporte de constituintes indesejáveis ao meio ambiente.

Os processos biológicos de tratamento de águas residuárias ao longo do tempo vêm passando por transformações consideráveis, a fim de obter tratamentos eficientes e de baixo custo operacional. De modo geral, através de processos biológicos anaeróbios e aeróbios a matéria orgânica e alguns nutrientes presentes nos esgotos são estabilizados em substâncias mais simples e de baixo peso molecular (SOUSA e FORESTI, 2001).

Os sistemas anaeróbios utilizados para o tratamento de águas residuárias podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas de baixa taxa e sistemas de alta taxa, sendo os sistemas de baixa taxa são aqueles ditos tradicionais e os sistemas de alta taxa, os sistemas modernos. Os digestores de alta taxa são utilizados principalmente para tratar águas residuárias com alta concentração de matéria orgânica, no entanto a aplicação desses sistemas para esgotos diluídos é cada vez mais comum (METCALF; EDDY, 2003). Isso acontece porque, ao contrário dos sistemas anaeróbios convencionais, tais como lagoas anaeróbias e fossas sépticas, os reatores anaeróbios de alta taxa são projetados para ter contato intensivo entre material orgânico do afluente e o lodo no sistema, ao mesmo tempo em que se procura manter grande quantidade de lodo no sistema através de um mecanismo eficiente de retenção. Diante de tais razões os sistemas modernos podem operar com tempos de permanência curtos e longos tempos de retenção de sólidos (CHONG *et al.*, 2012).

O desenvolvimento do reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo denominado UASB da nomenclatura em inglês: “Upflow Anaerobic Sludge Blanket”, desenvolvido na década de 70 por Gatze Lettinga e sua equipe na Universidade de Wageningen – Holanda (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994), foi um avanço muito importante no tratamento anaeróbio de águas residuárias.

Atualmente os sistemas anaeróbios de alta taxa estão sendo muito utilizados para o tratamento de águas residuárias com baixa carga orgânica, como esgoto sanitário, o reator UASB tornou-se o sistema mais aplicado na prática. Dessa forma representa um grande avanço na aplicação da tecnologia anaeróbia para o tratamento direto de águas residuárias, sejam de natureza simples ou complexa, de baixa ou de alta concentração, solúveis ou com material particulado. Como qualquer reator biológico, possui vantagens e desvantagens (**Tabela 1**), no entanto sua utilização tem demonstrado ser ele o de maior sucesso entre os reatores anaeróbios, até o momento (KATO *et al.*, 1999).

**Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos sistemas anaeróbios (Reator UASB).**

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Boa eficiência de remoção mesmo com carga elevada e baixas temperaturas;</li> <li>✓ Simplicidade na construção e operação;</li> <li>✓ Flexibilidade, pois são facilmente aplicados em diferentes escalas;</li> <li>✓ Menores requisitos de área;</li> <li>✓ Baixo consumo de energia;</li> <li>✓ Produção de energia na forma de metano;</li> <li>✓ Baixa produção de lodo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Longo período para partida devido à baixa taxa de crescimento dos organismos metanogênicos;</li> <li>• Geração de maus odores;</li> <li>• Baixa capacidade de tolerar cargas tóxicas;</li> <li>• Baixa remoção de patógenos e de nutrientes;</li> <li>• Necessidade de pós-tratamento para alcançar os padrões de lançamento em corpos receptores.</li> </ul>

**Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).**

Apesar das suas grandes vantagens, os reatores anaeróbios dificilmente produzem efluentes que atendem aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental, tornando-se necessárias unidades de pós-tratamento a jusante do reator (CHERNICHARO, 2007).

## **3.2 Fundamentos do processo de digestão anaeróbia**

A digestão anaeróbia é um processo microbiológico em que na ausência de oxigênio a matéria orgânica é convertida biologicamente em uma mistura de gases, principalmente, metano e dióxido de carbono. A produção desses gases acontece em diversos ambientes naturais, tais como, nos pântanos, sedimentos de lagos e rios e no aparelho digestivo de animais superiores (CHERNICHARO, 1997).

Na digestão anaeróbia ocorre uma interação entre os microrganismos e o substrato em diferentes estágios, podendo ser subdividido em quatro etapas principais (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), podendo ocorrer a sulfetogênese, a qual depende das características do esgoto a ser tratado (WEILAND, 2010).

### **3.2.1 Hidrólise**

As bactérias não são capazes de assimilar matéria orgânica particulada, sendo assim a matéria orgânica complexa é transformada em compostos solúveis mais simples (menor massa molar), através de enzimas extracelulares excretadas pelas bactérias fermentativas. Os aminoácidos são formados pela hidrólise das proteínas, enquanto que os carboidratos são hidrolisados em açúcares simples e os lipídios solúveis em ácidos graxos. Os fatores que afetam o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado são: temperatura operacional do reator, tempo de residência do substrato, tamanho da população bacteriana e pH (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

### **3.2.2 Acidogênese**

As bactérias fermentam os compostos resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa, produzindo substâncias orgânicas simples, ácidos, álcoois e compostos minerais. Os principais produtos formados são ácido propiônico, ácido butírico, ácido acético, ácido lático, ácido valérico, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), hidrogênio (H<sub>2</sub>) e novas células microbianas. Diante da grande quantidade de ácidos gerados, essa etapa é denominada fase ácida. Este grupo de bactérias é o que mais se beneficia energeticamente, apresentando as mais

elevadas velocidades de crescimento do consórcio, sendo limitadas apenas por uma eventual limitação da etapa da hidrólise (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

### **3.2.3 Acetogênese**

Nesta fase ocorre a conversão dos produtos da acidogênese em compostos que são substratos para a produção de metano. As bactérias sintróficas acetogênicas convertem os compostos intermediários como propionato e butirato em acetato, dióxido de carbono e hidrogênio. Para que esta fase seja viável é necessário que se limite a pressão de hidrogênio; isso é possível através das reações bioquímicas das arqueas hidrogenotróficas que usam hidrogênio para a redução de  $\text{CO}_2$  para  $\text{CH}_4$ . Portanto a estabilidade na digestão anaeróbia de material orgânico em sistemas de tratamento depende da cooperação entre bactérias acidogênicas que são produtoras de hidrogênio e arqueas consumidoras de hidrogênio (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

### **3.2.4 Metanogênese**

Consiste na produção de metano pelos microrganismos metanogênicos acetoclásticos e hidrogenotróficos. Os microrganismos acetoclásticos são os grandes responsáveis pela remoção da matéria orgânica existente, convertendo o acetato em metano. Porém, esses seres tem um tempo de geração muito lento, além de precisarem de condições ambientais adequadas. Os microrganismos hidrogenotróficos sintetizam o metano através do formiato, gás carbônico e hidrogênio (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

### **3.2.5 Sulfetogênese**

Os efluentes que contêm compostos de enxofre passam por esta etapa. Sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto durante esse processo, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, as quais são denominadas bactérias redutoras de sulfato ou bactérias sulforredutoras (BRS). Tais bactérias na presença de elevadas concentrações de sulfato impulsionam alterações nas rotas metabólicas, que acabam competindo com as bactérias

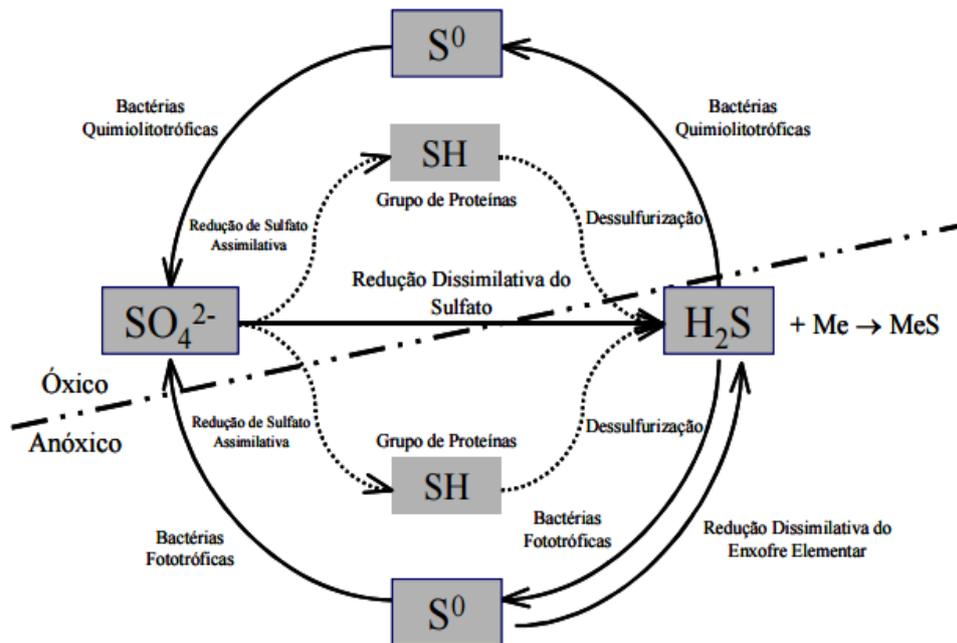
fermentativas acetogênicas e metanogênicas pelo substrato disponível, sendo as favorecidas pela sua cinética mais rápida de crescimento. A formação elevada de sulfeto é tóxica para as metanobactérias (VERSIANE, 2005).

As bactérias sulforredutoras encontram-se divididas em dois grandes grupos, bactérias sulforredutoras que oxidam seus substratos de forma incompleta até o acetato e bactérias sulforredutoras que oxidam seus substratos completamente até o gás carbônico.

Muitas bactérias reduzem pequenas quantidades de sulfato para síntese dos componentes celulares que contêm enxofre, sendo isto conhecido como redução assimilatória de sulfato. Já na redução dissimilatória as BRS reduzem grandes quantidades de sulfato para obterem energia e gerar sulfetos. Essas bactérias são consideradas um grupo muito versátil de microrganismos, capazes de utilizar uma ampla gama de substratos, incluindo: toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos. Na **Figura 1** é possível observar todos os processos da digestão anaeróbia.



Figura 2: Ciclo do enxofre.



Fonte: (Adaptado de Madigan *et al.*, 2002).

O enxofre é um dos dez elementos de maior quantidade na Terra, sendo abundantemente encontrado na crosta terrestre, é encontrado principalmente na forma de sulfatos solúveis. O enxofre na forma de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é um dos ânions em maior abundância no mar. As principais formas de utilização dos compostos de enxofre estão associadas à agricultura e à indústria, com a produção de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e fertilizantes, pigmentos inorgânicos, papel e polpa de celulose, açúcares, explosivos e cosméticos (LENS *et al.*, 1998). Diante desta extensa utilização, o ciclo do enxofre tem sofrido sérias interferências associadas a formas de poluição, tais como: chuva ácida e geração de sulfetos que, na sua grande maioria apresentam toxicidade aos seres vivos, dependendo das concentrações geradas, além de trazer consigo problemas como o mau odor e a corrosão.

O lançamento das águas residuárias com alta concentração de sulfato transformam-se em um dos grandes responsáveis pela contaminação e desequilíbrio do ciclo do enxofre no meio ambiente. Em sua forma orgânica, o enxofre é um componente essencial à vida na Terra, e está contido em diversos aminoácidos na forma de radical sulfidrílica ( $\text{SH}$ ), além de ser componente essencial de várias coenzimas. No ar, pode-se encontrar dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), sulfeto de hidrogênio

e dimetilsulfeto, sendo que na forma de  $H_2S$  é resultante da atividade vulcânica e do metabolismo microbiano (LENS & KUENEN, 2001; BITTON, 2005).

Os microrganismos exercem papel importante para a reciclagem de vários elementos na natureza, dentre eles o enxofre e ferro, além de carbono e nitrogênio. Assim, em um ciclo biogeoquímico, ocorrem reações de oxidação e redução, uma vez que o elemento é transferido pelo ecossistema (MADIGAN E MARTINKO, 2004). Interferências nestes ciclos naturais podem causar danos gravíssimos ao meio ambiente e dentre os recursos naturais afetados, os corpos hídricos sofrem a maior carga de impactos (BARBOSA *et al.*, 2009).

Além das formas inorgânicas de enxofre, vários compostos orgânicos do mesmo podem também ser metabolizados por bactérias e eles participam do ciclo biogeoquímico do enxofre. Muitos desses compostos de odor desagradável são altamente voláteis, podendo, dessa forma, adentrar a atmosfera (MADIGAN, 2010). Vários compostos sulfurados inorgânicos são importantes aceptores de elétrons na respiração anaeróbia. O sulfato, a forma mais oxidada do enxofre, é reduzido por bactérias redutoras de sulfato, grupo amplamente presente na natureza. O produto final da redução do sulfato é o sulfeto de hidrogênio,  $H_2S$ , um importante produto natural que participa de muitos processos biogeoquímicos (MADIGAN, 2010).

### **3.4 Presença de enxofre nas águas residuárias**

Dentre os vários compostos existentes em águas residuárias o enxofre é um dos mais importantes nutrientes para o metabolismo de microrganismos. No esgoto o enxofre é originário das fezes e águas de abastecimento e está presente principalmente como sulfatos e sulfetos inorgânicos e enxofre orgânico. O enxofre está sendo constantemente transformado e transportado no meio ambiente e, muitas dessas transformações podem causar alteração como, por exemplo, a corrosão, a toxicidade e a liberação de odores. As modificações podem envolver reações de oxidação-redução química ou podem acontecer espontaneamente ou conjuntamente aos processos biológicos tais como redução assimilatória e dissimilatória, e dessulfuração. Ambientes anaeróbios são ideais para o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato causando um aumento nas concentrações de sulfeto (SILVA *et al.*, 2000).

O consumo de enxofre no Brasil decorre, principalmente, de sua aplicação na agricultura (53%) nas indústrias químicas (47%) para produção de ácido sulfúrico, sendo que 70 a 80 % do produto destinam-se à produção de fertilizantes. O enxofre é utilizado, ainda, em outros importantes setores industriais, tais como para a fabricação de pigmentos inorgânicos, papel celulose, borracha, bissulfeto de carbono, explosivos, açúcar e cosméticos. Portanto, grande parte do enxofre importado é lançada em nossos rios na forma de sulfato, contribuindo para a degradação dos cursos d'água brasileiros (SARTI, 2008).

### 3.5 O Íon sulfato

A forma mais estável e difundida dos compostos de enxofre é o íon de sulfato, podendo ser encontrado nos mais diversos tipos de águas residuárias, desde o esgoto sanitário, na concentração de 20 a 50  $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{mg.L}^{-1}$  (METCALF e EDDY, 1991), até em descartes industriais, a exemplo as plantas de processamento de papel, podem apresentar concentrações que variam entre 12.000 a 35.000  $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{mg.L}^{-1}$  (SILVA, 2005).

Lens *et al.* (1998) dizem que as emissões de águas contaminadas por sulfato podem ter duas origens distintas, naturais ou antropogênicas. As emissões naturais são provenientes principalmente de águas oceânicas e de sais minerais inorgânicos presentes no solo, nos quais o sulfato pode ser dissolvido pela percolação de águas pluviais e carregado para camadas inferiores do solo, onde podem sofrer transformações metabólicas pelas bactérias redutoras de sulfato, produzindo, desta forma, sulfetos que combinados com metais pesados, assumem uma forma insolúvel. Estes sulfetos insolúveis podem ser reoxidados por águas subsuperficiais (percolação de água pluvial), gerando águas ricas em sulfato.

As emissões antropogênicas compreendem desde as águas de esgoto doméstico, até emissões industriais de compostos de enxofre, tais como: enxofre, sulfitos, sulfatos, etc. Estes podem vir a ser convertidos a sulfato no meio ambiente durante o ciclo biogeoquímico do enxofre.

A presença de sulfato na água pode causar gosto amargo, provocar diarreia e desidratação, tanto no homem quanto nos animais, e problemas de corrosão em

tubulações (LENS *et al.*, 1998). Uma das formas de mitigar os efeitos da presença do sulfato é o tratamento destes efluentes antes que os mesmos alcancem os corpos d'água. Uma técnica amplamente empregada na remoção do sulfato de águas contaminadas é o tratamento químico com carbonato de cálcio. Todavia, essa técnica mostra desvantagens, como: a produção de grande volume de lodo; necessidade de tratamento deste lodo; ineficiência na remoção de metais e até mesmo do próprio sulfato (MAREE *et al.*, 2004). Assim, recentemente, vários estudos vêm mostrando que o tratamento biológico pode ser uma estratégia promissora para este tipo de efluente (KAPPLER E DAHLL, 2001; FREDERIKSEN E FINSTER, 2003; KAKSONEN *et al.*, 2003).

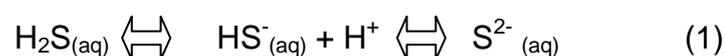
Apesar do íon sulfato ser um composto não tóxico e não volátil, a sua emissão é considerada ambientalmente impactante, pois a alta concentração do íon provoca um desequilíbrio no ciclo biogeoquímico do enxofre. O acúmulo de sedimentos ricos em sulfato nos corpos hídricos naturais é um problema global e pode causar a liberação de sulfetos tóxicos podendo provocar danos ao meio ambiente (PSENNER, 1994). De forma geral, os impactos causados pelo sulfato dependem da forma de emissão e da localidade, mas estão, em sua maioria, ligados aos corpos hídricos e ao solo, onde o íon pode solubilizar metais pesados (BITTON, 2005).

### 3.6 Íon sulfeto

O produto da redução do sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é o íon sulfeto e está distribuído nas formas  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  (formas ionizadas),  $\text{H}_2\text{S}$  (sulfeto de hidrogênio) e sulfetos metálicos.

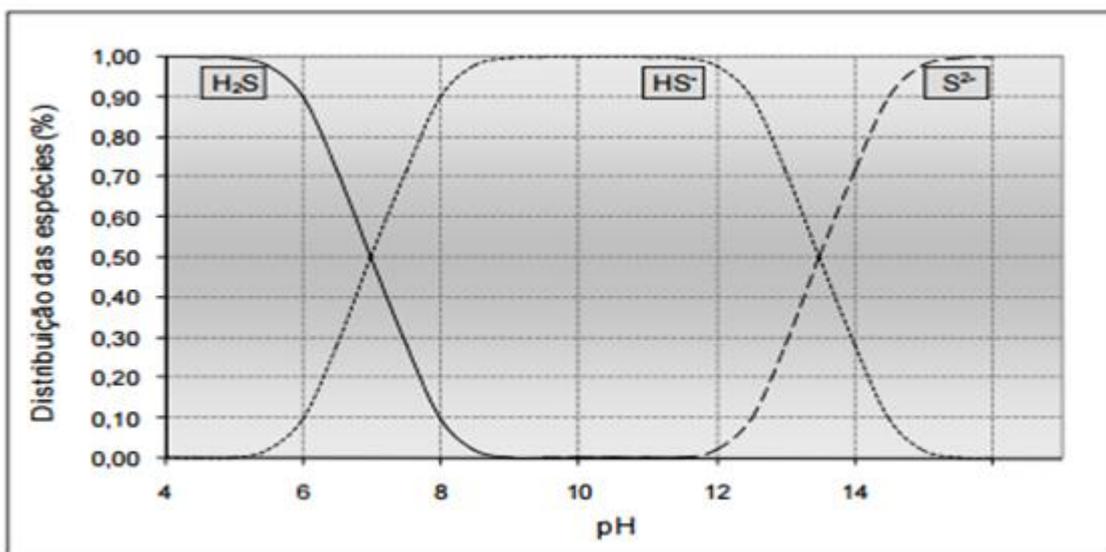
A emissão do sulfeto está ligada às atividades antropogênicas, tais como descartes industriais ou, até mesmo, como produto de processos anaeróbios aplicados ao tratamento de águas residuárias contendo sulfato (LENS *et al.*, 1998).

A distribuição das formas de sulfeto acontece de acordo com o equilíbrio físico-químico. Quando em solução, o equilíbrio é regido pela seguinte **Equação 1** (LENS *et al.*, 1998):



A distribuição acontece em função do pH (**Figura 3**). Em pH neutro, o equilíbrio químico de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HS}^-$  é o de maior importância e pequenas variações na faixa compreendida entre 6,0 e 8,0 alteram de forma significativa as concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ . A forma dissociada ( $\text{HS}^-$ ) predomina para valores de pH entre 7 e 12. Observa-se também na **Figura 3** que a espécie  $\text{S}^{2-}$  se torna mais estável em pH básico e que, na faixa de 7,5 a 9,0, as concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  representam menos de 20% do sulfeto total. Porém a concentração de sulfeto livre ( $\text{S}^{2-}$ ) é desprezível para faixa abordada no tratamento de esgotos (SOUZA, 2010).

