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

DISSERTAÇÃO

REMOÇÃO DE SULFETOS E OBTENÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR EM REATORES UASB COM ADIÇÃO DE OXIDANTES

MESTRANDO: RODRIGO DE ANDRADE BARBOSA
ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ TAVARES DE SOUSA

CAMPINA GRANDE
2017

RODRIGO DE ANDRADE BARBOSA

REMOÇÃO DE SULFETOS E OBTENÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR EM REATORES UASB COM ADIÇÃO DE OXIDANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ TAVARES DE SOUSA

LINHA DE PESQUISA: TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS E RESÍDUOS

CAMPINA GRANDE – PB

2017

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.

B238r Barbosa, Rodrigo de Andrade.
Remoção de sulfetos e obtenção de enxofre elementar em reatores UASB com adição de oxidantes [manuscrito] / Rodrigo de Andrade Barbosa. - 2017.
102 p. : il. color.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. José Tavares de Sousa, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental".

1. Tratamento de esgoto sanitário. 2. Reator microaeróbio. 3. Desnitrificação de sulfeto. 4. Sulfato. I. Título.
21. ed. CDD 628.3

RODRIGO DE ANDRADE BARBOSA

REMOÇÃO DE SULFETOS E OBTENÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR EM REATORES UASB COM ADIÇÃO DE OXIDANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Aprovado em: 24/04/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Tavares de Sousa (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Prof. Dr. Wilton Silva Lopes (Examinador interno)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Prof. Dr. Cláudio Leite de Souza (Examinador externo)
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Decido este trabalho aos meus avós,
Creuza Barreto e Benjamim Andrade
(in Memoriam)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me permitir concluir mais esta etapa da minha vida profissional e obter o título de mestre.

A minha mãe, Débora Ferreira, que sempre batalhou muito para conseguir que seus filhos tivessem a melhor educação possível, que sempre apoiou minhas decisões, e me ajudou chegar até aqui.

Aos familiares e amigos, que sempre torceram por mim, almejam o meu sucesso, enchem-me com palavras de carinho e incentivo. Em especial aos meus grandes amigos Whelton Brito e Kamila Lacerda, por compartilharem comigo as preocupações dessa jornada de pós-graduando, com apoio e bons conselhos.

A minha namorada, Romeyka Martins, pelo todo apoio oferecido durante esta trajetória, e por fazer-me sorrir, ou até mesmo, focar no trabalho nos momentos adequados. Por me ouvir e aconselhar, sempre ao meu lado.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Tavares, pelas orientações na elaboração deste trabalho e pela disponibilidade e compressão em todos os momentos necessários. E também pelo conhecimento compartilhado e conversas descontraídas em momentos necessários.

Aos colegas da EXTRABES, em especial Edilma, Suênia, Raquel, Elaine, Wilza, Silvânia, Valquíria, Rafael, Tales, Diógenes e Marcondes, por serem harmoniosos e proporcionarem um ambiente prazeroso de trabalho.

Aos professores do MCTA, pelas valiosas contribuições didáticas, em especial ao Prof. Wilton Silva Lopes, pelas contribuições oferecidas durante a pesquisa.

A minha excelentíssima banca examinadora, por se dispor a avaliar o meu trabalho de dissertação, dando contribuições importantes para aprimoramento desta obra.

A UEPB, pela a oportunidade da realização do Mestrado e a EXTRABES pelo espaço para realização da pesquisa e ampliação dos meus conhecimentos.

A CAPES, CNPq e FINEP por ter disponibilizarem uma bolsa de mestrado e financiamento a pesquisa, que foi fundamental para a realização deste trabalho.

A todos vocês,

MUITO OBRIGADO!

Não vim até aqui, pra desistir agora.

(Humberto Gessinger)

RESUMO

BARBOSA, Rodrigo de Andrade. Remoção de sulfetos e recuperação de enxofre elementar em reatores UASB com adição de oxidantes. Campina Grande, 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2017.