**Figura 3: Distribuição percentual das espécies de sulfeto em meio aquoso, em função do pH, para a temperatura de 25°.**



Fonte: Chernicharo (2007).

Os descartes industriais, como efluentes de curtumes, indústria petroquímica, indústria têxtil, entre outras, são as fontes antropogênicas ligadas à emissão de sulfeto (JANSSEN *et al.*, 1999). Além dessas fontes, o sulfeto é liberado em efluentes de reatores anaeróbios, quando os mesmos são aplicados ao tratamento de águas residuárias contendo sulfato. A produção ou emissão de sulfeto são consideradas um grande problema pela sua toxicidade. O sulfeto apresenta como características mau odor, caráter corrosivo, alta demanda por oxigênio (LENS *et al.*, 2002) além de ser prejudicial à saúde humana, principalmente aos sistemas respiratório e nervoso central (REIFFENTIEN *et al.*, 1992). Tornando o tratamento de águas com elevadas concentrações de sulfeto de extrema importância, não apenas

pelo desequilíbrio do ciclo causado pelo seu lançamento no ambiente, mas também por acarretar impactos no setor econômico e social.

Os sistemas anaeróbios, aplicados ao tratamento de águas residuárias contendo sulfato, geram sulfeto como produto final. O sulfeto constitui um dos principais problemas nas estações de tratamento, devido, principalmente, ao seu mau odor, natureza corrosiva e potencial toxicidade à biota (KUENEN & ROBERTSON, 1992). Sendo assim, o sulfeto gerado em sistemas anaeróbios deve ser removido e, para isso, podem ser empregados sistemas de oxidação química do sulfeto com uso de cloro, ozônio, permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio. Lens *et al.* (1998) se referem à remoção do sulfeto por precipitação com metais, do sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), absorção em solução aquosa, adsorção ou conversão biológica (SUBLETTE, 1990; SYED *et al.*, 2006); ABATZOGLOU; BOIVIN, 2008). O produto final desses processos pode ser o sulfato, gerando o chamado ciclo fútil, polissulfetos ou o enxofre elementar.

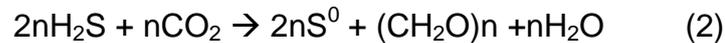
Segundo Janssen *et al.*(1999) a oxidação do sulfeto a enxofre elementar se torna interessante, podendo ser removido por sedimentação e ainda traz vantagens econômicas com a sua recuperação e posterior utilização pela indústria e agricultura.

### **3.7 Conversão do sulfeto por via biológica**

A oxidação biológica do sulfeto pode ocorrer em condições aeróbias, anóxicas ou anaeróbias com oxigênio, nitrato ou dióxido de carbono atuando, respectivamente como aceptores de elétrons (CAMILOTI, 2012).

Os processos biológicos podem ser aeróbios ou anaeróbios, ambos utilizam sulfobactérias. O processo anaeróbio é vantajoso, devido à simplicidade operacional e baixo custo. A oxidação biológica de sulfeto pode ser parcial, a enxofre elementar ( $S^0$ ), ou completa, a sulfato ( $SO_4^{-2}$ ), sendo que a oxidação biológica pode ocorrer mesmo quando o  $H_2S$  está presente em baixas concentrações (ELSHAHED *et al.*, 2003).

Janssen *et al.* (1999) fazem referência a dois tipos de processos biotecnológicos para conversão do sulfeto a enxofre elementar. O primeiro, em condições anaeróbias, é mediado pelos microrganismos fotoautotróficos do gênero Chlorobiaceae e Chromatiaceae de acordo com a **Equação 2**:



A principal desvantagem desse processo é a necessidade de luz artificial e soluções transparentes e também o fato das bactérias fototróficas armazenarem enxofre dentro das células, impossibilitando a separação entre célula e composto (JANSSEN *et al.*, 1999)

O segundo processo é realizado por bactérias quimiolitotróficas do gênero Thiobacillus. Este processo ocorre em condições aeróbias e pode ser descrito pelas **Equações 3 e 4**:



Observa-se que o sulfeto pode ser reoxidado diretamente a sulfato. Nesse caso, o processo não é vantajoso do ponto de vista de tratamento de águas residuárias, visto que estabelece um ciclo sem tanta importância (JANSSEN *et al.*, 1998).

O sulfeto também pode ser oxidado a enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ), através de uma via com concentração limitada de oxigênio (<0,1 mg/L). Esse processo é vantajoso na remoção das formas ionizadas e também na energia utilizada no processo para aeração (JANSSEN *et al.*, 1998).

Vários estudos têm demonstrado a viabilidade de promover a oxidação biológica de sulfeto (SILVA *et al.*, 2002, KLEINJAN *et al.*, 2003, FERRERA *et al.*, 2004, KRISHNAKUMAR *et al.*, 2005, LOWACHARIN; ANNACHHATRE (2010), FAJARDO *et al.*, 2012). Não obstante, a maioria desses estudos investigou o processo de remoção biológica de sulfeto em reatores inoculados com cultura pura

(ou mista) de bactérias e/ou investigaram a remoção de sulfeto de águas residuárias sintéticas ricas em sulfeto. Poucos são os estudos que investigaram a remoção biológica de sulfeto de efluente de reatores anaeróbios tratando esgotos, contendo baixa concentração de sulfeto dissolvido, e que analisaram a estrutura da comunidade bacteriana formada nos reatores.

### 3.8 Conversão do sulfeto por via química

Segundo Camiloti (2012), a oxidação química relaciona-se com a ocorrência espontânea em soluções aquosas que contenham sulfeto na presença de oxigênio.

González – Sánchez; Revah (2007), descreveram alguns fatores que podem interferir a cinética da oxidação química, como relação molar sulfeto/oxigênio, pH, temperatura e presença de catalisadores ou inibidores.

Steudel (2000) descreveu as reações de oxidação do sulfeto e seus principais produtos formados: enxofre elementar, tiosulfato, sulfito e sulfato.

Kleinjan *et al.* (2003) observaram a formação de enxofre elementar em pH igual a 7,0 e que a oxidação química do sulfeto a enxofre elementar apresenta, como intermediários, íons polissulfetos. A oxidação dos íons polissulfetos ocorre mais rapidamente e, assim, eles se tornam catalisadores da oxidação do sulfeto.

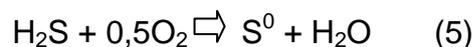
Para valores de pH abaixo de 9,0, mudanças de concentração foram observadas de acordo com a estequiometria. Já para valores de pH maiores que 9,0, tiosulfato e sulfeto adicional foram formados (CAMILOTI, 2012).

Janssen *et al.* (1997) observaram a queda na conversão a enxofre elementar quando houve aumento da produção de tiosulfato. Kleinjan *et al.* (2003) atribuíram a formação do tiosulfato à baixa estabilidade do  $S^0$  recém formado. Desta forma, os autores concluíram que a conversão do  $S^0$  formado pela oxidação química é mais rápida do que a conversão do material coloidal do enxofre formado biologicamente. Isto se deve à característica hidrofílica das partículas produzidas biologicamente, assim como por estarem associadas às células geradoras (JANSSEN *et al.*, 1999; KLEINJAN *et al.*, 2003).

### 3.9 Oxidação do sulfeto a enxofre elementar (S<sup>0</sup>)

Diante das conversões ocorridas no ciclo do enxofre, uma parte do sulfeto pode ser oxidada a enxofre elementar (S<sup>0</sup>) que pode ser removido do sistema por processos físicos, como sedimentação, por exemplo, tornando essa recuperação muito valiosa, pois o enxofre pode ser usado novamente em diferentes processos industriais, sendo um deles na produção de ácido sulfúrico, como também na agricultura e composição de fertilizantes (CAMILOTI, 2012).

A decomposição do H<sub>2</sub>S por microrganismos quimioautotróficos ocorre em condições aeróbicas, com o O<sub>2</sub> como um receptor de elétrons ou em condições anaeróbicas, com receptores de elétrons alternativos, dependendo do tipo de bactéria (SYED *et al.*, 2006). Já no caso de um sistema aeróbico de biofiltração para a remoção do H<sub>2</sub>S, as seguintes **Equações** bioquímicas globais (**5 e 6**) ocorrem (OYARZÚN *et al.*, 2003; RAMÍREZ-SÁENZ *et al.*, 2009; ROOSTA *et al.*, 2011):



É possível observar que nas reações químicas apresentadas, a oxidação do sulfeto em baixas concentrações de oxigênio dissolvido no meio tem como produto principal o enxofre elementar, por outro lado, em altas concentrações de oxigênio dissolvido o íon sulfato é o principal produto gerado (ROOSTA *et al.*, 2011). A oxidação do sulfeto, na presença de oxigênio, ocorre tanto quimicamente como biologicamente (VAN DER ZEE *et al.*, 2007). A micro-oxigenação em reatores anaeróbios tem sido apresentada como uma técnica competitiva para reduzir a necessidade de equipamentos adicionais ou emprego de outras unidades para realizar a dessulfurização do biogás e do efluente, uma vez que o próprio lodo apresenta bactérias responsáveis pela oxidação do sulfeto (DÍAZ *et al.*, 2011).

O enxofre elementar pode ser tanto reduzido como oxidado. A redução de enxofre a sulfeto (uma forma de respiração anaeróbia) é um importante processo ecológico, especialmente entre as *Archaea* hipertermofílicas. Embora as bactérias redutoras de sulfato possam também realizar essa reação, a maior parte da redução de enxofre na natureza é realizada por redutores de enxofre filogeneticamente

distintos, organismos incapazes de reduzir o sulfato. No entanto, os habitats dos redutores de enxofre geralmente são os mesmos dos redutores de sulfato, assim, do ponto de vista ecológico, os dois grupos formam uma associação metabólica. (MADIGAN, 2010)

Ambientes com ampla variedade de microrganismos são capazes de oxidar e reduzir espécies de enxofre. A estrutura da comunidade microbiana responsável pela oxidação de sulfeto é influenciada pelas condições que prevalecem no ambiente, tais como: pH, temperatura, concentrações de sulfeto e sulfato, potencial redox, disponibilidade de luz e matéria orgânica (ELSHAHED *et al.*, 2003).

O enxofre elementar ( $S^0$ ) é quimicamente estável, sendo oxidado com facilidade por bactérias quimiolitotróficas oxidantes de enxofre, como *Thiobacillus* e *Acidithiobacillus*. O enxofre elementar é insolúvel e, portanto, as bactérias que o oxidam devem ligar-se aos cristais de enxofre para obter seu substrato. A oxidação do enxofre elementar resulta na formação de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e, desse modo, a oxidação do enxofre caracteriza-se por promover uma diminuição do pH do ambiente (MADIGAN, 2010).

Diversos organismos, incluindo plantas superiores, algas, fungos e vários procariontes utilizam  $SO_4^{-2}$  como fonte de enxofre para síntese celular, realizando a redução assimilatória do íon sulfato. Nesse processo, o sulfeto gerado é imediatamente convertido a enxofre orgânico na forma de aminoácidos. O  $H_2S$  pode resultar da decomposição anaeróbia, por bactérias proteolíticas (*Clostridium*, *Vellionella*), da matéria orgânica contendo aminoácidos de enxofre (S), tais como metionina, cisteína e cistina (MADIGAN *et al.*, 2010).

A redução desassimilatória do sulfato é a mais importante fonte de  $H_2S$  em sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos sanitários. Essa redução é realizada por bactérias redutoras de sulfato (BRS), microrganismos anaeróbios estritos pertencentes a diversos gêneros, incluindo *Desulfovibrio*, *Desulfobulbus*, *Desulfomonas*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Thermodesulfobacterium* (MADIGAN *et al.*, 2010).

### 3.10 Técnicas para remoção de odores

Nos dias atuais observa-se o aumento do número de estações de tratamento de esgotos (ETE) que é resultante de uma maior preocupação com a qualidade das águas do nosso planeta e também com o bem-estar da população, oferecendo melhores condições sanitárias e uma melhora na qualidade do meio ambiente. Porém, a relação entre esses sistemas de tratamento e a população nem sempre é harmônica, devido aos incômodos que essas unidades podem provocar em áreas residenciais, tais como: ruídos, tráfego pesado, poluição visual, aumento na população de vetores e a geração de odores desagradáveis, sendo este último a maior causa de reclamações e ações contra companhias de saneamento (MADIGAN, 2010).

O cheiro desagradável oriundo das ETE é proveniente de compostos químicos orgânicos e inorgânicos que surgem principalmente a partir da degradação biológica de componentes presentes nos esgotos e são associados particularmente com a atividade anaeróbia (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001; KARAGEORGOS *et al.*, 2008).

O principal fator de geração de maus odores em sistemas de esgotamento sanitário é o gás sulfídrico formado pela sulfetogênese em estações de tratamento. A grande maioria das estações de tratamento de esgotos (ETEs) opera com o sistema anaeróbio. Como resultado, há a formação de sulfetos e, conseqüentemente, o desprendimento de gás sulfídrico no efluente. Os maus odores formados pelo gás sulfídrico desprendido afetam toda a região em torno de uma ETE, podendo ser potencialmente perigoso, para a população e para os operadores das ETEs devido à sua grande toxicidade. (CHERNICHARO, 1997).

Há uma competição entre as bactérias sulforedutoras (reduzidoras de sulfatos e outros compostos derivados de enxofre a sulfetos e, por fim, resultando na combinação sulfeto de hidrogênio) e as outras bactérias que atuam de fato no processo de degradação da matéria orgânica. Esta competição é função tanto do pH do meio quanto da relação  $DQO/SO_4^{-2}$  na água residuária. A produção excessiva de sulfetos provoca danos ao sistema de tratamento de esgotos, seja pelo efeito de redução da eficiência, seja pela exalação de maus odores através da emissão do

gás sulfídrico ou pela corrosão em estruturas metálicas e de concreto (CHERNICHARO, 1997).

Os agentes principais de formação do gás sulfídrico encontrados são os seguintes (CHERNICHARO, 1997): Presença de grandes quantidades de sulfatos e/ou compostos derivados de enxofre no esgoto a ser tratado; Sobrecarga de esgoto com conseqüente diminuição do tempo de detenção; Elevadas concentrações de ácidos voláteis no reator; Alcalinidade reduzida; Baixo pH; Baixas temperaturas no esgoto. Em relação à emissão de gás sulfídrico para a atmosfera, encontram-se na literatura algumas alternativas possíveis de serem aplicadas: Para gás sulfídrico extraído pelo coletor de gás (BARRIGA, 1997): Queima do biogás (conversão em óxidos de enxofre); Adsorção com carvão ativado; Adsorção com líquido pouco volátil (torres empacotadas e torres de bandeja); Filtros biológicos (torres empacotadas) e biofiltros; Precipitação química (selo hídrico resultando FeS); Filtro químico (a exemplo do ferro metálico tipo esponja de aço utilizado na ETE Santa Quitéria – Curitiba – PR). Para o gás sulfídrico dissolvido no efluente (CHERNICHARO, 1997): Cobertura do reator; Pós-tratamento por precipitação química, oxidação química ou bioquímica; Sistema de captação submersa do efluente (águas em calmaria).

### **3.11 Reator UASB com adição de oxigênio**

Este processo consiste na adição de oxigênio em pequenas concentrações no interior de digestores anaeróbios criando condições microaeróbias, para promover a inibição do H<sub>2</sub>S formado a partir da redução do sulfato (JENICEK *et al.*, 2010).

A oxigenação em biorreatores anaeróbio é classificada como uma alternativa viável, no tratamento de águas residuárias ricas em sulfato para reduzir o sulfeto de hidrogênio presente no biogás (KHANAL; HUANG, 2003). A baixa aeração aplicada de forma moderada no tratamento anaeróbio de águas residuárias com baixas concentrações de sulfato tem demonstrado bom desempenho, revelando-se bastante eficiente na oxidação do sulfeto quando comparada a outros processos oxidativos (VAN DER ZEE *et al.*, 2007).

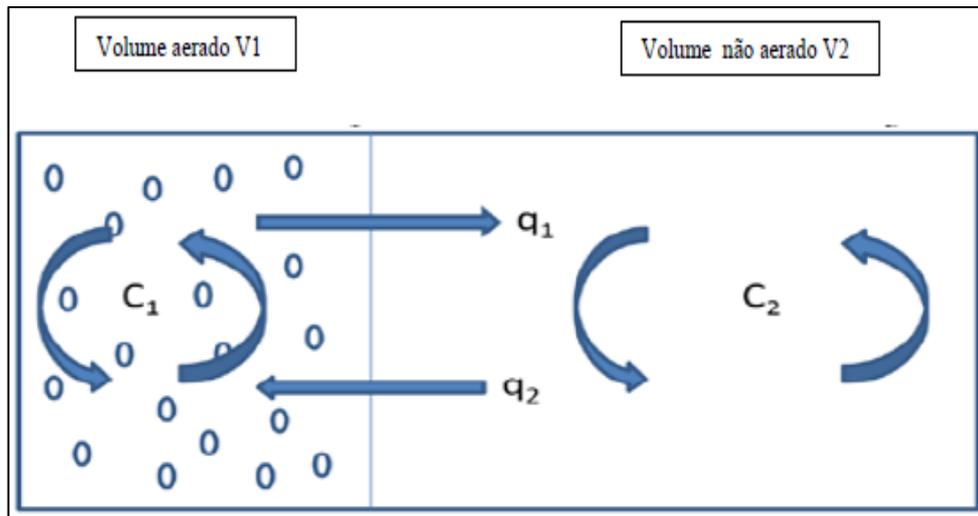
Mesmo com o desenvolvimento tecnológico dos processos anaeróbicos de tratamento de efluentes, ainda persiste uma questão, relacionada ao desempenho dos reatores em função dos possíveis efeitos da entrada de oxigênio dissolvido. Acreditava-se que a possível presença de oxigênio dissolvido nos reatores anaeróbios causaria problemas nos sistemas, entretanto, muitos efluentes podem conter oxigênio dissolvido.

### 3.12 Transferência de oxigênio gás-líquido

A equação química da conversão do sulfeto em enxofre elementar demonstra que a concentração de oxigênio dissolvido é a chave principal para o controle do processo de oxidação. De acordo com a concentração de oxigênio no meio líquido, o sulfeto pode ser levado a enxofre elementar ou a sulfato, o que não se tornaria desejável. Por isso é imprescindível que os mecanismos de transferência de oxigênio do meio gasoso para o meio líquido sejam conhecidos e mensurados para a efetiva microaeração do meio.

Frändriks (2011), em seu trabalho cita métodos alternativos para avaliação do desempenho da transferência de oxigênio. Dentre esses modelos destaca-se, mais próximo do sistema utilizado neste trabalho, o modelo observado na **Figura 4**, o qual trabalha com um volume de água aerada e um volume de água não aerada. Esse modelo diz que o fluxo de líquido acontece entre as áreas  $q_1$  e  $q_2$ , que resulta nas concentrações de oxigênio dissolvido em cada área indicada por  $C_1$  e  $C_2$ . A transferência de oxigênio ocorre por meio de bolhas de ar na água, cujo volume total é dividido em duas partes diferentes. Existem duas conexões de passagem do líquido as quais conectam os dois volumes de água e geram uma mistura entre eles, dessa forma supõe-se que o oxigênio está contido nas duas áreas.

Figura 4: Fluxo de líquido entre as áreas q1 e q2.



Fonte: Frändriks, (2011).

O processo de reoxigenação da água, sob ação de borbulhamento é bastante conhecido. A variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) na água pode ser descrita pela **Equação 7**:

$$\frac{dC}{dt} = K_{la} * (C_S - C_L) \quad (7)$$

Com a condição inicial:

$$t = 0 \rightarrow C_L = C_0$$

A integração da equação 7 resulta na **Equação 8**:

$$C_L = C_S + (C_0 - C_S)e^{-K_{La} * t} \quad (8)$$

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 ( $\text{s}^{-1}$ );

$C_S$ : concentração de saturação de oxigênio dissolvido no líquido ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

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

$C_L$ : concentração de oxigênio dissolvido no esgoto bruto ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

No modelo apresentado por Frändriks (2011) espera-se que o volume de água no tanque seja completamente homogeneizado. Se as bolhas de ar forem distribuídas uniformemente, será possível supor que ocorre transferência de oxigênio em todo o volume utilizado, mas em alguns casos podem existir apenas bolhas presentes em uma pequena parte do tanque. Por isso, diferentes parâmetros devem ser estimados para avaliar os resultados das medições das concentrações de oxigênio, as quais devem ser medidas em locais e profundidades distintas durante o período de oxigenação.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Localização do sistema experimental

Os sistemas experimentais foram instalados e monitorados nas dependências físicas da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES). Esta área é destinada a pesquisas realizadas pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB e Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, localizada no bairro Catolé, no município de Campina Grande – PB.

### 4.2 Sistema experimental

#### 4.2.1 Definição das etapas da pesquisa

A pesquisa foi dividida em sete etapas distintas, em três reatores, de acordo com a concentração de oxigênio dissolvido encontrada no UASB e no efluente de cada reator. Para melhor entendimento dos objetivos propostos nesta dissertação observa-se o fluxograma na **Figura 5**.

Figura 5: Fluxograma da investigação experimental.

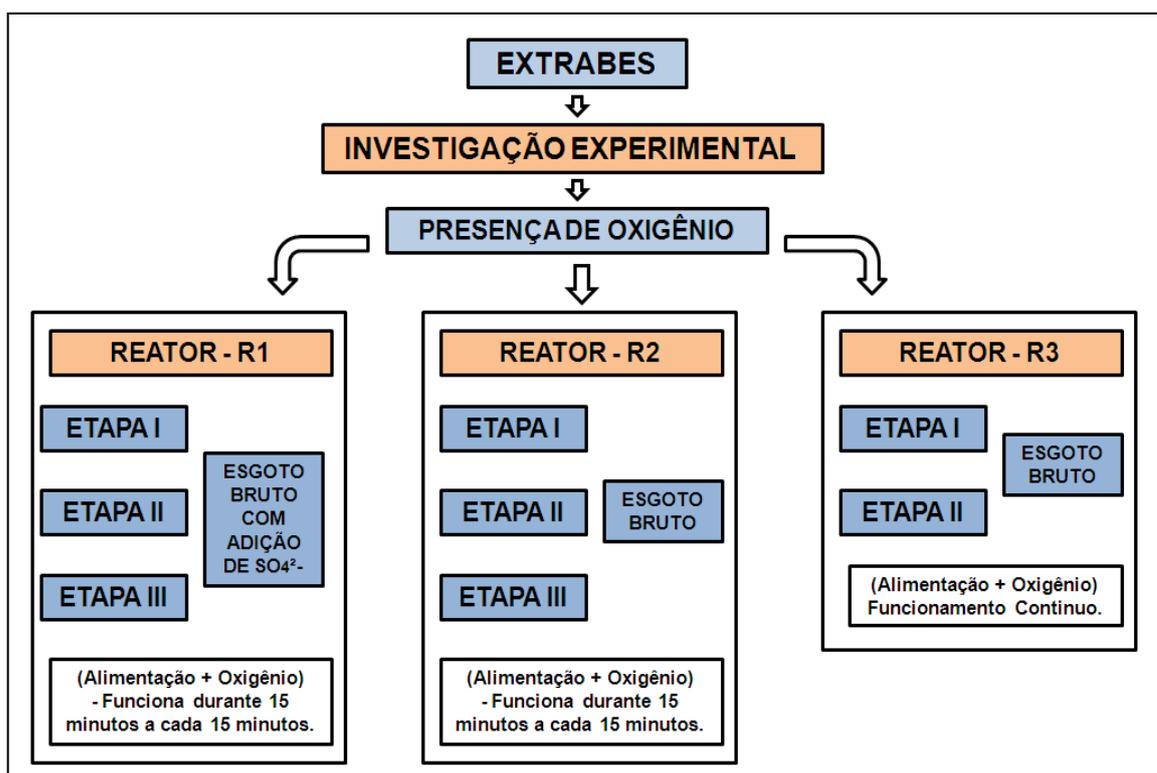
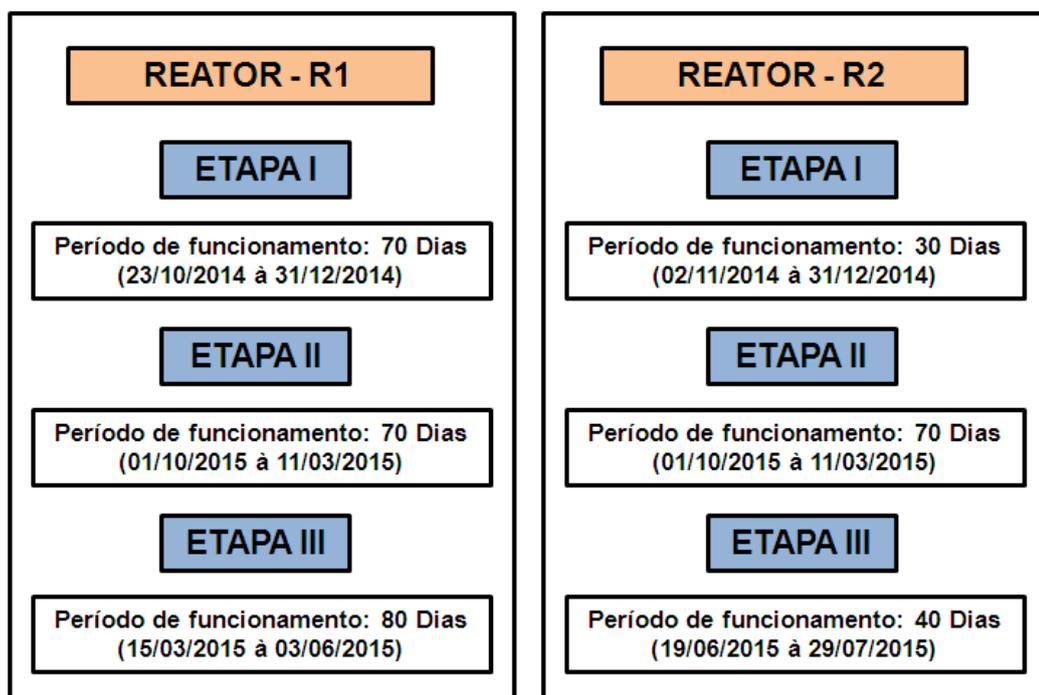




Tabela 2: Parâmetros, dimensionamento e aspectos operacionais dos reatores R1 – R2.

Volume útil (L)	10,4
Altura total (m)	1,12
Altura útil (m)	1,03
Diâmetro (mm)	100
Material construtivo	PVC
Tempo de detenção hidráulica (h)	12
Vazão efluente (L/d)	20

Figura 7: Período de pesquisa de cada etapa.



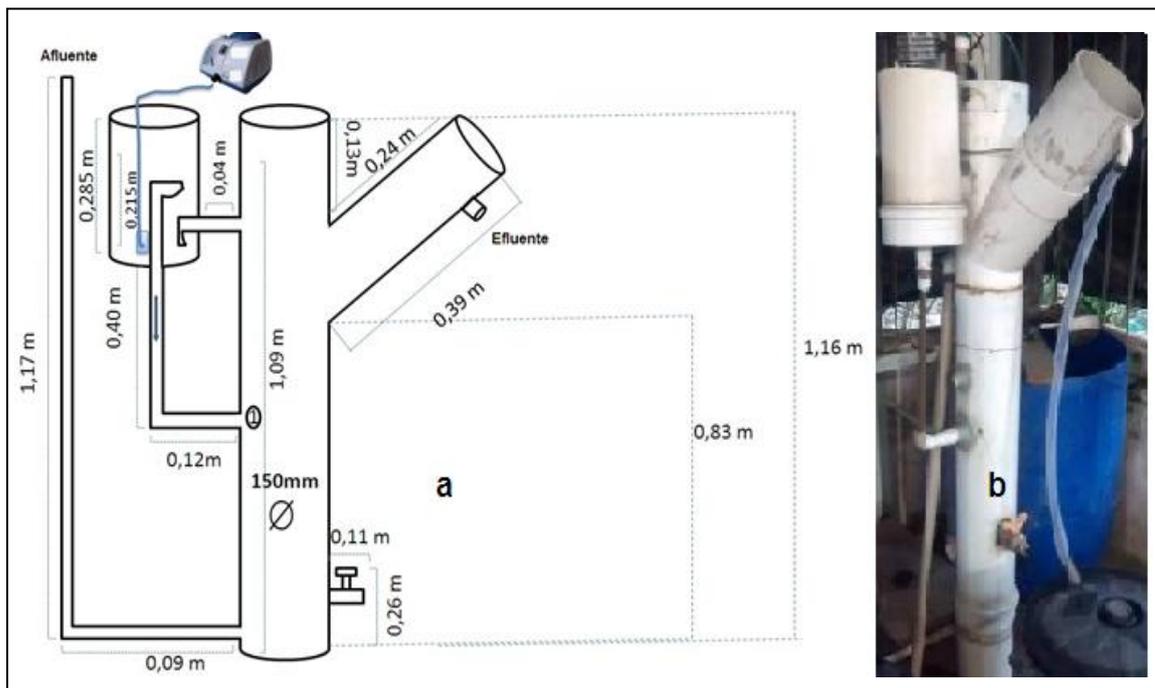
A primeira etapa experimental do reator R1 iniciou-se em outubro de 2014, seguido do reator R2 em novembro de 2015. Após a partida dos dois reatores os mesmos passaram a ser operados simultaneamente sob condições ambientais idênticas. Nos dois reatores foi implantado o sistema de baixa aeração, cujo intuito foi manter o sulfato –  $\text{SO}_4^{2-}$  (forma de enxofre mais oxidada), ou enxofre elementar, para que não produza mau odor e uma série de problemas indesejáveis.

#### 4.2.3 Reator R3

Após a construção dos dois reatores inicial um novo reator - R3 foi construído, em escala laboratorial, contendo um recipiente acoplado à lateral do reator onde

ocorria a oxigenação, através de duas pedras porosas e um nebulizador da marca INALAR, o reator possuía um tubo 1 indicado na **Figura 8**, com diâmetro de 20mm, por onde ocorria o retorno do efluente oxigenado para o reator conforme **Figura 8 (a)**. Na **Figura 8 (b)** observa-se a imagem real do reator. O mesmo consistia de um Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (UASB) com configuração em forma de “Y” cujas dimensões são apresentadas na **Tabela 3**. O período de pesquisa com o reator se deu de acordo com a **Figura 9**.

**Figura 8: Esquema e foto do reator R3.**



**Tabela 3: Parâmetros, dimensionamento e aspectos operacionais do reator R3.**

Volume útil (L)	24,8
Altura total (m)	1,16
Altura útil (m)	1,09
Diâmetro (mm)	150
Material construtivo	PVC
Tempo de detenção hidráulica (h)	12
Vazão efluente (L/d)	50

Figura 9: Período de pesquisa de cada etapa.



A etapa experimental do reator R3 foi iniciada em março de 2015, em paralelo com a terceira etapa dos demais reatores. Após a partida o mesmo passou a ser operado sob condições ambientais idênticas dos demais reatores. No reator também foi implantado o sistema de baixa aeração, só que em local diferente dos demais reatores. A oxigenação neste reator acontecia diretamente no recipiente, assim como nos demais reatores o intuito era manter o sulfato –  $\text{SO}_4^{2-}$  (forma de enxofre mais oxidada), ou enxofre elementar, para que não ocorressem problemas como maus odores, além de outros problemas indesejáveis como corrosão das tubulações.

### 4.3 Alimentação dos sistemas R1 e R2

Os reatores R1 e R2 foram alimentados com o esgoto sanitário da cidade de Campina Grande que era captado do Interceptor Leste da rede municipal de esgotamento que passa nas dependências da EXTRABES, o qual era bombeado e transportado para uma caixa de areia vertical, sendo conduzido ao tanque de equalização de cada reator. O primeiro reator – R1 era alimentado com esgoto bruto ao qual era adicionado uma dosagem de 12 mg de  $\text{S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  no tanque de equalização (20L), sendo a fonte de sulfato foi utilizado o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e o segundo reator “R2” era alimentado com esgoto bruto.

Os reatores R1 e R2 eram alimentados por bombas dosadoras às quais funcionavam 15 minutos e paravam durante 15 minutos juntamente com a baixa aeração, totalizando um período de 12 h/d de funcionamento. O que caracterizou a

primeira etapa da pesquisa foi à concentração de oxigênio dissolvido (OD) encontrada dentro de cada reator. Para identificar a quantidade de oxigênio dissolvido no interior do UASB e no efluente de cada reator, foi utilizado um medidor de oxigênio da marca OAKTON, modelo DO 6. As medições de oxigênio eram feitas no interior do UASB na altura do retorno da fração de efluente contendo o oxigênio dissolvido, marcado pelo número 2 na **Figura 6 (a e b)**, e na saída de cada reator.

Na segunda etapa de cada reator a diferença se deu a partir das concentrações de oxigênio dissolvido no interior dos reatores e no efluente, as quais foram diferentes da primeira etapa, que passou a ser maior no reator R1 e menor no R2. Já na terceira etapa foi modificada novamente a concentração de oxigênio dissolvido encontrada nos reatores, com valores de concentração ainda menores e variação em torno de  $0,40 \text{ mg.O}_2\text{L}^{-1}$ .

#### **4.4 Alimentação do sistema R3**

O reator R3 também foi alimentado com o mesmo esgoto sanitário, o qual era bombeado e transportado para uma caixa de areia vertical, sendo conduzido ao tanque de equalização de cada reator.

O reator foi alimentado por uma bomba dosadora a qual tinha funcionamento contínuo, juntamente com a baixa aeração, totalizando um período de 24 h/d de funcionamento. O que caracterizou esse reator foi a concentração de oxigênio dissolvido no interior do reator UASB e no efluente, que foi em torno de  $0,40 \text{ mg O}_2\text{.L}^{-1}$ . Para determinar a quantidade de oxigênio no interior do UASB e no efluente de cada reator, também se utilizou o medidor de oxigênio da marca OAKTON, modelo DO 6. As medições de oxigênio eram feitas no interior do UASB na altura do retorno da fração de efluente contendo o oxigênio dissolvido marcado pelo número 1 na **Figura 8 (a)**, e na saída do reator.

## 4.5 Acompanhamento e monitoramento dos sistemas

### 4.5.1 Análises desempenhadas nos afluentes e efluentes dos reatores

Após o inoculo, foram iniciadas as análises dos indicadores físicos e químicos listados na **Tabela 4**. Realizaram-se três vezes por semana, campanhas de análises dos indicadores para obter um maior controle do que estava acontecendo dentro dos reatores. Essas análises foram realizadas no afluente e no efluente dos reatores, possibilitando assim a verificação de eficiência de remoção dos mesmos.

**Tabela 4: Parâmetros analisados no acompanhamento do desempenho dos reatores.**

Variáveis	Métodos Analíticos	Referência
DQO*	Titulométrico Refluxação Fechada	Seção 5220 C. / APHA <i>et al.</i> (2012)
Sulfato	Método Turbidimétrico	Seção 4500 E. / APHA <i>et al.</i> (2012)
Sulfeto	Método Iodométrico	Seção 4500 B / APHA <i>et al.</i> (2012)
Enxofre Elementar	Jorgensen	Bartlett & Skoog, 1954; van Gemerden, 1968; Jorgensen <i>et al.</i> , 1979; Stal <i>et al.</i> , 1984.
pH	Potenciométrico	Seção 4500 / APHA <i>et al.</i> (2012)
Alcalinidade	Kapp	Seção BUCHAUER (1998)
Sólidos Totais	Gravimétrico	Seção 2540 E / APHA <i>et al.</i> (2012)
Sólidos Voláteis	Gravimétrico	Seção 2540 E / APHA <i>et al.</i> (2012)
Sólidos Suspensos Totais	Gravimétrico	Seção 2540 E / APHA <i>et al.</i> (2012)
Sólidos Suspensos Voláteis	Gravimétrico	Seção 2540 E / APHA <i>et al.</i> (2012)

\*DQO – Demanda Química de Oxigênio;

### 4.5.2 Monitoramento do oxigênio nos reatores

As medições das concentrações de oxigênio dissolvido de cada reator aconteciam através de um medidor de oxigênio da marca OAKTON, modelo DO 6. Além disso, utilizou-se um fluxômetro nas últimas etapas da pesquisa conforme **Figura 10**, para estimar a vazão volumétrica de ar estável que entrava nos reatores. Onde mantiveram-se constantes as concentrações em torno de 1 ml de oxigênio.

**Figura 10: Fluxômetro utilizado.**



#### 4.6 Balanço de Massa

Para realização do balanço de massa do reator R3, foram utilizados os dados obtidos no afluente e no efluente das variáveis sulfato ( $\text{mg S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ ), sulfeto ( $\text{mg S}^{-}\text{STD} \cdot \text{L}^{-1}$ ), enxofre elementar ( $\text{mg S}^0 \cdot \text{L}^{-1}$ ); após o encerramento foram realizadas as análises das mesmas variáveis no lodo. Para melhor elaboração do balanço de massa calculou-se o sulfeto de hidrogênio dissolvido no meio líquido através da **Equação 9**:

$$\text{CH}_2\text{S} = \frac{\text{STD}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}}}, \text{ onde } \text{pKa} = 6,96. \quad (9)$$

Para determinar o balanço de massa das espécies de enxofre, utilizou-se a Equação 10, que permite determinar a carga de enxofre total no afluente aplicado por dia ( $\text{MS}_a$ ). Para determinar as demais frações, foram utilizadas as **Equações: 10 a 14**.

$$\text{MS}_a = \text{MS}_e + \text{MS}_x + \text{MS}_p \quad (10)$$

$$\text{MS}_a = Q_a (\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} + \text{S}_S^{-2}) \quad (11)$$

$$\text{MS}_e = Q_a (\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} + \text{S}_S^{-2} + \text{S}_S^0) \quad (12)$$

$$\text{MS}_x = Q_a (\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} + \text{S}_S^{-2} + \text{S}_S^0) \quad (13)$$

$$\text{MS}_p = \text{MS}_a - (\text{MS}_e + \text{MX}_x) \quad (14)$$

Onde,

$MS_a$ : Formas de enxofre afluente ( $mgS.d^{-1}$ );

$MS_e$ : Formas de enxofre no efluente ( $mgN.d^{-1}$ )

$MS_x$ : Formas de enxofre no lodo ( $mgS.d^{-1}$ );

$MS_p$ : Perdas ( $H_2S$ ) ( $mgS.d^{-1}$ );

$S_{SO_4^{2-}}$ : Concentração de sulfato ( $mg\ S-SO_4^{2-} \cdot L^{-1}$ );

$S_{S^{2-}}$ : Concentração de sulfeto ( $mg\ S-S^{2-} \cdot L^{-1}$ );

$S_S^0$ : Concentração de enxofre elementar ( $mg\ S^0 \cdot L^{-1}$ );

$Q_a$ : Vazão afluente do esgoto ( $L.d^{-1}$ ).

$MS_{SO_4^{2-}}$  = Carga de sulfato ( $mg\ SO_4^{2-} \cdot S.d^{-1}$ );

$MS_{S^{2-}}$  = Carga de sulfeto ( $mg\ S-S^{2-} \cdot d^{-1}$ );

$MS_S^0$  = Carga de enxofre elementar ( $mg\ S^0 \cdot d^{-1}$ ).

#### 4.7 Análise Estatística

O delineamento adotado foi o inteiramente casualizado. Os dados foram analisados utilizando-se os procedimentos GLM (General Linear Model) do programa Statistical Analyses System (SAS, 2013). As diferenças entre as médias para o afluente e efluente de cada reator em suas respectivas etapas foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Foram elaborados gráficos no formato “boxplot” para possibilitar uma melhor visualização dos dados dos reatores e suas respectivas etapas no período experimental. 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, os asteriscos apresentam os valores discrepantes (máximo e mínimo).

Foram utilizados os programas Microsoft EXCEL (2007), software estatístico ORIGIN Pro 8.p

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à investigação experimental dos três sistemas em suas respectivas fases.

Os reatores R1 e R2 os quais possuíam dimensões iguais, por isso serão discutidos conjuntamente. Já o reator R3 possuía distinções em relação aos demais e com período de funcionamento diferente, por isso seus resultados são discutidos separadamente.

### 5.1 Concentrações de oxigênio dissolvido

A transferência de oxigênio ( $Kla$ ) pode ser afetada por diversos fatores existentes em sua fase líquida, dentre eles podem ser citados: 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).

A temperatura é um fator ambiental de extrema importância para qualquer processo biológico, possuindo efeito nas atividades metabólicas da população microbiana. 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 (BITTON, 2005; PELCZAR *et al.*, 1998).

Os resultados das concentrações de oxigênio dissolvido serão apresentados para cada reator com baixa aeração, de acordo com os locais de medições e o tempo de monitoramento em dia. Os valores obtidos para os reatores R1, R2 nas suas respectivas etapas, encontram-se nas **Figuras 11 e 12**.

Para cada etapa estabeleceram-se concentrações de oxigênio dissolvido diferentes; inseriu-se certa quantidade de oxigênio no recipiente conectado a cada reator, obtendo-se a resposta disto no interior do reator, por meio de difusão.