No tratamento de esgoto sanitário em reatores UASB ocorre a digestão anaeróbia, dentre os vários processos que a compõem, a sulfetogênese ocasiona a produção de sulfetos, que acarreta vários problemas, como: emanação de odores, corrosão, toxicidade e diminuição da concentração de metano no biogás. Esta pesquisa tem como objetivo aprimorar processos para produzir enxofre elementar e reduzir a concentração de sulfetos no efluente e no biogás de reatores UASB com adição de oxidantes, no tratamento de esgoto sanitário. A investigação experimental foi dividida em três fases. Na primeira foram utilizados 3 reatores, dois microaeróbios e um reator UASB com adição de nitrato ao afluente. Na segunda fase foram operados um reator microaeróbio e um reator UASB com adição de nitrato. Na terceira fase foram operados dois reatores, um microaeróbio e um reator UASB (controle). Ao se analisar os resultados do monitoramento dos reatores, foi possível identificar que os reatores microaeróbios operados na primeira fase com eficiências de remoção de sulfeto superiores a 90%. E uma produção de enxofre elementar de aproximadamente 28% em relação ao enxofre total afluente. Na segunda fase os reatores também removeram mais de 90% do sulfeto total dissolvido, porém referente ao enxofre elementar, a produção teve resultados menos expressivos. Os reatores com adição de nitrato foram observados 98% de eficiências na remoção de sulfetos, com concentração média de 0,2 ± 0,06 mg $S\text{-}S^{2-}$. L^{-1}. Na Terceira fase a microaeração proporcionou uma remoção de sulfetos de 84% no efluente e de 97% no biogás, com média de 8 ppm. Então houve uma redução na emanação de odores e diversos outros problemas relacionados a concentrações elevadas de sulfeto no efluente e no biogás de reatores UASB.

Palavras-chave: Reator microaeróbio, sulfato, sulfeto, nitrato, enxofre elementar.

ABSTRACT

BARBOSA, Rodrigo de Andrade. Removal of sulfides and recovery of elemental sulfur in reactors UASB with addition of oxidants. Campina Grande, 2017. Dissertation (Master in Environmental Science and Technology), State University of Paraíba, Campina Grande, 2017.

In the treatment of sanitary sewage in UASB reactors anaerobic digestion occurs, among the several processes that comprise it, sulfide produces sulfide, which causes several problems, such as: odor emanation, corrosion, toxicity and decrease of methane concentration in the Biogas. This research aims to improve processes to produce elemental sulfur and reduce the concentration of sulfides in the effluent and biogas of UASB reactors with the addition of oxidants in the treatment of sanitary sewage. The experimental investigation was divided into three phases. In the first one, three reactors were used, two microaerobes and a UASB reactor with addition of nitrate to the tributary. In the second phase, a microaerobic reactor and a UASB reactor with nitrate addition were operated. In the third phase two reactors were operated, one microaerobic and one UASB reactor (control). When analyzing the results of the reactor monitoring, it was possible to identify that the first-stage microaerobic reactors with sulfide removal efficiencies higher than 90%. And an elemental sulfur production of approximately 28% in relation to the total affluent sulfur. In the second phase the reactors also removed more than 90% of the total dissolved sulfide, but with respect to the elemental sulfur, the production had less expressive results. The nitrate addition reactors showed 98% of the sulphide removal efficiencies, with a mean concentration of 0.2 ± 0.06 mg $S\text{-}S^{2-}$. L^{-1}. In the third phase the microaeration provided a sulfide removal of 84% in the effluent and 97% in the biogas, with an average of 8 ppm. Then there was a reduction in the emanation of odors and several other problems related to high concentrations of sulphide in the effluent and in the biogas of UASB reactors.