Figura 11: Medições de oxigênio dissolvido nas três etapas do reator R1.

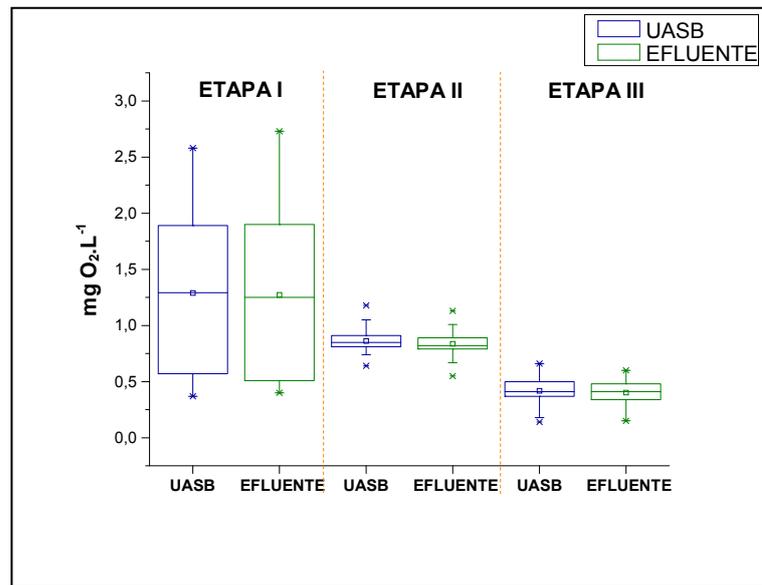
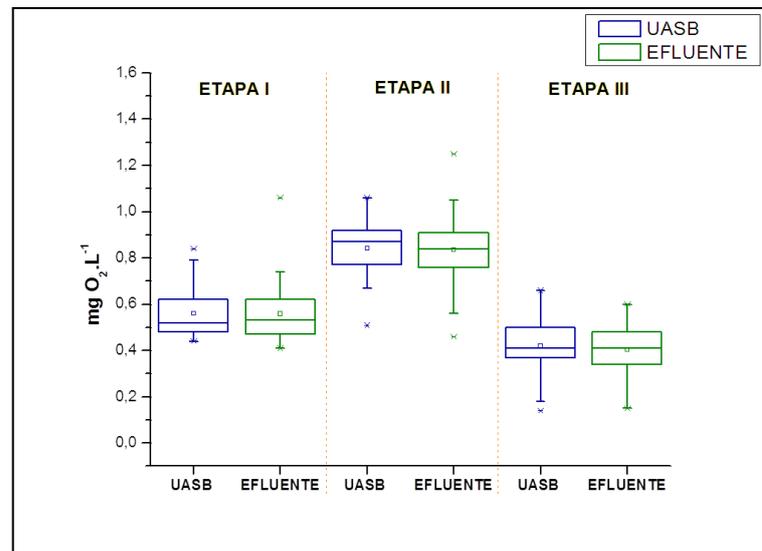


Figura 12: Medições de oxigênio dissolvido nas três etapas do reator R2.



Na primeira etapa dos reatores R1 e R2, foram inseridas concentrações de oxigênio bem similares, as repostas obtidas no interior dos reatores e nos efluentes dos mesmos foram distintas, como pode ser observado nas **Figuras 11 e 12**. O reator R1 manteve uma média de  $1,30 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$  no interior do UASB e no efluente de  $1,27 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ , enquanto no R2 esse valor foi de  $0,56 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$  tanto no interior do reator quanto no efluente. Os valores encontrados no reator – R2 foram menores comparados ao reator – R1, dessa forma afetando o processo de difusão de ar

dentro do reator. Além disso, inicialmente as concentrações de oxigênio inseridas no recipiente de cada reator eram mais elevadas que nas demais etapas.

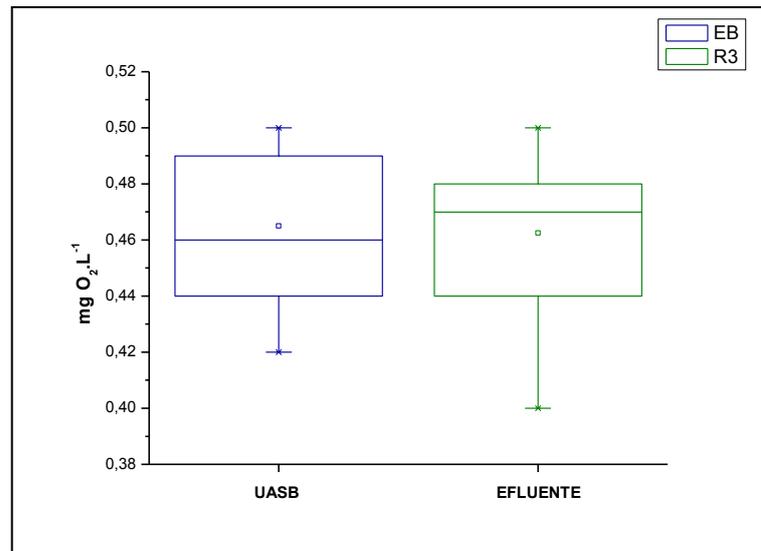
Na segunda etapa dos reatores R1 e R2 foram obtidos valores aproximados, os quais foram medidos nos mesmos locais. As médias encontradas para o reator R1 foram de  $0,86 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  no interior do UASB e  $0,83 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  no efluente. No reator R2, por sua vez, a média obtida no interior do UASB foi de  $0,84 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  e  $0,83 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  no efluente. Dessa forma, definindo-se a segunda etapa dos dois reatores com uma média de oxigênio dissolvido inferior a  $1 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ .

Na terceira etapa as concentrações de oxigênio dissolvido apresentaram valores ainda menores, passou a ser inserido cada vez menos oxigênio no decorrer de cada etapa, para que fosse possível testar os efeitos das diferentes concentrações dentro dos sistemas no que se refere à oxidação de sulfeto. A concentração de oxigênio dissolvido no efluente e acima da zona de reação para os dois reatores, manteve-se na média de  $0,4 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , esta etapa teve como objetivo obter concentrações ainda menores, as quais pudessem ser medidas através do equipamento utilizado.

Para verificar se existia diferença significativa entre todas as etapas dos reatores (R1 e R2) aplicou-se o teste Tukey com nível de significância de 5%, onde foi possível verificar que os valores eram significativos para cada etapa em seus respectivos reatores, dessa forma comprovou-se que as etapas de cada reator diferiram entre si, como pode ser visto no **Apêndice B**.

O terceiro reator era constituído de apenas uma única etapa, com concentrações de oxigênio bem próximas da terceira etapa dos demais reatores. Como ilustradas na **Figura 13**.

**Figura 13: Medições de oxigênio dissolvido no reator R3.**



A concentração média de oxigênio dissolvido encontrada no interior do reator R3 foi de  $0,46 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$  e  $0,45 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$  no efluente respectivamente. Dessa forma é possível observar que os valores das concentrações são bem próximos da terceira etapa dos demais reatores. De acordo com o teste Tukey com nível de significância de 5% não houve diferença significativa entre os valores encontrados no interior do UASB e no efluente, como pode ser visto no **Apêndice B**.

Sabe-se que a oxidação do sulfeto em baixas concentrações de oxigênio dissolvido no meio tem como produto principal o enxofre elementar, por outro lado em altas concentrações de oxigênio dissolvido o íon sulfato é o principal produto gerado (ROOSTA *et al.*, 2011). O sulfeto pode, ser oxidado a enxofre elementar com concentração limitada de oxigênio ( $< 0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (JANSSEN *et al.*, 1997; JANSSEN *et al.*, 1995).

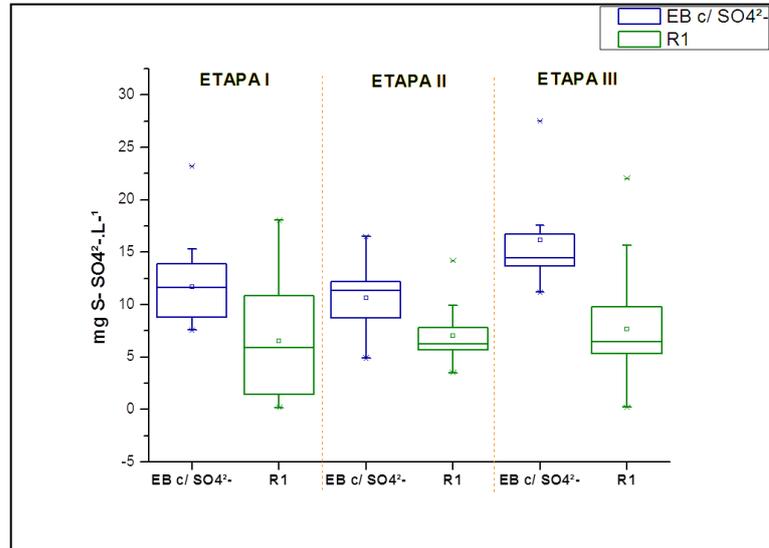
## 5.2 Análise dos parâmetros de monitoramento

### 5.2.1 Remoção das formas de sulfetos

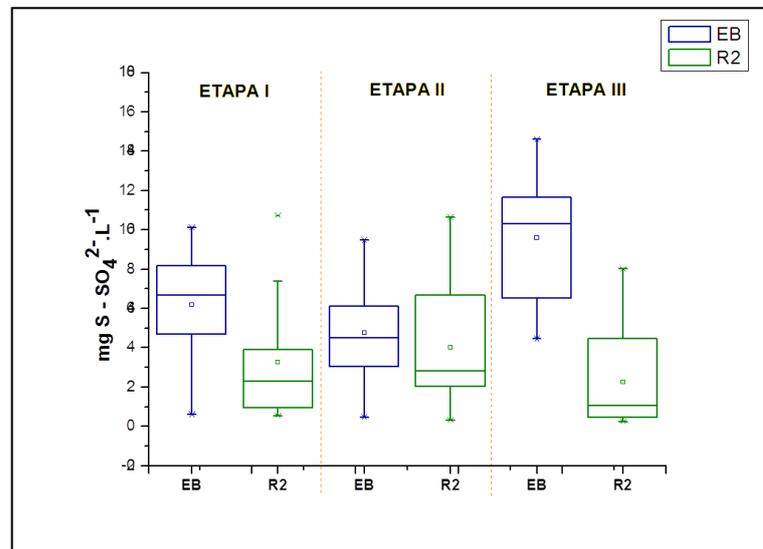
A concentração dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e S<sup>-</sup>STD (Sulfetos totais dissolvidos), foram monitoradas nas três etapas, tanto no esgoto bruto do tanque de equalização quanto no efluente de cada reator UASB (R1 e R2). Os resultados obtidos podem ser observados nas **Figuras 14 e 15**, para o tipo de apresentação gráfica utilizada, é possível afirmar que quanto maior o comprimento do *box* interior maior será a

variação da amostra, com isso, maior o desvio-padrão. As figuras estão legendadas da seguinte forma: EB – Esgoto bruto; R1 – Efluente do reator R1; R2 – Efluente do reator R2; R3 – Efluente do reator R3.

**Figura 14: Comportamento do sulfato ( $S^{-}SO_4^{2-}$ ) no reator R1 nas etapas I, II e III.**



**Figura 15: Comportamento do sulfato ( $S^{-}SO_4^{2-}$ ) no reator R2 nas etapas I, II e III.**



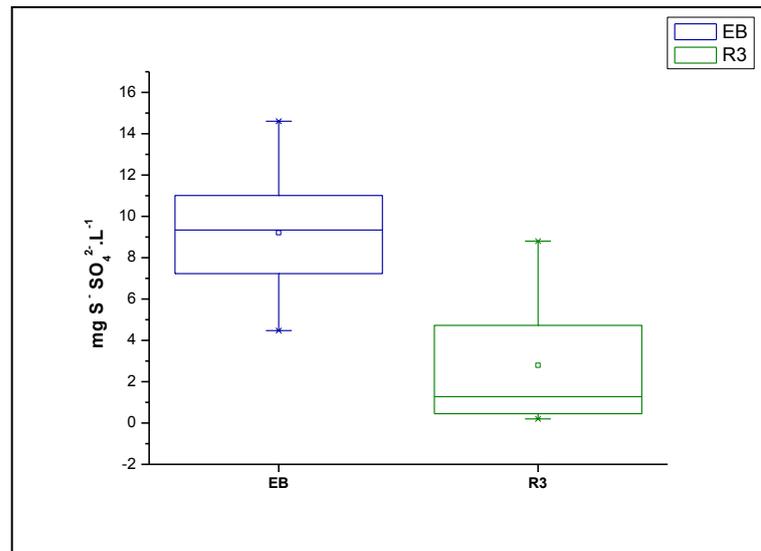
É possível observar nas **Figuras 14 e 15** as concentrações médias de sulfato para o esgoto bruto e efluente dos reatores R1 e R2. Na primeira etapa os dois reatores obtiveram as seguintes concentrações para o esgoto bruto de cada reator, R1:  $11,7 \pm 3,58\ mg\ S^{-}SO_4^{2-}\cdot L^{-1}$  e R2:  $6,2 \pm 2,83\ mg\ S^{-}SO_4^{2-}\cdot L^{-1}$ , assim como para os efluentes dos mesmo, R1:  $6,55 \pm 5,21\ mg\ S^{-}SO_4^{2-}\cdot L^{-1}$ ; R2:  $3,27 \pm 2,94\ mg\ S^{-}SO_4^{2-}\cdot L^{-1}$ .

<sup>1</sup>. Na segunda etapa dos dois reatores as concentrações para esgoto bruto foram de R1:  $10,61 \pm 3 \text{ mg S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  e R2:  $4,77 \pm 2,3 \text{ mg S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ , e para efluente foram de R1:  $6,99 \pm 2,48 \text{ mg S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  e R2:  $4,02 \pm 3,11 \text{ mg S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ . Na terceira e última etapa dos dois reatores foram feitos os mesmos monitoramentos, encontrando-se as seguintes concentrações para esgoto bruto dos dois reatores R1:  $16,14 \pm 4,55 \text{ mg S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  e R2:  $9,60 \pm 3,19 \text{ mg S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ , assim como para o efluente dos mesmos R1:  $7,68 \pm 6,33 \text{ mg S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  e R2:  $2,26 \pm 2,56 \text{ mg S}^{-}\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
<sup>1</sup>. Ao esgoto bruto do reator R1 eram adicionadas 12 mg de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) no tanque de equalização (20L).

É possível observar que as concentrações de sulfato encontradas no efluente do reator R1 nas três etapas mantiveram-se bem próximas, assim como para o esgoto bruto. Com exceção da terceira etapa que o aumento da concentração mostrou-se significativo, pois esse aumento ocorreu por conta da concentração de sulfato presente no esgoto bruto (sem adição), onde pode ser observada na terceira etapa do reator R2, sendo assim o aumento foi proporcional. No reator R2 as concentrações do efluente sempre foram menores que o efluente do R1. Observa-se também que na segunda etapa do reator R2 houve um aumento na produção de sulfato, isso ocorreu devido ao aumento das concentrações de oxigênio dissolvido encontradas no interior do UASB e no efluente em relação à primeira etapa, o que acarretou em uma maior produção de sulfato, decorrente da maior concentração de oxigênio dissolvido ter sido encontrada nesta etapa.

Para o terceiro reator – R3 ocorreu o monitoramento das concentrações de oxigênio dissolvido como ilustrado na **Figura 16**.

**Figura 16: Comportamento do sulfato ( $\text{S}^-\text{SO}_4^{2-}$ ) no reator R3.**



O monitoramento do reator R3 iniciou no decorrer da terceira etapa dos demais reatores, por isso o esgoto bruto do mesmo apresentou concentrações próximas à do reator R2, visto que os dois eram alimentados com o mesmo tipo de afluente. Uma concentração média de  $9,22 \pm 2,52 \text{ mg S}^-\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  foi encontrada para o esgoto bruto e  $2,78 \pm 2,84 \text{ mg S}^-\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  para o efluente. Valores da literatura apresentados por METCALF & EDDY (2003), constataam que esgotos tipicamente domésticos contêm sulfato em concentrações que variam entre 7 e  $17 \text{ mg S}^-\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ , com isso os reatores mantiveram-se dentro das médias.

Quanto ao comportamento do sulfeto, as concentrações foram observadas nas três etapas dos reatores R1 e R2, tanto para o esgoto bruto quanto para os efluentes dos mesmos, como ilustrado nas **Figuras 17 e 18**.

Figura 17: Comportamento do sulfeto ( $S^{-}STD.L^{-1}$ ) no reator R1 nas etapas I, II e III.

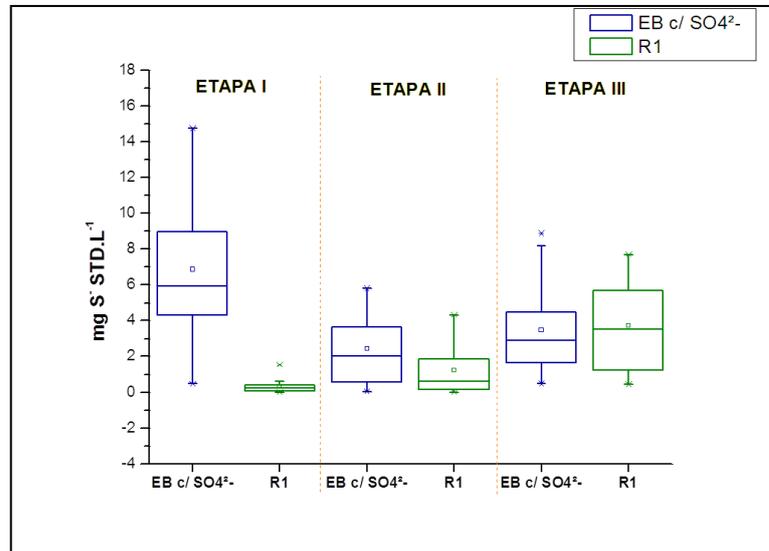
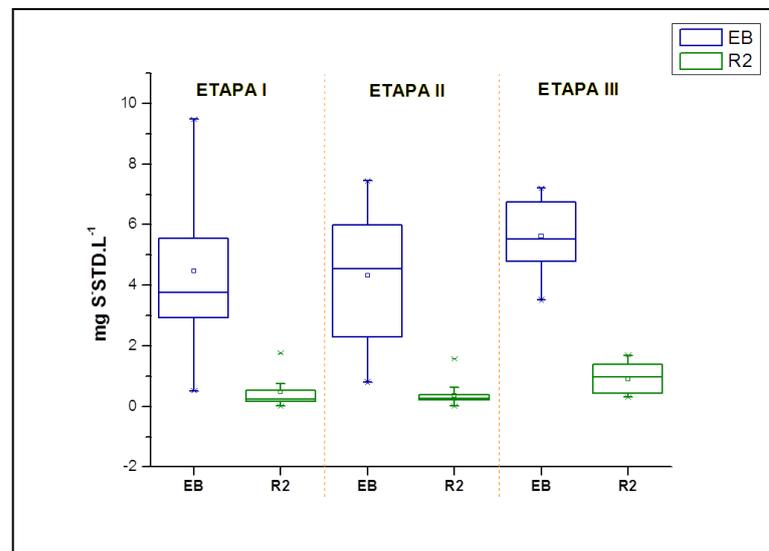


Figura 18: Comportamento do sulfeto ( $S^{-}STD.L^{-1}$ ) no reator R2 nas Etapas I, II e III.