Keywords: Microaerobic reactor, sulfate, sulfide, nitrate, elemental sulfur.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ciclo do enxofre.....22
Figura 2 - Fluxograma dos sistemas de tratamento operados durante os experimentos ..32
Figura 3 - Fluxograma das fases da pesquisa.....33
Figura 4 - Reator anaeróbio microaerado com fluxo semicontinuo (R1).....34
Figura 5 - Reator UASB microaerado com membrana submersa (R2).....37
Figura 6 - Reator UASB com adição de nitrato (RNO_{3-1}).....38
Figura 7 - Esquema do reator de controle (RC_1) e imagem do sistema real.....39
Figura 8- Reator UASB microaerado com fluxo contínuo de ar (R3).....41
Figura 9 – Reator UASB com adição de nitrato (RNO_{3-2}).....42
Figura 10 – Reator R4 com microaeração contínua e separador trifásico.....43
Figura 11 – Reator de controle sem microaeração e com separador trifásico (RC_2).....44
Figura 12- Variação da concentração de OD no reator RC_1 (03/10/2015).....48
Figura 13- Variação da concentração de OD no reator RC_1 (04/10/2015).....49
Figura 14- Variação da concentração de OD no reator RC_1 (05/10/2015).....49
Figura 15- Medição da concentração de OD no reator R1 (26/08/2015).....50
Figura 16- Medição da concentração de OD no reator R1 (27/08/2015).....50
Figura 17- Medição da concentração de OD no reator R1 (28/08/2015).....50
Figura 18- Variação da concentração de OD no reator R1 (26 a 28/08 de 2015).....51
Figura 19- Medição da concentração de OD no recipiente do reator R1 (29/08/2015).....52
Figura 20- Variação de OD no compartimento de microaeração do reator R1.....52
Figura 21- Variação de OD no recipiente do reator R1 destacando os 15 min de microaeração.....53
Figura 22- Medição da concentração de OD no reator R2 (23/09/2015).....53
Figura 23- Variação de OD no reator R2 (23/09/2015).....54
Figura 24- Concentração de OD no reator R3.....55
Figura 25- Concentração de OD nos reatores da terceira fase.....55
Figura 26- Resultados do monitoramento do parâmetro sulfato na primeira etapa.....57
Figura 27- Resultados do monitoramento do parâmetro sulfato na segunda fase.....58
Figura 28 – Concentração de sulfato no afluente e efluentes dos reatores.....59
Figura 29- Resultados do monitoramento do parâmetro sulfeto.....61
Figura 30- Resultados do monitoramento do parâmetro sulfeto na segunda fase.....62
Figura 31 - Concentração de sulfeto no afluente e efluentes dos reatores.....63

Figura 32- Resultados do monitoramento do parâmetro enxofre elementar.....66
Figura 33- Resultados do monitoramento do parâmetro enxofre elementar.....67
Figura 34 - Concentração de enxofre elementar no afluente e efluentes dos reatores 68
Figura 35- Resultado do parâmetro DQO total na primeira fase.....70
Figura 36- Resultados do monitoramento da DQO total na segunda fase 71
Figura 37- Dados de monitoramento do parâmetro DQO total na terceira fase.....72
Figura 38- Volume de biogás produzido na terceira fase.....74
Figura 39- Dados de monitoramento da concentração de metano no biogás.....76
Figura 40- Concentração de gás sulfídrico no biogás.....78
Figura 41 – Balanço de massa para as formas de enxofre monitoradas no reator R1 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Relações unitárias de produção de biogás e metano em reatores UASB tratando esgoto sanitário 20
Tabela 2- Principais características dos reatores anaeróbios.....33
Tabela 3- Principais características dos reatores UASB.....40
Tabela 4 – Principais caraterísticas dos reatores UASB 43
Tabela 5- Dados de monitoramento do reator RNO_{3-2}.....56
Tabela 6- Resultados do monitoramento do pH e Alcalinidade total 73
Tabela 7- Dados de monitoramento do reator R2.....80
Tabela 8- Dados de monitoramento do reator microaerado em fluxo contínuo (R3) 81
Tabela 9- Resultados dos parâmetros monitorados no reator R4 82
Tabela 10- Resumo dos resultados obtidos em cada fase 83

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Vantagens e desvantagens do reator UASB.....19
QUADRO 2 - Composição típica de biogás em reatores anaeróbios 19
QUADRO 3 - Processos essenciais e Procariotos no ciclo do enxofre 21
QUADRO 4 – Parâmetros de monitoramento analisados.....45
QUADRO 5 – Parâmetros operacionais analisados semanalmente.....45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
1.1 Objetivos 17
1.1.1 Objetivo Geral 17
1.1.2 Objetivos Específicos 17
2 REVISÃO DE LITERATURA 18
2.1 Tratamento anaeróbio de esgoto sanitário 18
2.2 Biogás 19
2.3 Relação DQO/[SO_4^{2-}] 20
2.4 Ciclo do Enxofre 20
2.4.1 Oxirredução do enxofre no ambiente 22
2.5 Teoria da aeração 25
2.5.1 Métodos para determinar a constante de transferência de oxigênio 26
2.6 Taxa de oxigenação 27
2.7 Remoção de nitrogênio (desnitrificação) e oxidação de sulfetos 28
2.7.1 Desnitrificação 28
2.7.2 Remoção simultânea de Nitrogênio e Sulfeto em reatores anaeróbios 29
3 MATERIAL E MÉTODOS 32
3.1 Localização do sistema experimental 32
3.2 Sistema experimental 32
3.2.1 Primeira fase 33
3.2.2 Segunda fase 40
3.2.3 Terceira fase 42
3.3 Monitoramento dos reatores 44
3.3.1 Biogás 46
3.4 Análise Estatística 46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 48

4.1 Concentração de oxigênio dissolvido 48
4.1.1 Verificação da concentração de OD em RC_1 48
4.1.2 Verificação da concentração de OD no reator R1 49
4.1.3 Verificação da concentração de OD no reator R2 53
4.1.4 Monitoramento de OD no reator R3 54
4.1.5 Monitoramento da concentração de OD no reator R4 e RC_2 55
4.2 Nitrato, nitrito e amônia 56
4.3 Sulfato 57
4.4 Sulfeto total dissolvido 60
4.5 Obtenção de enxofre elementar (S^0) 66
4.6 Remoção de DQO 69
4.7 pH e Alcalinidade 73
4.8 Biogás 74
4.8.1 Quantificação 74
4.8.2 Metano 75
4.8.3 Gás sulfídrico (H_2S) 77
4.9 Balanço de massa dos compostos de enxofre monitorados 79
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 88
APÊNDICE A- Métodos Volumétricos para medir vazão de ar 95
APÊNDICE B- Método para construção do KitaGás 98
APÊNDICE C- Método para qualificação do biogás 100

1 INTRODUÇÃO

A utilização de reatores anaeróbios no tratamento de esgotos, onde normalmente encontra-se concentrações de sulfato entre 20 e 50 mg/L, proporcionando condições favoráveis à ação das bactérias redutoras de sulfato que irão utilizar o oxigênio como aceptor final de elétrons, obtendo energia para oxidar matéria orgânica e gerar subprodutos de enxofre na forma reduzida, que são tóxicos, corrosivos e causam maus odores (METCALF & EDDY, 2003). Este processo é denominado como sulfetogênese e compete com a metanogênese, influenciando na eficiência do processo de digestão, diminuindo a produção de metano e aumentando a concentração de matéria orgânica no efluente do tratamento (VISSER *et al.*, 1996).