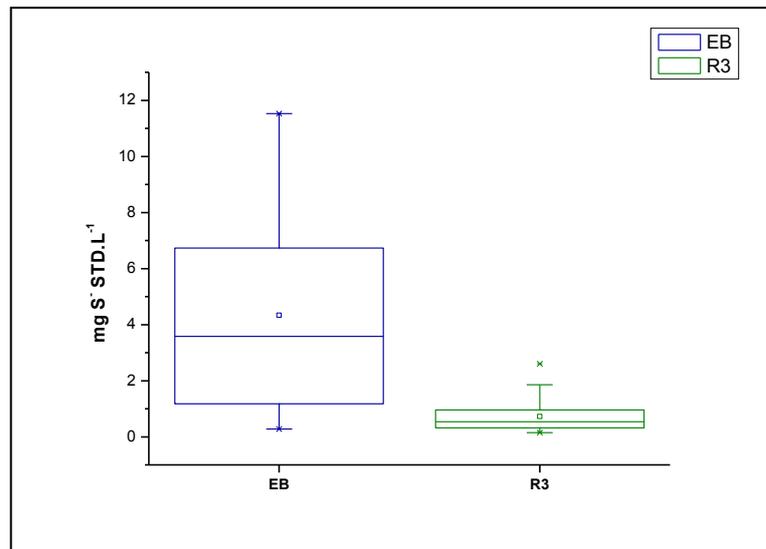


Segundo Mojarrad *et al.* (2010), o problema mais comum associado ao tratamento de águas residuárias contendo sulfeto é a vulnerabilidade a variações bruscas nas concentrações de entrada. As **Figuras 17** e **18** ilustram as concentrações médias de sulfeto encontradas no esgoto bruto dos dois reatores. Na primeira etapa dos dois reatores foram observados valores para o esgoto bruto de  $6.87 \pm 3.86$  mg  $S^{-}STD.L^{-1}$  para o reator R1 e  $4,46 \pm 2,55$  mg  $S^{-}STD.L^{-1}$  para o reator R2, já para o efluente dos mesmos foram encontradas concentrações de  $0,32 \pm 0,35$  mg  $S^{-}STD.L^{-1}$  para o reator R1 e  $0,47 \pm 0,56$  mg  $S^{-}STD.L^{-1}$  para o reator R2. Na

segunda etapa as concentrações médias de sulfeto para o esgoto bruto do reator R1 foi de  $2,45 \pm 1,77$  e para o reator R2:  $4,32 \pm 2,30$  mg S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup>, já para o efluente do reator R1 foi de  $1,23 \pm 1,42$  mg S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup> e R2:  $0,36 \pm 0,34$  mg S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup>. Na terceira etapa encontraram-se as seguintes concentrações médias de sulfeto para o esgoto bruto, R1:  $3,47 \pm 2,44$  mg S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup> e R2:  $5,61 \pm 1,26$  mg S-STD.L<sup>-1</sup>, no que se refere ao efluente dos mesmos o reator R1 obteve uma concentração média de  $3,72 \pm 2,30$  mg S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup> e R2:  $0,88 \pm 2,56$  mg S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup>.

Assim como nos demais reatores, para o reator R3 também ocorreu o monitoramento das concentrações de sulfeto para o esgoto bruto, assim como para o efluente como pode ser ilustrado na **Figura 19**.

**Figura 19: Comportamento do sulfeto (S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup>) no reator R3.**



A concentração de sulfeto no afluente do reator R3 manteve-se na média de  $4,33 \pm 3,37$  mg S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup> e no efluente  $0,72 \pm 0,54$  mg S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup>, sendo possível afirmar que ocorreu uma remoção de 83,3% desse material efetivamente.

Foi realizado um balanço de massa (**Tabela 5**) de acordo com as concentrações médias de enxofre, com estados de oxidação +6 e -2, afluentes e efluentes dos reatores UASB, no qual as concentrações das espécies sulfato e sulfeto dissolvido foram determinados a partir das contribuições de cada composto presente na fase líquida.

**Tabela 5: Balanço de massa do enxofre durante as etapas I, II e III de monitoramento dos três reatores.**

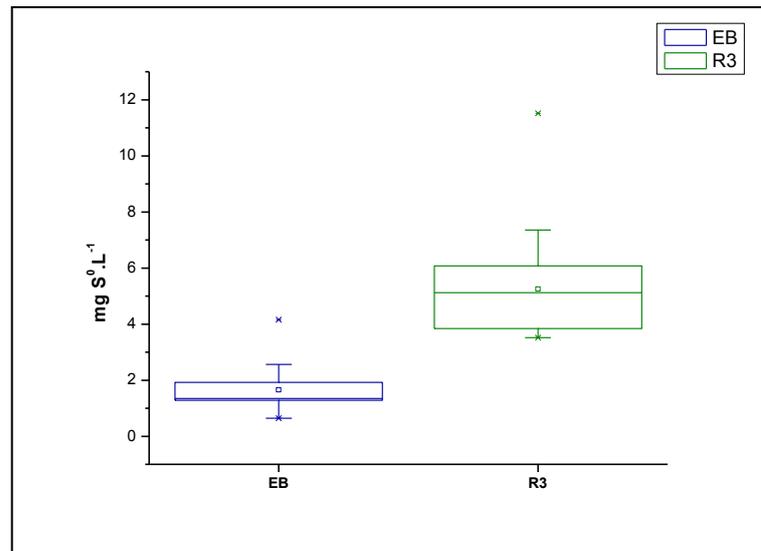
	<b>Sulfato (mg S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Sulfeto (mg S<sup>-</sup> STD.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Enxofre (mg S<sup>0</sup>.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>ETAPA I</b>				
Esgoto Bruto - R1	11,71	6,87	18,58	63%
Efluente - R1	6,55	0,32	6,87	
Esgoto Bruto - R2	6,20	4,46	10,66	65%
Efluente - R2	3,27	0,47	3,74	
<b>ETAPA II</b>				
Esgoto Bruto - R1	10,61	2,45	13,06	37%
Efluente - R1	6,99	1,23	8,22	
Esgoto Bruto - R2	4,77	4,32	9,09	52%
Efluente - R2	4,02	0,36	4,38	
<b>ETAPA III</b>				
Esgoto Bruto - R1	16,14	3,47	19,61	42%
Efluente - R1	7,68	3,72	11,40	
Esgoto Bruto - R2	9,60	5,61	15,21	79%
Efluente - R2	2,26	0,88	3,14	
<b>REATOR - R3</b>				
Esgoto Bruto	9,20	4,33	13,53	63%
Efluente - R3	4,33	0,72	5,05	

Na primeira etapa do reator R1, 37% do enxofre foi recuperado para o sistema visto que 63% foi removido do mesmo, na segunda a recuperação foi de 63% e na terceira esse valor foi de 58%. Para o reator R2 em sua primeira etapa 35% do enxofre foi recuperado para o sistema, seguido da segunda etapa com 48%, já na terceira etapa essa recuperação foi 21%. No reator R3 essa recuperação foi de 37%, como pode ser observada a maior recuperação ocorreu na terceira etapa do reator R1 decorrente das concentrações encontradas em termo de enxofre para afluente e efluente do mesmo. Speece (1996) cita que é muito difícil “fechar” o balanço de massa para o enxofre no processo anaeróbio, principalmente devido ao problema do desprendimento do H<sub>2</sub>S, que pode ser causado pela síntese microbiana de enxofre e precipitação interna do sulfeto produzido. Os resultados obtidos por JANSSEN *et al.*, (1995) diferem dos resultados obtidos no presente trabalho, uma vez que o sulfato não foi o produto final da oxidação de sulfeto, portanto o sulfeto deve ter sido oxidado biologicamente a enxofre elementar.

### **5.2.2 Enxofre elementar – S<sup>0</sup>**

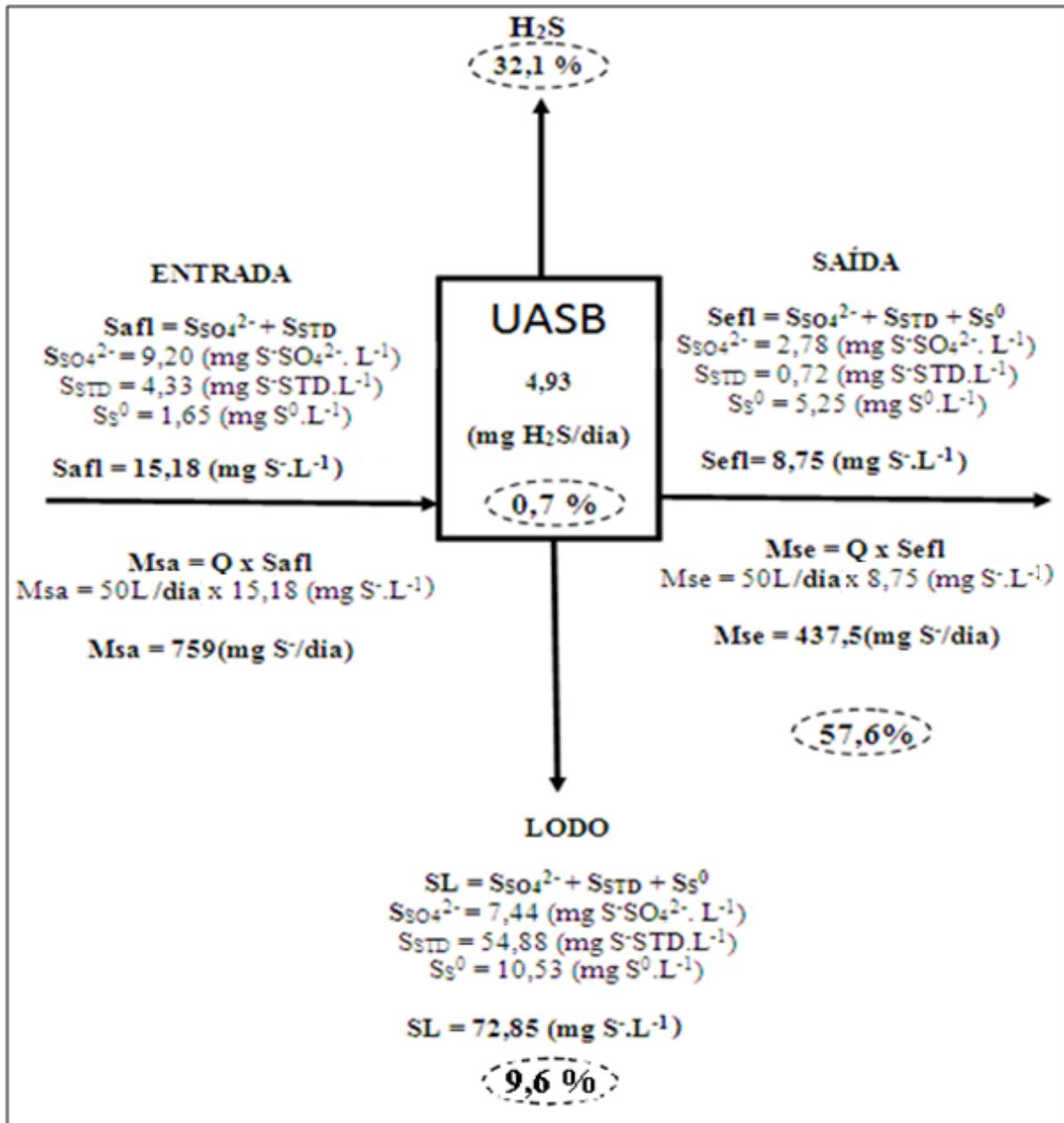
As medições das concentrações de enxofre elementar foram realizadas no esgoto bruto e efluente do reator R3, cujas concentrações médias encontram-se apresentadas na Figura 20.

**Figura 20: Comportamento do enxofre elementar ( $\text{mg S}^0\cdot\text{L}^{-1}$ ) no reator R3.**



O esgoto bruto que chegava até o tanque de equalização apresentava uma concentração de  $1,65 \pm 0,82 \text{ mg S}^0\cdot\text{L}^{-1}$  e para o efluente a concentração média era de  $5,25 \pm 1,84 \text{ mg S}^0\cdot\text{L}^{-1}$ , levando a uma produção de enxofre elementar em torno de 32%. A partir dos resultados obtidos tornou-se possível elaborar um balanço de massa para esse reator como pode ser observado na **Figura 21**, o qual recebeu os valores de enxofre elementar observados. O balanço de massa apresenta as concentrações de sulfato, sulfeto e enxofre elementar tanto para o esgoto bruto quanto para o efluente do reator, assim como para o lodo do mesmo, utilizando as **Equações de 11 a 15** para determinar suas frações.

Figura 21: Balanço de massa em termos das concentrações médias de enxofre total.

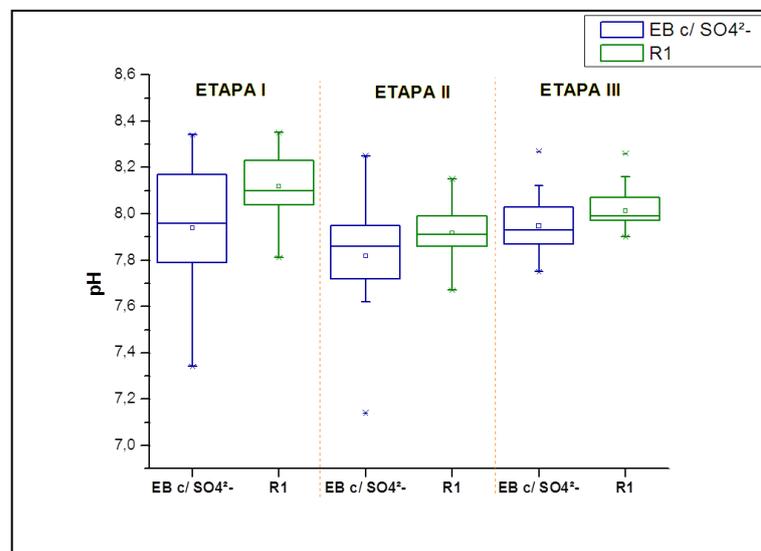


Observa-se que o balanço é iniciado com uma concentração de 759 mg S·L<sup>-1</sup>/dia, do qual 437,5 mg S·L<sup>-1</sup>/dia (57,6%) das espécies de enxofre permanecerão no efluente do sistema e 72,85 mg S·L<sup>-1</sup>/dia equivalente a 9,6% foram encontrados no lodo do mesmo. Ainda é possível afirmar que 4,93 mg H<sub>2</sub>S/dia (0,7%) encontra-se dissolvido no meio líquido do reator, com base no que foi calculado através da **Equação 9**. Não foram mensuradas as concentrações de gás sulfídrico, porém a partir do balanço admite-se que cerca de 32,1% encontrava-se nessa forma, tornando possível o fechamento do balanço.

### 5.2.3 Potencial hidrogeniônico (pH)

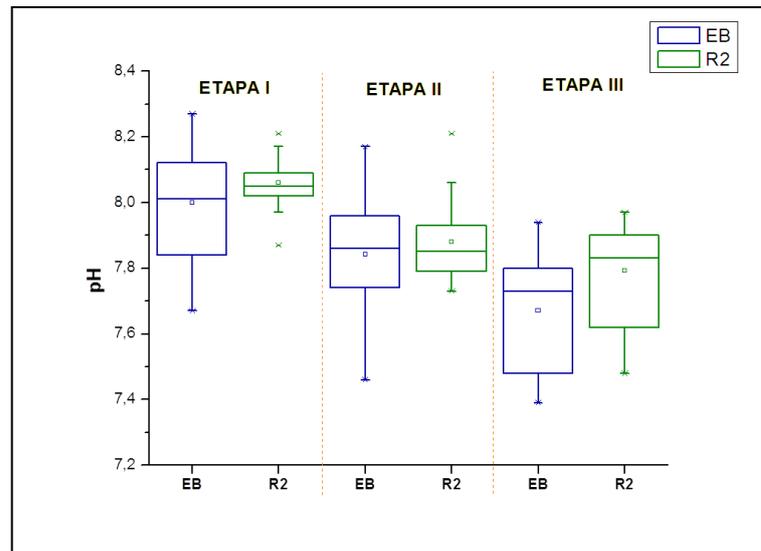
As **Figuras 22** e **23** apresentam a distribuição dos valores de pH para o esgoto bruto e efluentes de cada reator nas três etapas. Durante a primeira etapa do reator R1 (**Figura 22**), os valores de pH para esgoto bruto apresentaram uma média de  $7,94 \pm 0,26$  e no efluente de  $8,12 \pm 0,14$ . Na segunda etapa a média foi de  $7,82 \pm 0,23$  para o esgoto bruto e  $7,92 \pm 0,11$  para o efluente. Já na terceira etapa do mesmo reator a média obtida para o esgoto foi de  $7,95 \pm 0,13$  e para o efluente  $8,01 \pm 0,09$ . O desvio padrão foi menor que 0,30 em todas as etapas do reator R1, isso se deu pela variação mínima ocorrida.

**Figura 22:** Valores do potencial hidrogeniônico nas três etapas experimentais do reator R1.



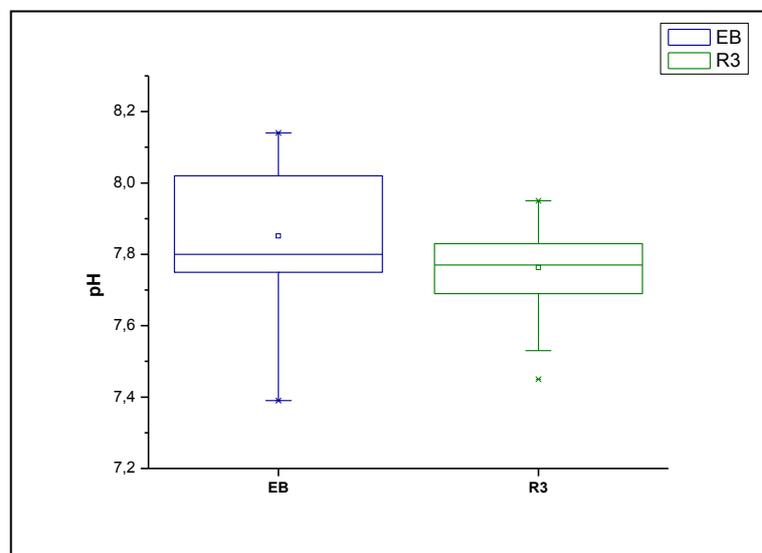
Na **Figura 23** é possível observar os valores médios de pH para o esgoto bruto e efluentes em todas etapas do reator R2. Durante a primeira etapa do reator, os valores de pH para esgoto bruto obtiveram uma média de  $7,99 \pm 0,17$  e no efluente essa média foi de  $8,06 \pm 0,09$ . Na segunda etapa a média foi de  $7,84 \pm 0,16$  para o esgoto bruto e  $7,88 \pm 0,12$  para o efluente. Já para a terceira e última etapa do mesmo a média do pH para esgoto bruto foi de  $7,67 \pm 0,18$  e para o efluente  $7,79 \pm 0,15$ . Assim como em todas as etapas do reator R1, os valores de desvio padrão se mantiveram menores que 0,30.

**Figura 23: Valores do potencial hidrogeniônico nas três etapas experimentais do reator R2.**



Os valores de pH foram monitorados para o reator R3, tanto para esgoto bruto quanto para o efluente, como pode ser observado na **Figura 24**. Obteve-se uma média para o esgoto bruto de  $7,85 \pm 0,19$  e para o efluente  $7,76 \pm 0,12$ , com desvio padrão menor que 0,30, mantendo-se na mesma faixa dos demais reatores.

**Figura 24: Valores do potencial hidrogeniônico para o reator R3.**



Os valores desejados para pH variam entre 7,0 a 7,5, pois com valores abaixo de 6,5 e acima de 8,5 são inibitórios às arqueas metanogênicas (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). O controle do pH é muito importante quando se objetiva a remoção de sulfetos, pois o pH em torno de 7,0, tende a representar 50% da concentração na

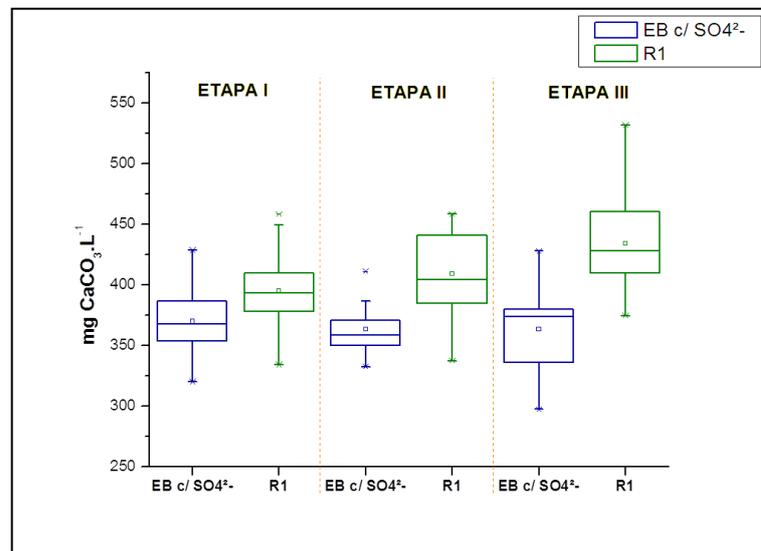
forma dissociada ( $\text{HS}^-$ ) e 50% na forma não dissociada ( $\text{H}_2\text{S}$ ), forma esta mais tóxica (CHERNICHARO, 2007).

Segundo Lima, (2015)2016, em suas pesquisas, o oxigênio adicionado aos reatores, na manta de lodo, não influenciou nos valores encontrados de pH a um nível de 5% de probabilidade, ou seja, não houve diferença significativa entre os reatores puramente anaeróbios e com presença de oxigênio em termos de pH.

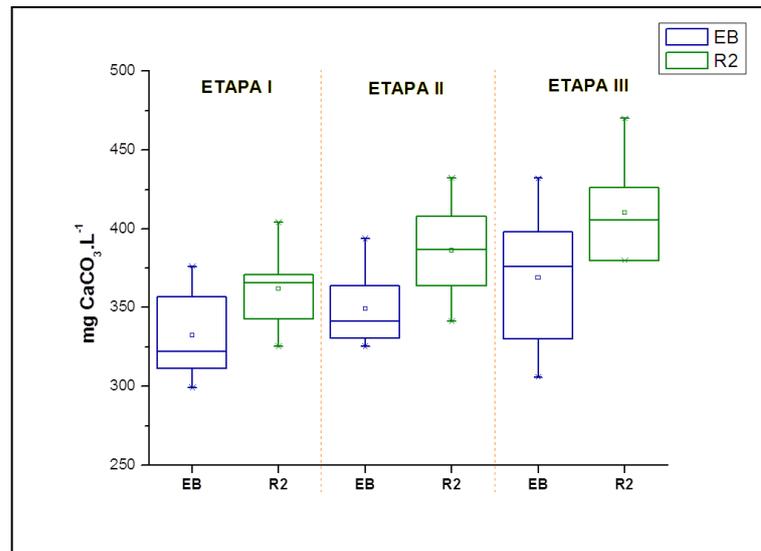
#### 5.2.4 Alcalinidade total

As Figuras 25, 26 e 27 ilustram o comportamento da alcalinidade total nos reatores R1, R2 e R3 em suas respectivas etapas. A média dos valores de alcalinidade encontrada nos três reatores em todas as etapas variaram em torno de  $380 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ . Com esses valores elevados tanto no esgoto bruto quanto nos reatores é possível explicar as poucas variações ocorridas no pH, pois a alcalinidade exerce efeito tampão sobre o pH.

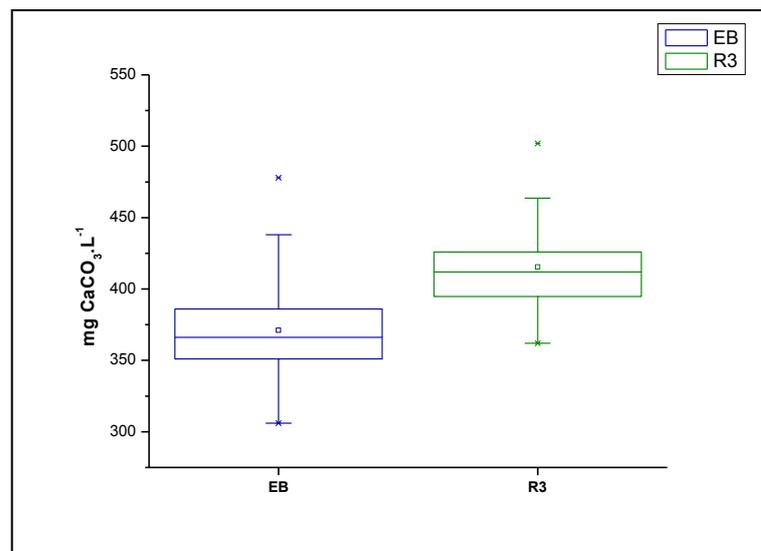
Figura 25: Alcalinidade total nas três etapas experimentais do reator R1.



**Figura 26: Alcalinidade total nas três etapas experimentais do reator R2.**



**Figura 27: Alcalinidade total na etapa experimental no reator R3.**



No processo de digestão anaeróbia, a alcalinidade é gerada a partir da amonificação ou pela remoção dos ácidos voláteis, garantindo assim, a manutenção do valor do pH e a estabilidade do processo.

### 5.2.5 Ácidos graxos voláteis (AGV)

As Figuras 28, 29 e 30 ilustram os valores de ácidos graxos voláteis – AGV, tanto para o esgoto bruto quanto para os efluentes dos reatores, em todas as etapas.

Figura 28: Ácidos graxos voláteis nas três etapas experimentais do reator R1.

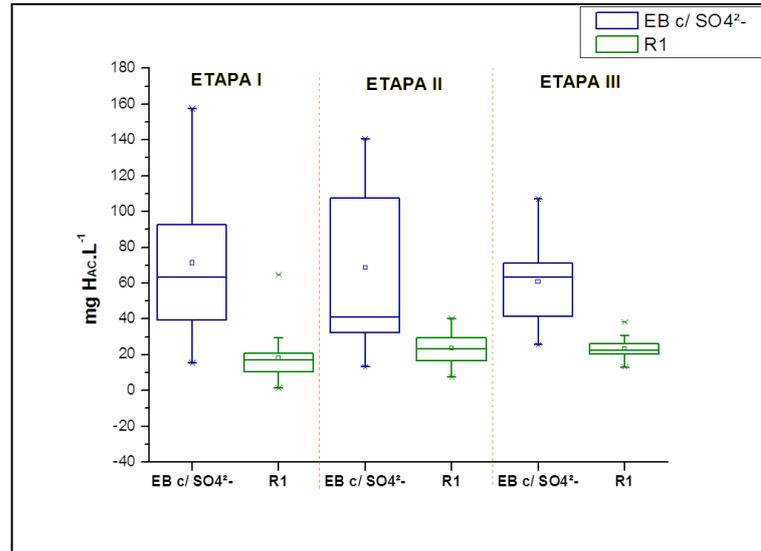
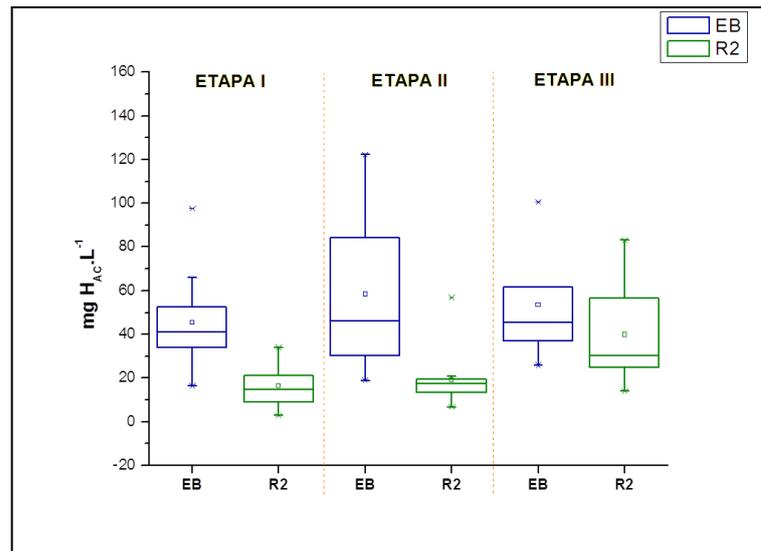
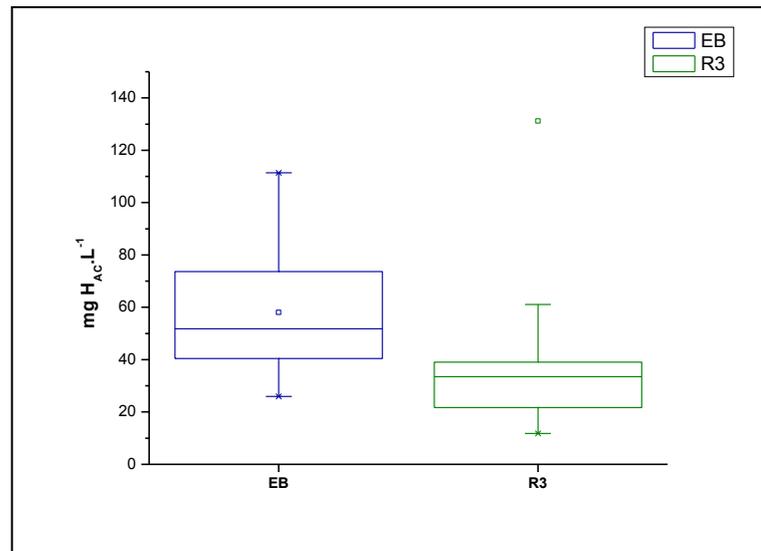


Figura 29: Ácidos graxos voláteis nas três etapas experimentais do reator R2.



**Figura 30: Ácidos graxos voláteis na etapa experimental do reator R3.**

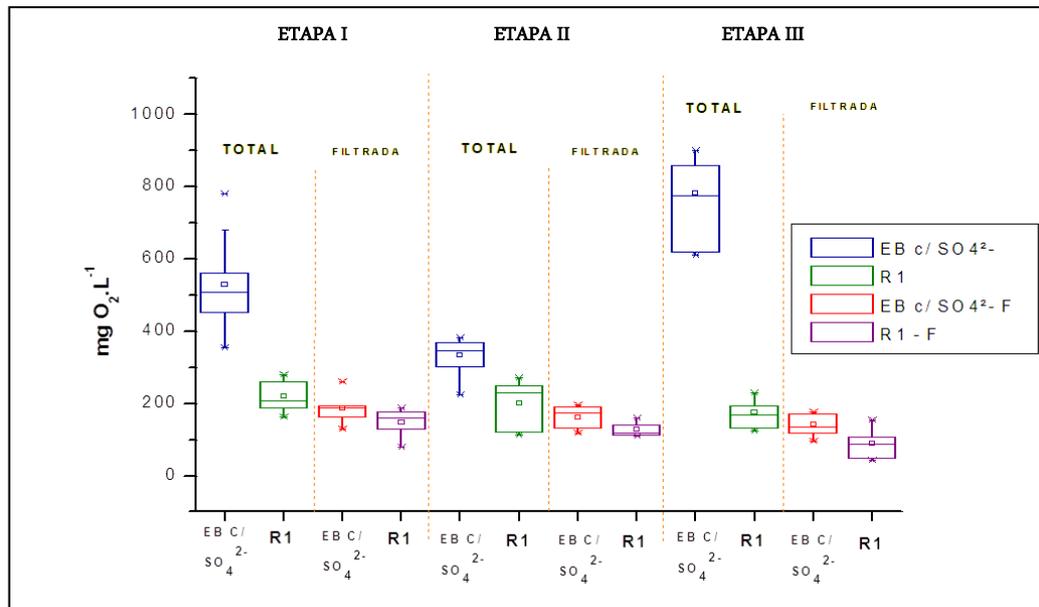


Como pode ser observado nas **Figuras 28, 29 e 30** as concentrações de AGV nos efluentes são bem menores que a concentrações encontradas no esgoto bruto em todas as etapas dos três reatores, indicando um bom desempenho da digestão anaeróbia. O esgoto bruto apresentou uma média geral para todos os reatores e etapas em torno de  $59 \text{ mg HAc}^- \cdot \text{L}^{-1}$ , enquanto que para o efluente essa média geral foi em torno de  $24 \text{ mg HAc}^- \cdot \text{L}^{-1}$ . Segundo Lopes (2000), quando o pH apresenta valores baixos, há possibilidade da concentração de Ácidos Graxos Voláteis (AGV) estar alta, o que inibirá a metanogênese, o que não ocorreu nos reatores operados durante o experimento.

### **5.2.6 Remoção de material carbonáceo**

Os valores das concentrações de  $\text{DQO}_{\text{total}}$  e  $\text{DQO}_{\text{filtrada}}$  para as três etapas do reator R1, tanto para esgoto bruto quanto para efluente são apresentadas na **Figura 31**.

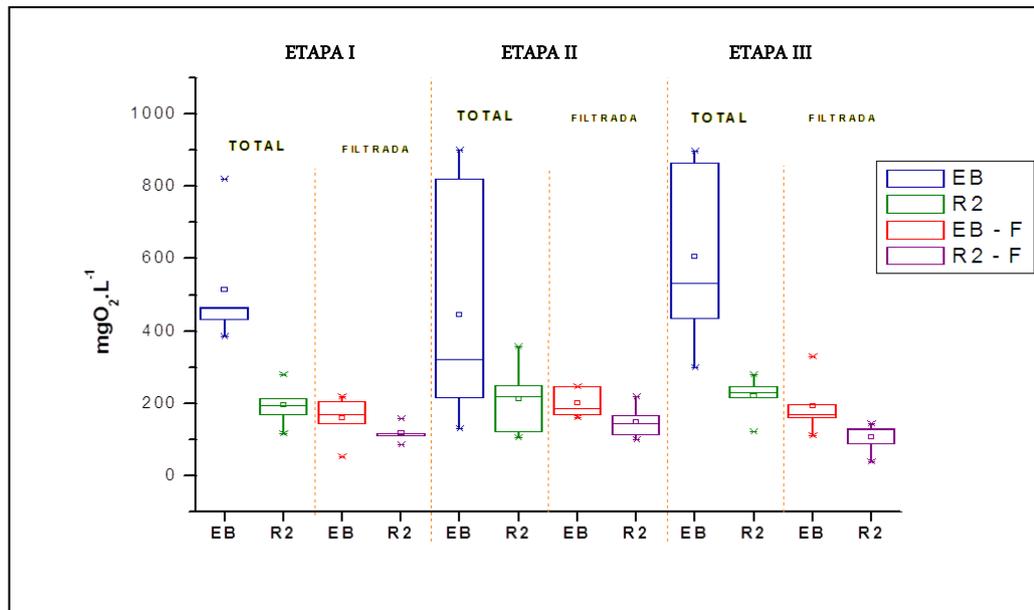
Figura 31: Demanda química de oxigênio (Total e Filtrada) para o reator R1.



Na primeira etapa do reator R1, ao qual era adicionado o sulfato de sódio ao esgoto bruto as concentrações médias de  $DQO_{total}$  e  $DQO_{filtrada}$  para o mesmo foram de  $528 \pm 36 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $186 \pm 42 \text{ mg.L}^{-1}$ , já para o efluente foram de  $219 \pm 42 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $149 \pm 37 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultando em uma remoção de 58% de  $DQO_{total}$  e 20%  $DQO_{filtrada}$ , respectivamente. Na segunda etapa do mesmo reator as concentrações médias para esgoto bruto foram de  $332 \pm 55 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $161 \pm 31 \text{ mg.L}^{-1}$  e para o efluente  $200 \pm 66 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $128 \pm 18 \text{ mg.L}^{-1}$ , possibilitando uma remoção de 40% e 21%, respectivamente. Já para terceira etapa encontrou-se para o esgoto bruto as seguintes concentrações  $780 \pm 117 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $143 \pm 29 \text{ mg.L}^{-1}$  e para efluente  $174 \pm 41 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $90 \pm 36 \text{ mg.L}^{-1}$ , com remoções de 77% e 37%, em termos de  $DQO_{total}$  e  $DQO_{filtrada}$ . É possível observar que as maiores remoções ocorreram na terceira etapa do reator. As médias encontradas pra esgoto bruto mantiveram-se próximas a esgoto média como mostra METCALF & EDDY, 2003.

Os valores das concentrações para o reator R2 são ilustrados na **Figura 32**.

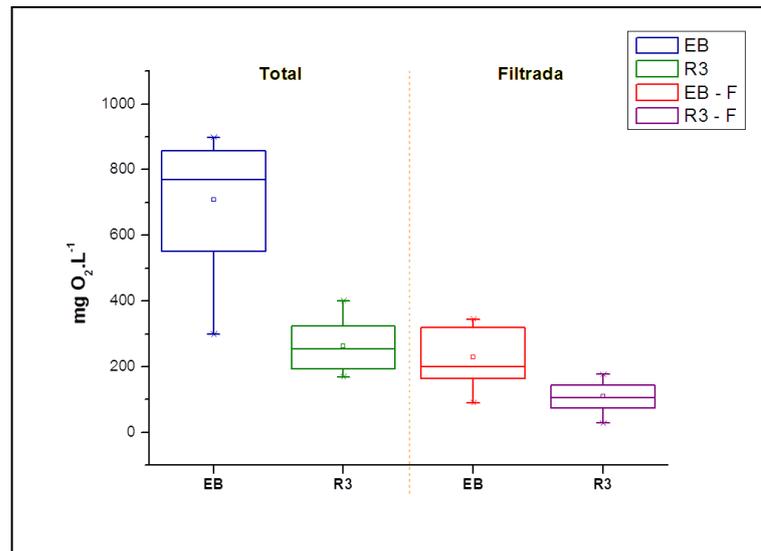
**Figura 32: Demanda química de oxigênio (total e filtrada) para o reator R2.**



As concentrações médias para  $DQO_{total}$  e  $DQO_{filtrada}$ , na primeira etapa do reator R2, no esgoto bruto, foram de  $513 \pm 175 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $158 \pm 66 \text{ mg.L}^{-1}$ , e para efluente foram de  $195 \pm 60 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $117 \pm 26 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultando em remoções de 62% em termos de  $DQO_{total}$  e 26% em termos de  $DQO_{filtrada}$ , respectivamente. Na segunda etapa as concentrações médias para esgoto bruto foram de  $445 \pm 300 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $201 \pm 37 \text{ mg.L}^{-1}$  e para o efluente  $211 \pm 86 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $147 \pm 39 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultando em remoções de 52% e 28%, respectivamente. Já na terceira etapa, observou-se para o esgoto bruto concentrações médias de  $606 \pm 265 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $194 \pm 83 \text{ mg.L}^{-1}$ , e para efluente  $219 \pm 59 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $106 \pm 43 \text{ mg.L}^{-1}$ , com remoções de 64% e 45%, em termos de  $DQO_{total}$  e  $DQO_{filtrada}$ , respectivamente. É possível observar que as maiores remoções ocorreram na terceira etapa do reator, assim como no reator R1. As remoções no reator R2 foram menores que as observadas para o reator R1 para a terceira etapa, isso se deu devido às concentrações encontradas no esgoto bruto, as quais, no reator R1, foram maiores. Mungray (2008), em seu experimento, obteve valores de DQO para esgoto bruto variando de 222 a  $685 \text{ mg.L}^{-1}$ , os quais se aproximam dos valores observados.

Na **Figura 33** é possível observar as concentrações determinadas para o reator R3.

**Figura 33: Demanda química de oxigênio (total e filtrada) para o reator R3.**



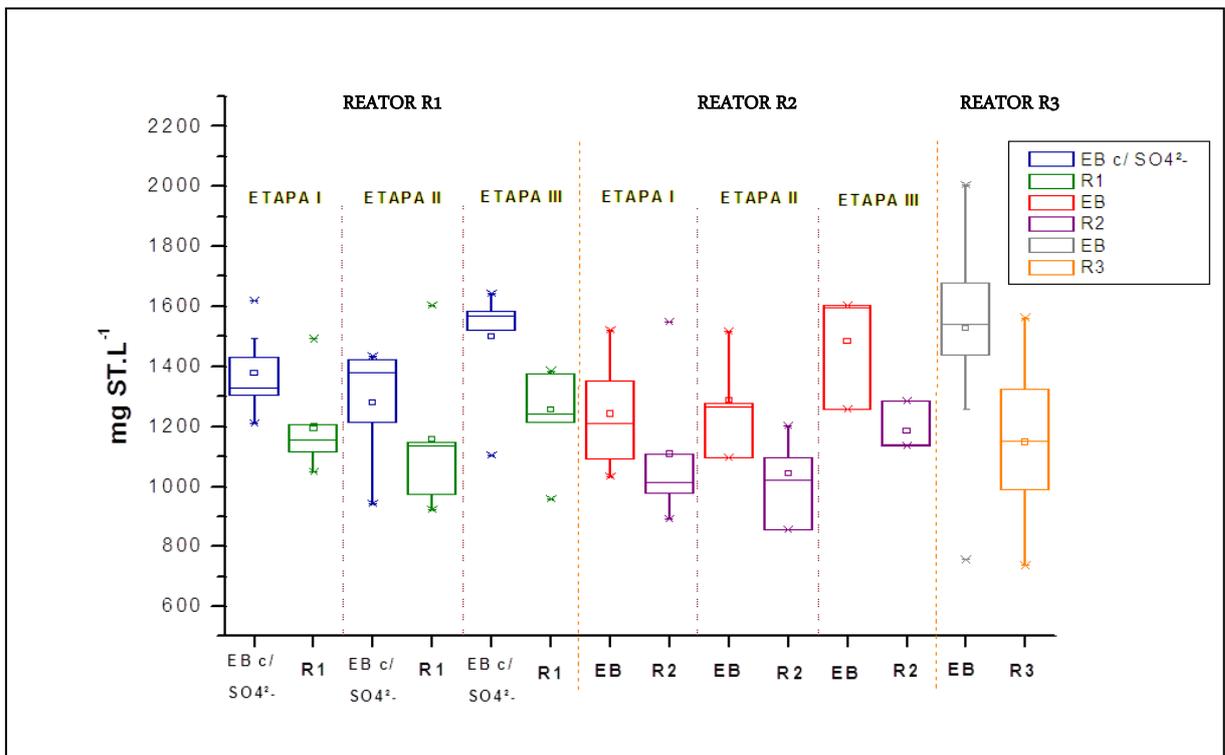
Para o reator R3 também foram determinadas concentrações referentes à  $DQO_{total}$  e  $DQO_{filtrada}$ , tanto para o esgoto bruto quanto para o efluente, no esgoto bruto observou-se valores em torno de  $708 \pm 182 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $228 \pm 88 \text{ mg.L}^{-1}$  e para efluente de  $263 \pm 75 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $110 \pm 43 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultando em remoções de 63% para  $DQO_{total}$  e 52% para  $DQO_{filtrada}$ , respectivamente. Os valores de remoção para a  $DQO_{total}$  se mantiveram bem próximos dos demais reatores em todas suas etapas, e, em relação à  $DQO_{filtrada}$ , essa remoção foi maior no reator R3, comparados aos demais. Os valores de DQO sofreram variações ao longo da pesquisa, pois fatores ambientais acabaram causando tais variações, como por exemplo: racionamento de água na rede de abastecimento e pequenas chuvas, causando mudanças no esgoto bruto, e, conseqüentemente, no efluente. Lima *et al.* (2014) ao tratar esgoto doméstico através de um reator anaeróbio híbrido (RAH), obteve valores de remoção entre 55% e 48% para DQO total e filtrada. A remoção de  $DQO_{total}$  observada foi mantida na mesma faixa de remoção apresentada, neste trabalho. Metcalf & Eddy (2003) afirmam que, estequiometricamente, 1,0 g de DQO é necessário para reduzir 1,5 g de sulfato e, dessa forma, tanto DQO quanto  $SO_4^{2-}$  são removidos no processo.