O principal subproduto da sulfetogênese é o sulfeto de hidrogênio, também conhecido como gás sulfídrico, extremamente tóxico, tanto para os microrganismos quanto para os seres humanos, pode estimular a formação de ácido sulfúrico, podendo corroer as tubulações ou o próprio reator sendo ele feito em concreto ou em aço, além de produzir um odor desagradável, que é perceptível em concentrações mínimas, causando desconforto nas às áreas circunvizinhas as estações de tratamento de esgoto. A exposição a esse gás pode afetar a saúde das pessoas, principalmente daquelas que se expõem mais frequentemente, como é o caso dos operadores das ETEs. No anexo XI da NR 15 (115.000-8) estabelece que para jornadas semanais de até 48 horas, é permitido a concentração de até 8 ppm de gás sulfídrico em locais de trabalho.

Existe inúmeros processos físico-químicos para a remoção de sulfetos, eles envolvem injeção direta de ar, precipitação química e oxidação. Os requisitos de energia relativamente elevada ou os elevados custos químicos e de tratamento de lodos, constituem inconvenientes importantes destes métodos. Nos processos que envolvem oxidação de sulfetos, como aeração, cloração, ozonização, tratamento de permanganato de potássio e peróxido de hidrogénio, além de enxofre elementar o tiossulfato de sódio ($S_2O_3^{2-}$) e sulfato (SO_4^{2-}) também podem serem formados como produtos finais. (JASSEN *et al.,* 1999).

Desta forma, os sulfetos gerados no tratamento anaeróbio de esgoto sanitário devem serem removidos, preferencialmente através de um sistema que remova

sulfato e sulfeto, simultaneamente, obtendo no efluente final enxofre elementar que pode ser recuperado e reutilizado na agricultura ou na indústria.

Segundo Buisman *et al.*, (1990), o sulfeto de hidrogênio e o dióxido de enxofre são convertidos a enxofre elementar através do ciclo biológico do enxofre, desde que seja submetido a baixa concentração de oxigênio. Então menos de 10% dos sulfetos (em concentração maior que 10 mg/L) são convertidos a sulfato, com maior parte convertida a enxofre elementar.

O presente trabalho visa minimizar a produção de sulfetos em reatores UASB, produzindo enxofre elementar no final do processo de tratamento, utilizando técnicas como a microaeração e desnitrificação. Este enxofre é potencialmente valioso, e pode ser recuperado para posterior reutilização na produção de ácido sulfúrico, fertilizantes ou ser aplicado em processos de biolixiviação (JASSEN *et al.*, 1994).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Remover os compostos de enxofre na forma de sulfetos e obtenção de enxofre elementar em reatores UASB com adição de oxidante.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho de reator UASB submetidos à microaeração na redução do sulfato, oxidação do sulfeto e produção de enxofre elementar;
- Avaliar o desempenho do reator UASB tratando esgoto sanitário com adição de nitrato de sódio na redução do sulfato, oxidação de sulfetos e produção de enxofre elementar;
- Identificar a relação (mmolO_2/mmolS) necessária para os processos microaeróbios.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Tratamento anaeróbio de esgoto sanitário

O tipo de tratamento necessário para atender os padrões de lançamento de efluentes, depende das características dos resíduos líquidos, o tratamento pode ser físico, químico e biológico. Os esgotos tipicamente domésticos apresentam uma boa biodegradabilidade, favorecendo os processos metabólicos dos microrganismos, então, geralmente utiliza-se o tratamento biológico, que podem ser aeróbios ou anaeróbios. Em ambos, os microrganismos utilizam os componentes do esgoto como substrato, mineralizando a matéria orgânica e outros compostos (SOUSA, 2012). Os principais sistemas anaeróbios utilizados no Brasil para tratamento de esgotos são as lagoas anaeróbias, o decanto-digestor, o filtro anaeróbio, o reator anaeróbio de leito expandido e/ou fluidificado, e o reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo – UASB (PASSIG, 2005).

A partir da década de 70, a tecnologia do reator UASB se tornou uma das mais reconhecidas, principalmente para países que possuem poucos recursos e clima quente (KHAN *et al.*, 2011). Isto se deve as vantagens que este sistema apresenta, como: baixo custo de implantação, recuperação de energia na forma de biogás, facilidade de operação, pequena demanda por área e baixa produção de lodo que sai adensado e estabilizado (VAN HAANDEL E LETINGA, 1994; CHERNICHARO, 2007).

Segundo Rocha *et al.,* (2009) os reatores UASB se tornaram uma alternativa muito vantajosa para o tratamento de despejos líquidos no Brasil, pois o clima é um fator condicionante, além de possuir baixos custos de instalação e operação. Apesar das grandes vantagens em utilizar processos anaeróbios para tratamento de águas residuárias, existem também algumas desvantagens, dentre elas, destacam-se o potencial de geração de odores e gases corrosivos que estão apresentados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Vantagens e desvantagens do reator UASB

VANTAGENS E DESVANTAGENS DO REATOR UASB	
VANTAGENS	DESVANTAGENS
Boa eficiência de remoção de matérias orgânica e sólidos mesmo com carga elevadas	Necessidade de pós-tratamento
Pode ser aplicado em diferentes escalas;	Baixa remoção de patôgenos e nutrientes
Simplicidade na construção e operação	Geração de maus odores
Baixo consumo de energia Menor demanda por área	Necessidade de pós-tratamento

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007), Van Haandel e Letinga (1994).

2.2 Biogás

O biogás é uma mistura de gases produzidos durante a digestão anaeróbia de material carbonáceo, suas características dependem das condições as quais a matéria orgânica é submetida, principalmente no que se refere aos parâmetros (pH, alcalinidade e temperatura), além da presença de sulfato e nitrato (NOYOLA, 2006).

Em reatores biológicos do tipo UASB tratando esgoto sanitário, o biogás produzido geralmente é constituído com maior proporção de metano (70-80% v/v) e gás carbônico, e em menor concentração, outros gases, como nitrogênio, hidrogênio e gás sulfídrico (VAN HAANDEL E LETINGA, 1994). No Quadro 2 pode se observar a composição típica do biogás resultante das reações bioquímicas que ocorrem em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário.

QUADRO 2 - Composição típica de biogás em reatores anaeróbios

PARÂMETRO	UNIDADE	COMPOSIÇÃO VOLUMÉTRICA
Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)	ppm	1000 a 2000
Metano (CH_4)	%	60 a 85
Gás carbônico (CO_2)	%	5 a 15
Oxigênio (O_2)	%	0 a 2
Nitrogênio (N_2)	%	10 a 15
Hidrogênio (H_2)	%	0 a 3

Fonte: Adaptado de Lobato, 2011.

A quantidade de biogás produzida depende da concentração de matéria orgânica presente nos afluentes, biodegradabilidade e dos parâmetros de projeto e operação dos sistemas de tratamento. Com relação à quantia de metano presente no biogás, a concentração de matéria orgânica removida durante o processo de

digestão é o principal parâmetro de estimativa. A cada kg de DQO removida durante o tratamento de esgoto sanitário em reator UASB, teoricamento é gerado aproximadamente 0,35 m³ de metano (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). A Tabela 1 apresenta relações unitárias da produção de biogás e metano em situações operacionais distintas, classificadas de acordo com Lobato (2011), em pior situação (esgoto diluído e concentração de sulfato alta), situação típica (esgoto e concentração de sulfato em condições intermediárias) e melhor situação (esgoto concentrado e menor concentração de sulfato).