### 5.2.7 Concentrações de sólidos (ST, STV, SST e SSV)

A partir das amostras do esgoto bruto e efluente de cada reator em suas respectivas etapas, foram obtidas concentrações de sólidos totais (ST), sólidos totais

voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), mantidos nos reatores durante o período experimental de cada etapa. As remoções de sólidos totais para os três reatores em todas as etapas podem ser observadas na **Figura 34**.

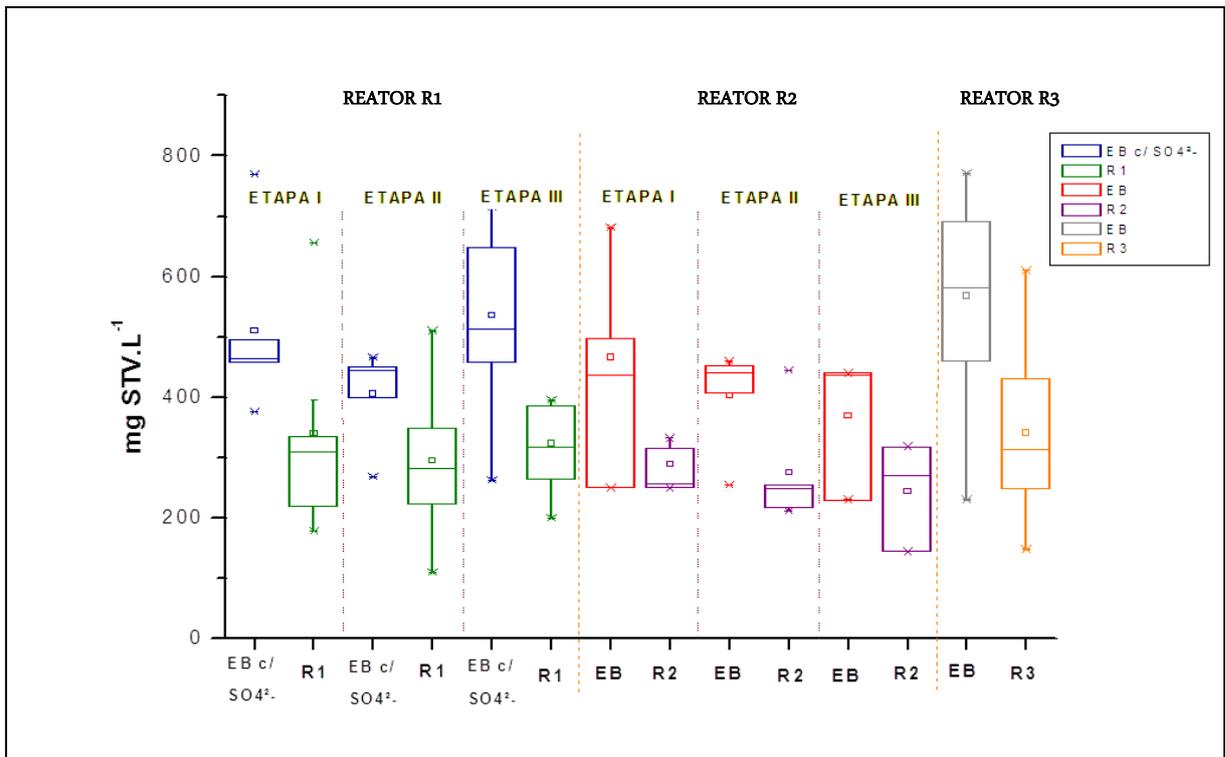
**Figura 34: Sólidos totais para os três reatores em todas as etapas experimentais.**



Na primeira, segunda e terceira etapas o reator R1 atingiu remoções em termos de sólidos totais em torno de 13%, 10% e 16%, respectivamente. O reator R2 apresentou remoções de 19%, 11% e 22%, respectivamente. No reator R3 essas remoções foram um pouco melhor, em torno de 25%, mostrando-se maior que a dos demais reatores em suas respectivas etapas. O esgoto bruto quase não continha material particulado, pois era armazenado em um tanque de equalização, podendo explicar os baixos valores de remoção.

A **Figura 35** mostra os sólidos totais voláteis para o esgoto bruto e efluente, dos dois reatores (R1 e R2) compreendendo todas as etapas da pesquisa, assim como para o reator R3.

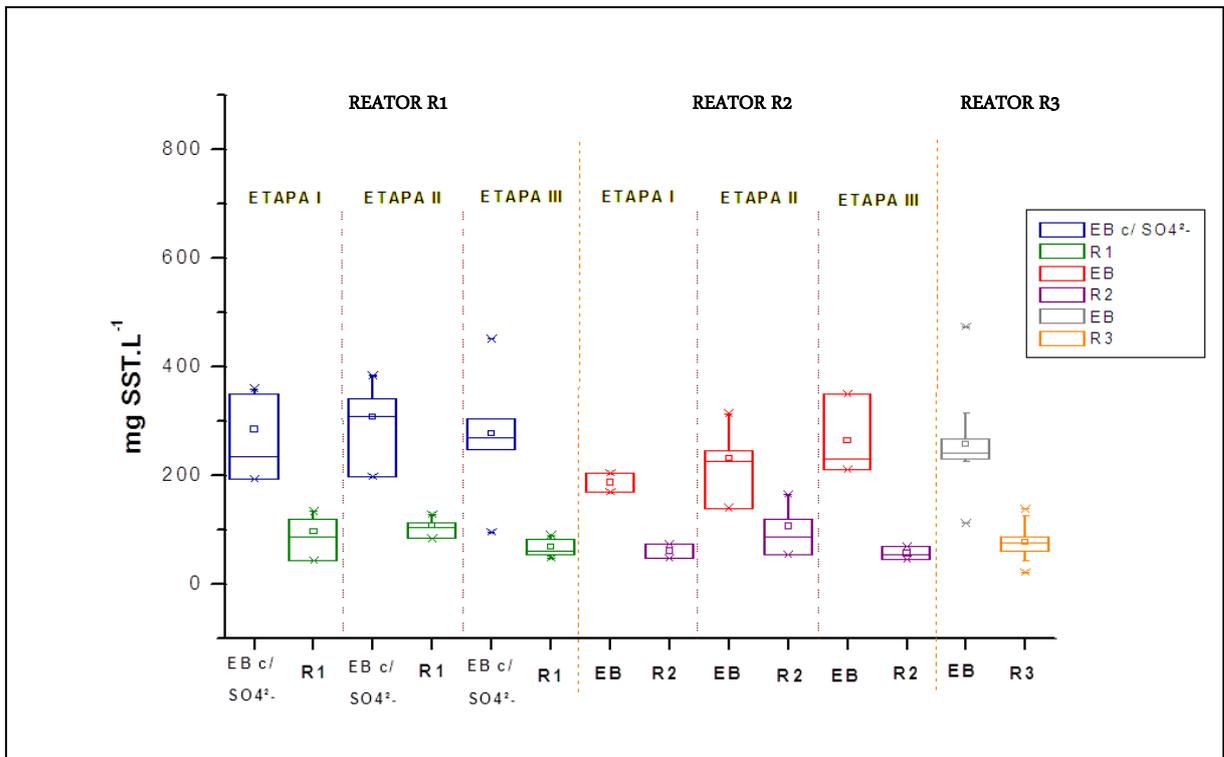
**Figura 35: Sólidos totais voláteis para os três reatores em todas as etapas experimentais.**



Em termo de sólidos totais voláteis as remoções no reator R1 foram de 33%, 27% e 40%, em suas três etapas, respectivamente. Já para o reator R2 as remoções na primeira e segunda etapa foram maiores em relação ao reator R1, resultando em remoções de 38%, 32% e 34%, em suas três etapas. Para o reator R3 a remoção foi de 40%, sendo um valor de remoção igual à terceira etapa do reator R1.

Na **Figura 36** ilustram-se os valores das concentrações de sólidos suspensos totais para todas as etapas dos três reatores.

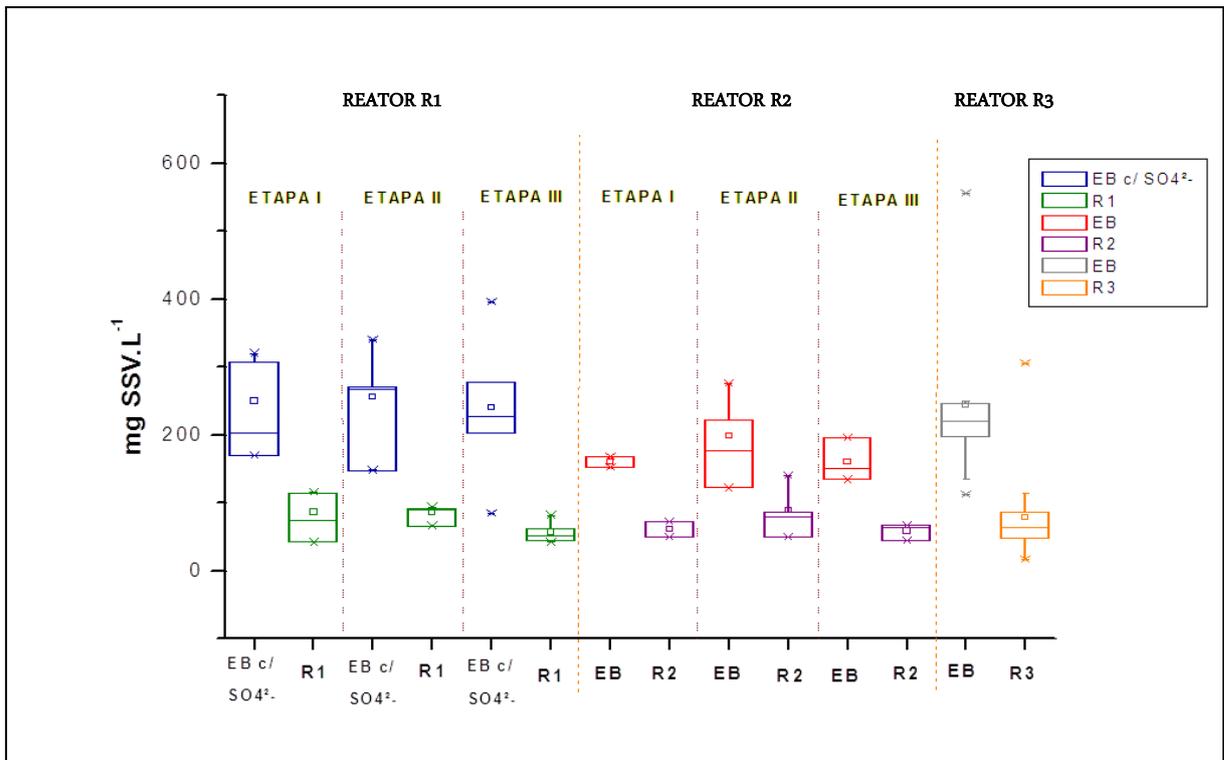
Figura 36: Sólidos suspensos totais para os três reatores em todas as etapas experimentais.



Os valores observados em termo de remoção para sólidos suspensos totais no reator R1 foram de 66%, 65% e 75%, enquanto que para o reator R2, as remoções foram de 67%, 54% e 78%, mostrando-se superiores, mas bem próximos, aos da primeira e terceira etapa do reator R1. Para o reator R3 a remoção foi de 70%, valor próximo dos demais reatores. Em amostras de esgotos sanitários pode apresentar concentrações na faixa de 200 a 450 mg.L<sup>-1</sup>, com média de 350 mg.L<sup>-1</sup> (SPERLING, 2005).

Em termo de sólidos suspensos voláteis é possível observar na **Figura 37** os valores das concentrações encontradas para todas as etapas dos três reatores.

Figura 37: Sólidos suspensos voláteis para os três reatores em todas as etapas experimentais.



Para os sólidos suspensos voláteis os valores de remoção para o reator R1 foram de 65%, 66% e 76%, enquanto que para o reator R2 foram de 62%, 55% e 63%, respectivamente. Para o reator R3 o valor foi próximo aos demais, em torno de 68%. Em todas as etapas dos três reatores os valores de remoção mantiveram-se próximos.

## 6. CONCLUSÃO

- A baixa aeração aplicada aos reatores UASBs acima da zona de reação favoreceu a diminuição da produção de sulfetos nos efluentes produzidos nos reatores.
- Os valores de oxigênio dissolvido medidos no interior do UASB, acima da manta de lodo e no efluente de cada reator variaram em torno de 0,4 a 0,86 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> sendo suficiente para minimizar a produção de sulfeto (mg S<sup>-</sup>STD.L<sup>-1</sup>) em torno de 95% no reator - R1 e 89% no reator - R2, e 85% no reator - R3.
- A baixa aeração aplicada ao reator R3, em média de 0,57 m<sup>3</sup> de ar/m<sup>3</sup> de esgoto (12 mol O<sub>2</sub>/mol S), foi suficiente para oxidar 32% do sulfeto produzido pelo reator UASB, a enxofre elementar.
- Os reatores produziram efluentes com eficiência de remoção de material carbonáceo em termos de DQO total variando de 40% a 77% em todas as etapas experimentais.
- A partir dos resultados obtidos em relação à oxidação do sulfeto a sulfato, foi possível concluir que existem possibilidades para que ocorra o aperfeiçoamento do desempenho dos reatores UASB, para tal processo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

AQUINO, S. F; CHERNICHARO, C. A. L. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV's) em reatores anaeróbios sob stress: causas e estratégias de controle**. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.

ATSRD – **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. Toxicological profile for hydrogen sulfide, Atlanta, 2006.

BARBOSA, L. P., BERTOLINO, S. M., FREITAS, P. C., OLIVEIRA, V. A., PINA, P. D., LEÃO, V. A. e TEIXEIRA, M. C. **Effects of Different COD/Sulfate Ratios on the Growth of Metal Tolerant Sulfate Reducing Bacteria (SRB)**. *Advanced Materials Research* v. 71-73, p. 569-572, 2009.

BARRIGA, L. H. M. – **El efecto de la humedad en la remocion del H<sub>2</sub>S utilizando un filtro de compost** . Dissertação de Mestrado – Universidad del Valle – Cali, 1997.

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

CAMILOTI, P. R. **Recuperação de enxofre elementar em reatores microaerados**. Dissertação, 2012.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 246p. 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2<sup>a</sup> ed. Belo Horizonte: Ed. da UFMG, 380p, 2007.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R.M. **Improving the design and operation of UASB reactors for treating domestic wastewater: Management of gaseous**

**emissions.** IX TALLER Y SIMPOSIO DIGESTIÓN ANAEROBIA, [Anais eletrônico...] Ilha de Páscoa, 2008.

CHONG, S. *et al.* **The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment - A State-of-the-art review.** *Water Research*, v. 46, n. 11, p. 3434–3470, 2012.

DÍAZ, I. **H<sub>2</sub>S free biogás. From anaerobic to microaerobic.** 113p. (Tesis Doctoral). Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Valladolid, 2011.

ELSHAHED, M. S.; SENKO, J. M.; NAJAR, F. Z.; KENTON, S. M.; ROE, B. A.; DEWERS, T. A.; SPEAR, J. R.; KRUMHOLZ, L. R. **Bacterial diversity and sulfur cycling in a mesophilic sulfide-rich spring.** *Applied and Environmental Microbiology*, v.69, n.9, p. 5609-5621, 2003.

FAJARDO, C.; CORRAL-MOSQUERA, A.;CAMPOS, J.L.;MÉNDEZ,R. **Autotrophic denitrification wuth sulphide in a sequencing batch reactor.** *Journal of Environmental Management*, v.113, p.552- 556, 2012.

FERRERA I, MASSANA R, CASAMAYOR EO, BALAGUÉ V, SÁNCHEZ O, PEDRÓS-ALIÓ C, MAS J. **High-diversity biofilm for the oxidation of sulfide-containing effluents.** *Appl Microbiol Biotechnol* v.64(5):726-34. Epub 2004.

FÄNDRIKS, I. **Alternative Methods for Evaluation of Oxygen Transfer Performance in Clean Water;**Uppsala University;Uppsala, 2011.

FREDERIKSEN, T. M. e FINSTER, K. **Sulfite-oxido-reductase is involved in the oxidation of sulfite in *Desulfocapsa sulfoexigens* during disproportionation of thiosulfate and elemental sulfur.** *Biodegradation*, v. 14, n. 3, p. 189-198, 2003.

GONZALEZ-SANCHEZ, A.; REVAH, S. **The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium.** *Enzyme and Microbial Technology*, v. 40, n. 2, p. 292-298, 2007.

GOSTELOW, P., PARSONS, S.A. e STUETZ, R.M. **Odour measurement in sewage treatment - a review.** *Water Research*, v.35, n.3, p.579-597, 2001.

JANSSEN, A. J. H.; LETTINGA, G.; DE KEIZER, A. **Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur - colloidal and 102 interfacial aspects of biologically produced sulphur particles.** *Colloids and Surfaces a- Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 151, n. 1-2, p. 389-397, 1999.

JANSSEN, A.J.H.; Ma, S.C.; Lens, P.; Lettinga, G. **Performance of a sulfideoxidizing expanded-bed reactor supplied with dissolved oxygen.** *Biotechnology and Bioengineering*. 53:32-40, 1997.

JANSSEN, A. J. H.; MEIJER, S.; BONTSEMA, J.; LETTINGA, G. **Application of the redox potential for controlling a sulfide oxidizing bioreactor.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 60, n. 2, p. 147-155, 1998.

JANSSEN, A.; SLEYLTER, R.; VAN DER KAA, C.; JOCHEMSEN, J.; BONTSEMA, J.; MA, S.; LETTINGA, G. **Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor.** *Biotechnol.Bioeng.*, v. 47, n. 3, p. 327 - 333., 1995.

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.

KAKSONEN, A., FRANZMANN, P. e PUHAKKA, J. **Performance and Ethanol Oxidation Kinetics of a Sulfate-Reducing Fluidized-Bed Reactor Treating Acidic Metal-Containing Wastewater.** *Biodegradation*, v. 14, n. 3, p. 207-217, 2003.

KAPPLER, U. e DAHL, C. **Enzymology and molecular biology of prokaryotic sulfite oxidation.** *FEMS Microbiology Letters*, v. 203, n. 1, p. 1-9, 2001.

KARAGEORGOS, P.; LATOS, M.; LAZARIDIS, M.; KALOGERAKIS, N. **Combating unpleasant odours in the municipal wastewater treatment of Chania.** In: IX PROCEEDINGS OF PROTECTION AND RESTORATION OF THE ENVIRONMENT, 2008, Kefalonia, Grécia. Anais... Kefalonia, Grécia: University of Patras, 2008.

KATO, M.T.; ANDRADE NETO, C.O.; CHERNICHARO, C.A.L et al. **Configurações de reatores anaeróbios.** In: CAMPOS, J.R. *Tratamento de esgotos sanitário por*

*processos anaeróbios e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p.53-99.