Tabela 1- Relações unitárias de produção de biogás e metano em reatores UASB tratando esgoto sanitário

RELAÇÃO UNITÁRIA	UNIDADE	PIOR SITUAÇÃO			SITUAÇÃO TÍPICA			MELHOR SITUAÇÃO		
		MÁX.	MÍN.	MÉDIA	MÁX.	MÍN.	MÉDIA	MÁX.	MÍN.	MÉDIA
Volume unitário de biogás produzido	L. hab^{-1}. dia^{-1}	14,1	5,2	9,8	17,7	9,9	13,6	20,8	13,9	17,1
	L. m^{-3} esgoto	116,7	23,8	60,3	138,3	46,4	85,6	168,3	64,8	101,6
	L. $KgDQO^{-1}$	220,1	94,3	162,0	247,8	165,6	211,1	273,9	217,4	245,0
Volume unitário de CH_4 produzido	L. hab^{-1}. dia^{-1}	9,9	3,6	6,8	13,3	7,4	10,2	16,7	11,1	13,7
	L. m^{-3} esgoto	81,7	16,7	42,2	103,7	34,8	64,2	134,6	51,8	81,3
	L. $KgDQO^{-1}$	154,1	66,0	113,4	185,8	124,2	158,3	219,1	173,9	196,0

Fonte: Adaptado de Lobato, 2011.

2.3 Relação DQO/[SO_4^{2-}]

Pesquisas foram desenvolvidas para avaliar essa competição entre bactérias redutoras de sulfato (BRS) e as *archaeas* metanogênicas (AM) em função da relação DQO/[SO_4^{2-}] e sulfetos na inibição da metanogênese (CAMILOTI *et al.*, 2013). Prasad *et al.,* (1988) constataram que para relações de DQO/[SO_4^{2-}] em torno de 1, prevaleceram as BRS enquanto que Choi e Rim (1991) encontraram equilíbrio entre as BRS e as AM com relação DQO/[SO_4^{2-}] variando entre 1,7 e 2,7. Em esgotos domésticos normalmente esses valores variam de 12 a 30 para essa relação, o que implica que apenas uma pequena parte da matéria orgânica é utilizada na redução de sulfato (VISSER *et al.*, 1993).

2.4 Ciclo do Enxofre

O enxofre é o oitavo elemento mais abundante na atmosfera solar e o décimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Ele está presente em vários

dos grandes compartimentos do ambiente, a litosfera é o maior e contém cerca de 95% deste elemento. O segundo maior é a hidrosfera e oceanos que contêm cerca de 5% do enxofre total, principalmente na forma de sulfato, que é o segundo ânion mais abundante na água do mar (LENS, 2009).

No ciclo do enxofre ocorre reações de oxirredução, as quais possibilitam que este elemento esteja presente em diversos estados de oxidação, porém três são os mais comumente identificados no ambiente (-2, 0 e -6), referente ao enxofre na forma de sulfeto, sulfato e enxofre elementar (BITTON, 2005; MADIGAN *et al.*, 2010). As principais oxirreduções podem serem observadas na Figura 1. Segundo Madigan *et al.,* (2010), o ciclo do enxofre é muito complexo e envolve inúmeras espécies de microrganismos, os principais processos biológicos e microrganismos envolvidos estão descritos o Quadro 3.