KAYE, R.; JIANG, K. **Development of odour impact criteria for sewage treatment plants using odour complaint history**. *Water Science & Technology*, v.41, n.06, p.57-64, 2000.

KLEINJAN, W. E.; DE KEIZER, A.; JANSSEN, A. J. H. **Biologically produced sulfur**. *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I*, v. 230, p. 167-187, 2003.

KRISHNAKUMAR, B.; MAJUMDAR, S.; V.B. MANILAL, V.B.; AJIT HARIDAS. **Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR)**. *Water Research*, v. 39, p. 639-647, 2005.

KUENEN, J. G., Robertson, L. A. & Tuovinen, O. H. (1992). **The genera Thiobacillus, Thiomicrospira and Thiosphaera**. In *The Prokaryotes*, 2nd edn, pp. 2638–2657. Edited by A. Balows, H. G. Trüper, M. Dworkin, W. Harder & K.-H. Schleifer. New York: Springer.

LATIF, M.A, GHUFRAN, R., WAHID, Z.A, AHMAD, A. **Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters**. *Water Research*, v. 45, n. 16, p. 4683–4699, 2011.

LENS, P. N. L.; KUENEN, J. G. **The biological sulfur cycle: Novel opportunities for environmental biotechnology**. *Water Science and Technology*, v. 14(8), p. 57-66, 2001.

LENS, P. N. L.; VISSER, A.; JANSSEN, A. J. H.; POL, L. W. H.; LETTINGA, G. **Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 28, n. 1, p. 41-88, 1998.

LENS, P. N. L.; VALLERO, M; ESPOSITO, G.; ZANDVOORT, M. (2002). **Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology**. *Environmental Science & Bio/Technology*. 1: 311–325.

LIMA, J. F. **Controle e remoção de sulfetos em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

LIMA, J. F. ; LIMA, D. A. ; CABRAL, L. L. B. ; Henrique, I. N. **Desempenho de Reator Anaeróbio Híbrido na Remoção de Sulfetos**. In: Giovanni Seabra. (Org.). Conferência da Terra. 1ed. João Pessoa: , 2014, v. 1, p. 30-39.

LOHWACHARIN, J.; ANNACHHATRE, A. P. **Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor**. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 7, p. 2114-2120, 2010.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S.; **Avaliação dos Impactos Ambientais Causados por Lixões: um Estudo de Caso**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2000.

LWH Pol, PNL Lens, AJM Stams, G. **Lettinga. Tratamento anaeróbio de águas residuárias ricas em sulfato**. *Biodegradação*, 9 (3-4) (1998), pp. 213-224.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. **Brock Biology of Microorganisms**, Prentice Hall, 10th Edition, 2002.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**. *Prentice-Hall, 3ª Edition*, 2004.

MADIGAN, M.T; MARTINKO, J.M.; DUNLAP, P.V.; CLARK, D.P.. **Microbiologia de Brock**. 12. ed., Porto Alegre: Artmed, 1160 p. 2010.

MAREE, J. P., GREBEN, H. A. e BEER, M. D. **Treatment of acid and sulphate-rich effluents in an integrated biological/chemical process**. *Water Research*, v. 30, n. 2, p. 189, 2004.

MCWHIRTER, J. R. & HUTTER, J. C., 1989. **Improved Oxygen Mass Transfer Modeling for Diffused/Subsurface Aeration Systems**. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 35, no. 9, pp 1527-1534.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering treatment disposal reuse**. 3ª. Ed. New York, McGraw-Hill International Editions, 1991.

METCALF & EDDY. Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4<sup>a</sup>. ed. NewYork, McGraw - Hill Book, 1815p, 2003.

MOJARRAD MOGHANLOO, G.M.; FATEHIFAR E.; SAEDY S.; AGHAEIFAR Z.; H. ABBASNEZHAD, H. **Biological oxidation of hydrogen sulfide in mineral media using a biofilm airlift suspension reactor**. Bioresource Technology 101 (2010) 8330– 8335, 2010.

MUNGRAY, K. A; KUMAR, P. **Ocurrence of anionic surfactants in treated sewage: risk assessment to aqueatic environment**. Journal of Hazardous Materials, v. 160, p. 362-370, 2008.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LOPEZ-HERNANDEZ, J. E. **Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery**. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, v.5, p.93-114, 2006.

O'FLAHERTY, V.; COLLINS, G.;**The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment**; Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2006.

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.

PELCZAR, JR. M.J., CHAN, E.C.S., KRIEG, N.R. **Microbiologia: Conceitos e Aplicações**, cap. 10, 4. ed, São Paulo: Makron Books, p. 258-271.1998.

P. FOX, V. VENKATASUBBIAH. **Anaeróbio / aeróbio juntamente tratamento das águas residuais de alta com sulfato de redução de sulfato e oxidação biológica de sulfureto**. Water Science and Technology, 34, pp. 159-366, 1996.

PSENNER, R. **Environmental impacts on fresh-waters – Acidificartion as a global problem**. Science of the Total Environment, v.143, n.1, p. 53-61, 1994.

QUADROS, M.E.; MIRANDA, G.R.; SCHIRMER, W.N.; VIEIRA, M.M. **Avaliação da eficiência de sistemas de tratamento de correntes gasosas em termos da redução de concentração odorante.** In: XIII SILUBESA - SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2008, Belém, Anais. Belém: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2008.

REIFFENSTIEN, R.J., HULBERT, W.C., ROTH, S.H. **Toxicology of H<sub>2</sub>S.** *Annu. Rev. Pharmacology Toxicology.* v. 32, p. 109-34, 1992.

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

SARTI, A.; ARIOVALDO JOSÉ DA SILVA, A. J.; ROBERTO SARTI CÔRTEZ, R. S.; FORESTI, E. **Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais,** *Eng. Sanit. Ambient.* vol.13., 2008.

SEGHEZZO, L. **Anaerobic treatment of domestic wastewater in subtropical regions.** Tese de Ph.D. Universidade de Wageningen, Wageningen-Holanda. 2004.

SILVA, A. J.; VARESCHE, M. B., FORESTI, E. ZAIAT, M. **Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor.** *Process Biochemistry.* 37: 927-935, 2002.

SILVA, A. J. **Biodessulfatação com posterior oxidação parcial do sulfeto em reatores operados em bateladas seqüenciais.** *São Carlos. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.*, p. 174, 2005.

SILVA, S.A; ARAÚJO, A. L. C.; OLIVEIRA, R. **Reservatórios Profundos Tratando Esgoto Doméstico bruto no Nordeste do Brasil: Ciclo do Enxofre.** XXVII congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais. Porto Alegre, ABES, 2000.

SK KHANAL, JC HUANG. **Oxigenação baseado em ORP para o controle de sulfeto no tratamento anaeróbio de efluentes.** *Water Research*, 37, pp. 2053-2062 (2003).

SOUSA, J.T. de; FORESTI, E. **Avaliação de reator seqüencial em batelada (RSB) no pós-tratamento de efluente de reator UASB.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 6, n. 1, p. 9-16, 2001.

SOUZA, C. L. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB.** 147p. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

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

STEUDEL, R. **The chemical sulfur cycle.** In: LENS, P., HULSHOFF POL, L. (Eds.), **Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution. Principles and Engineering**, IWA Publishing, London, p. 1–31, 2000.

SUBTIL, E. L. **Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando esgoto sanitário em escala real.** 2007. 100p. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

SUBLETTE, K. L. **Microbial treatment of sour gases for the removal and oxidation of hydrogen sulfide.** *Gas Separation & Purification*, v. 4, n. 2, p. 91-96, 1990.

SVENSKT Vatten. **Avloppsteknik 2 – Reningsprocessen.** Publikation U2, Svenskt Vatten AB, 2007.

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

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. São Carlos: RIMA, 1999.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S.; GARCIA, P. A. **Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments**. *Bioresource Technology*, v. 98, n.3, p. 518–524, 2007.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. **Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate**. 1st.ed. John Wiley and Sons, 222 p, 1994.

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

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

VERSIANI, B. M. **Desempenho de um reator UASB submetido a diferentes condições operacionais tratando esgotos sanitários do campus da UFRJ**. 78f. Dissertação. (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. 1a edição. Belo Horizonte: UFMG, 1997.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte: Ed. da UFMG, 2005.

WEILAND, P. **Biogas Production: current state and perspectives**. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 85, n. 4, p. 849-860, 2010.

ZHANG, L.; DE SCHRYVER, P.; DE GUSSEME, B.; DE MUYNCK, W.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. **Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide**

**emission control in sewer systems: A review.** Water Research, v.42, n. 1-2, p. 1-12. 2008.

APÊNDICE A – ESTATÍSTICA APLICADA PARA TODOS OS AFLUENTES E EFLUENTES DOS PARÂMETROS SULFATO, SULFETO, ENXOFRE ELEMENTAR, Ph, ALCALINIDADE TOTAL, AGV, DQO BRUTA, DQO FILTRADA, ST, STV, SST E SSV.

Tabela 6: Parâmetros analisados das três etapas experimentais do reator R1.

Variáveis	REATOR R1 ETAPA I		REATOR R1 ETAPA II		REATOR R1 ETAPA III	
	EB c/ SO <sub>4</sub> <sup>z-</sup>	Efluente	EB c/ SO <sub>4</sub> <sup>z-</sup>	Efluente	EB c/ SO <sub>4</sub> <sup>z-</sup>	Efluente
Sulfato	11.71a	6.55b	10.61a	6.99b	16.14a	7.68b
Desvio Padrão	3.58	5.21	3	2.48	4.55	6.33
Máximo	23.2	18.02	16.47	14.18	27.51	22.06
Mínimo	7.56	0.17	4.9	3.5	11.2	0.2
Cv (%)	30.55	79.57	28.23	35.45	28.21	82.41
Sulfeto	6.87a	0.32b	2.45a	1.23b	3.47 <sup>a</sup>	3.72a
Desvio Padrão	3.86	0.35	1.77	1.42	2.44	2.3
Máximo	14.74	1.54	5.81	4.32	8.89	7.69
Mínimo	0.47	0.01	0.04	0.01	0.48	0.44
Cv (%)	56.27	113.67	72.25	114.9	70.43	61.92
Ph	7.94b	8.12 <sup>a</sup>	7.82a	7.92a	7.95b	8.01a
Desvio Padrão	0.26	0.14	0.23	0.11	0.13	0.09
Máximo	8.34	8.35	8.25	8.15	8.27	8.26
Mínimo	7.34	7.81	7.14	7.67	7.75	7.9
Cv (%)	3.28	1.73	2.88	1.34	1.67	1.08
Alcalinidade	369.98b	395.29a	363.54b	409a	363.81b	434.02a
Desvio Padrão	24.42	28.97	22.37	34.53	34.49	37.38
Máximo	428.7	458.5	411.25	458.5	428	532
Mínimo	320.2	334.2	332.5	337.5	297.36	374.64
Cv (%)	6.6	7.33	6.15	8.44	9.48	8.61
AGV	71.4a	18.13b	68.81 <sup>a</sup>	23.78b	60.69a	23.18b
Desvio Padrão	36.15	12.77	45.93	9.56	23.27	5.97
Máximo	157.5	64.74	140.62	40.31	106.9	38.39
Mínimo	15.32	1.31	13.2	7.63	25.51	13.03
Cv (%)	50.63	70.47	66.76	40.18	38.34	25.75
DQO Total	528a	219b	332a	200b	780a	174b
Desvio Padrão	36	42	55	66	117	41
Máximo	781	278	382	271	899	230
Mínimo	353	163	223	113	610	124
Cv (%)	26	19	16	33	15	23
DQO Filtrada	186a	149b	161a	128b	143a	90b
Desvio Padrão	42	37	31	18	29	36
Máximo	259	188	195	160	177	154
Mínimo	129	80	117	109	97	42
Cv (%)	23	25	19	14	20	40
ST	1378.25a	1192.2b	1278.4a	1156.0b	1500.33a	1255.1b
Desvio Padrão	129.35	131.86	207.65	267.6	197.91	162.64
Máximo	1620	1492	1434	1602	1642	1385
Mínimo	1210	1048	942	924	1104	958
Cv (%)	9.39	11.06	16.24	23.15	13.19	12.96
STV	509.5a	339.25b	405.6a	294.8b	536a	323.17b
Desvio Padrão	119.69	144.80	80.71	148.72	163.32	78.23
Máximo	770	656	466	510	714	395
Mínimo	376	178	268	110	262	200
Cv (%)	23.49	42.68	19.9	50.45	30.47	24.21
SST	285a	96.5b	308.5a	107b	277a	68.33b
Desvio Padrão	82.73	39.95	79.66	18.29	114.22	16.42
Máximo	360	134	384	128	452	90
Mínimo	194	44	198	84	96	48
Cv (%)	29.03	41.39	25.82	17.1	41.23	24.02
SSV	250a	86.5b	256.5a	85.5b	240.33a	56.67b
Desvio Padrão	75.21	35.42	79.71	13.1	101.88	14.62
Máximo	320	116	340	94	396	82
Mínimo	170	42	148	66	84	42
Cv (%)	30.08	40.94	31.07	15.32	42.39	25.81

Tabela 7: Parâmetros analisados das três etapas experimentais do reator R2.

Variáveis	REATOR R2 ETAPA I		REATOR R2 ETAPA II		REATOR R2 ETAPA III	
	Esgoto Bruto	Efluente	Esgoto Bruto	Efluente	Esgoto Bruto	Efluente
Sulfato	6.2a	3.27b	4.77a	4.02b	9.6a	2.26b
Desvio Padrão	2.83	2.94	2.3	3.11	3.19	2.56
Máximo	10.12	10.73	9.49	10.64	14.6	8.01
Mínimo	0.61	0.54	0.47	0.32	4.47	0.25
Cv (%)	45.79	89.83	48.36	77.59	33.26	113.04
Sulfeto	4.46a	0.47b	4.32a	0.36b	5.61a	0.88b
Desvio Padrão	2.55	0.56	2.13	0.34	1.26	0.49
Máximo	9.47	1.76	7.44	1.57	7.2	1.69
Mínimo	0.51	0.01	0.8	0.01	3.52	0.3
Cv (%)	57.09	117.90	49.31	92.74	22.44	56.42
pH	7.99a	8.06a	7.84a	7.88a	7.67a	7.79a
Desvio Padrão	0.17	0.09	0.16	0.12	0.18	0.15
Máximo	8.27	8.21	8.17	8.21	7.94	7.97
Mínimo	7.67	7.87	7.46	7.73	7.39	7.48
Cv (%)	2.14	1.14	2.08	1.53	2.38	2.03
Alcalinidade	332.35b	361.72a	349.41b	386.45a	368.90b	410.13a
Desvio Padrão	27.19	24.58	19.62	26.85	41.13	31.63
Máximo	376.2	404.2	393.75	432.25	432	470
Mínimo	299.2	325.5	325.5	341.25	306	380
Cv (%)	8.18	6.79	5.61	6.94	11.15	7.71
AGV	45.35a	16.48b	58.43a	19.12b	53.52a	39.9b
Desvio Padrão	19.44	8.51	34.56	11.24	25.31	22.14
Máximo	97.67	33.95	122.23	56.80	100.7	83.1
Mínimo	16.33	2.82	18.98	6.77	25.90	13.9
Cv (%)	42.87	51.65	59.14	58.78	47.28	55.49
DQO Total	513a	195b	445a	211b	606a	219b
Desvio Padrão	175	60	300	86	265	59
Máximo	821	281	901	357	899	279
Mínimo	386	117	129	106	299	123
Cv (%)	34	31	67	41	44	27
DQO Filtrada	158a	117b	201a	147b	194a	106b
Desvio Padrão	66	26	37	39	83	43
Máximo	219	159	248	218	331	143
Mínimo	52	87	162	99	110	39
Cv (%)	42	22	18	27	43	40
ST	1288.5a	1043b	1241.6a	1107.6b	1352a	1052.6b
Desvio Padrão	172.69	145.35	199.48	258.22	196.93	84.87
Máximo	1516	1202	1522	1548	1604	1284
Mínimo	1096	856	1032	890	1258	1136
Cv (%)	13.40	13.93	16.06	23.31	14,56	8.06
STV	466.5a	288.5b	402.8a	275.20b	368.66a	244b
Desvio Padrão	178.17	41.58	85.5	96.11b	120.1	89.86
Máximo	682	332.00	460	444	440	318
Mínimo	250	250	254	212	230	144
Cv (%)	38.19	14.41	21.22	34.92	32.57	36.82
SST	187a	61b	231.5a	106.5b	264 <sup>a</sup>	56.66b
Desvio Padrão	24.04	18.38	71.69	47.95	75.02	12.22
Máximo-	204	74	314	166	350	70
Mínimo	170	48	140	54	212	46
Cv (%)	12.85	30.13	30.96	45.02	28.41	21.56
SSV	160a	61b	199a	89b	160a	58.33b
Desvio Padrão	11.31	15.55	65.61	37.46	32.18	12.5
Máximo	168	72	276	140	196	67
Mínimo	152	50	122	50	134	44
Cv (%)	7.07	25.5	32.97	42.1	20.11	21.43

Tabela 8: Parâmetros analisados durante a etapa experimental do reator R3.

Variáveis	REATOR R3	
	Esgoto Bruto	Efluente
<b>Sulfato</b>	<b>9.2a</b>	<b>2.78b</b>
Desvio Padrão	2.52	2.84
Máximo	14.6	8.8
Mínimo	4.47	0.2
Cv (%)	27.39	102.15
<b>Sulfeto</b>	<b>4.33a</b>	<b>0.72b</b>
Desvio Padrão	3.37	0.54
Máximo	11.53	2.6
Mínimo	0.28	0.15
Cv (%)	77.82	77.14
<b>Enxofre</b>	<b>1.65b</b>	<b>5.25a</b>
Desvio Padrão	0.82	1.84
Máximo	4.16	11.52
Mínimo	0.64	3.52
Cv (%)	49.69	35.04
<b>pH</b>	<b>7.85a</b>	<b>7.76a</b>
Desvio Padrão	0.19	0.12
Máximo-	8.14	7.95
Mínimo	7.39	7.45
Cv (%)	2.42	1.54
<b>Alcalinidade</b>	<b>371.01b</b>	<b>415.37a</b>
Desvio Padrão	38.01	33.35
Máximo-	478	502
Mínimo	306	362
Cv (%)	10.24	8.02
<b>AGV</b>	<b>58.08a</b>	<b>32.08b</b>
Desvio Padrão	24.45	12.01
Máximo	111.37	61.1
Mínimo	25.9	11.8
Cv (%)	42.09	37.43
<b>DQO Total</b>	<b>708a</b>	<b>263b</b>
Desvio Padrão	182	75
Máximo	899	401
Mínimo	299	169
Cv (%)	26	29
<b>DQO Filtrada</b>	<b>228a</b>	<b>110b</b>
Desvio Padrão	88	43
Máximo-	345	176
Mínimo	90	28
Cv (%)	38	39
<b>ST</b>	<b>1526.3a</b>	<b>1147.8b</b>
Desvio Padrão	331.2	248.02
Máximo-	2004	1562
Mínimo	756	736
Cv (%)	21.69	21.6
<b>STV</b>	<b>567.6a</b>	<b>340.8b</b>
Desvio Padrão	165.19	130.21
Máximo	772	610
Mínimo	230	148
Desvio Padrão	29.1	38.2
<b>SST</b>	<b>258.1a</b>	<b>77b</b>
Desvio Padrão	85.3	27.07
Máximo-	474	138
Mínimo	112	22
Cv (%)	33.04	35.15
<b>SSV</b>	<b>244.8a</b>	<b>78.61b</b>
Desvio Padrão	101.38	60.92
Máximo-	556	306
Mínimo	112	16
Cv (%)	41.41	77.49

APÊNDICE B – TESTE TUKEY COM NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA A 5% COM OS VALORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA TODAS AS ETAPAS DE CADA REATOR.

**Tabela 9: Aplicação do teste Tukey com nível de significância a 5% para o oxigênio dissolvido para todas as etapas de cada reator.**

Variáveis	REATOR R1		
	Etapa I	Etapa II	Etapa III
<b>UASB</b>	1,37 ± 0,69a	0,86 ±0,10b	0,40 ±0,11c
<b>Efluente</b>	1,27 ± 0,72a	0,84 ±0,11b	0,40 ±0,11c
	REATOR R2		
	Etapa I	Etapa II	Etapa III
<b>UASB</b>	0,56 ±0,11b	0,84 ±0,13a	0,40 ± 0,11c
<b>Efluente</b>	0,56 ±0,15b	0,83 ±0,15a	0,40 ±0,11c
	REATOR R3		
<b>UASB</b>		0,46 ±0,03a	
<b>Efluente</b>		0,45 ±0,04a	