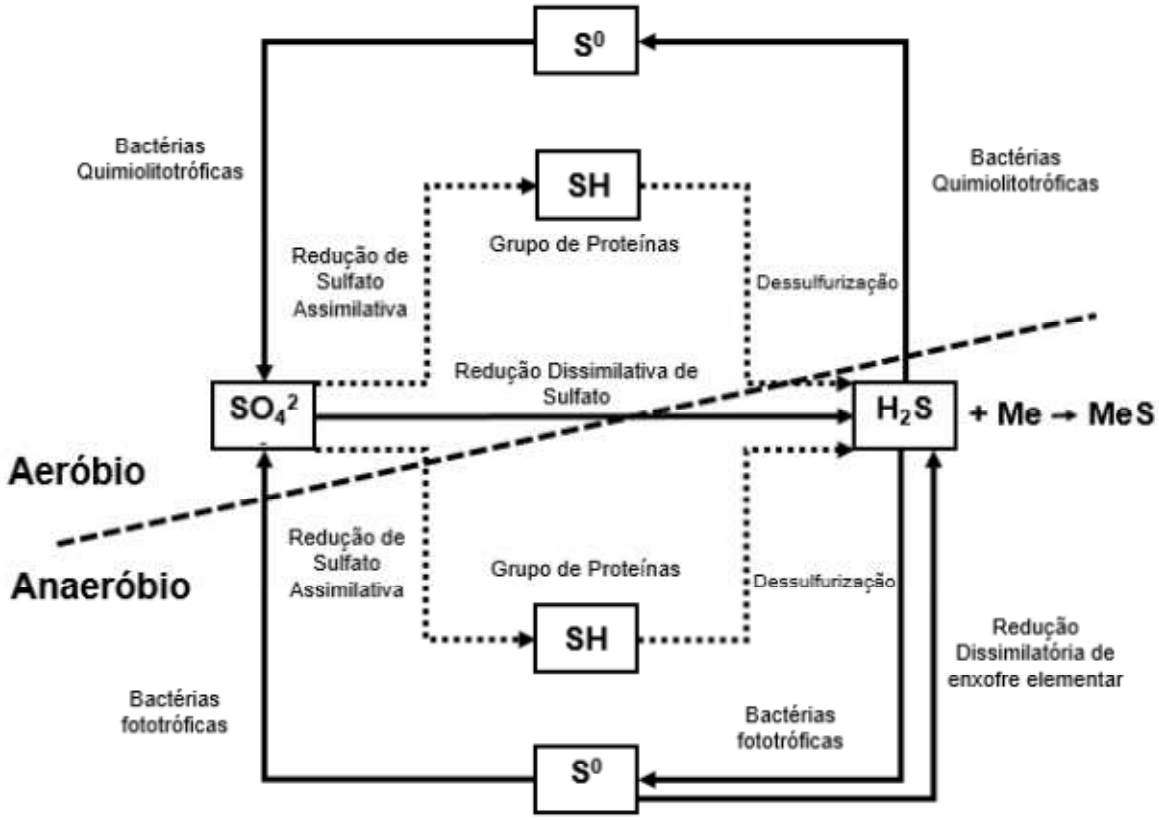
QUADRO 3 - Processos essenciais e Procariotos no ciclo do enxofre

Processos Essenciais e Procariotos no Ciclo do Enxofre	
Processos	Exemplos de organismos
Oxidação de Sulfeto/enxofre	
Aeróbio	Quimiolitotróficos de enxofre *(Thiobacillus, Beggiatoa, muitos outros)*
Anaeróbio	Bactérias fototróficas púrpuras e verdes e alguns quimiolitotróficos
Redução de Sulfato (anaeróbio)	*Desulfovibrio, Desulfobacter*
Redução de enxofre (anaeróbio)	*Desulfuromonas*, várias *Archeas* hipertermofílicas
Desproporcionação de enxofre	*Desulfovibrio e outros*
Oxidação ou redução de compostos orgânicos sulfurados	Vários organismos são capazes de realizar
Dessulfurilação	Vários organismos são capazes de realizar

Fonte: Adaptado de Madigan *et al.,* (2010).

Neste ciclo a redução do sulfato a sulfeto em condições anaeróbias é realizada por BRS e a oxidação do sulfeto a enxofre elementar por quimiolitotróficos, como apresenta a Figura 1. Outra forma de conversão é através de organismos fototróficos como as bactérias púrpuras e verdes (BITTON, 2005).

Figura 1- Ciclo do enxofre



Fonte: Adaptado de Madigan *et al.,* (2010), Bitton (2005)

2.4.1 Oxirredução do enxofre no ambiente

Madigan *et al.,* (2010) e Foresti *et al.,* (2014) afirmam que em esgotos que possuem sulfato (SO_4^{2-}) e enxofre orgânico, quando em ambientes anaeróbios, ocorrerá a ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS) de acordo com as seguintes reações 1 e 2.

$$S^0 + \mathrm{H_2O} + 4H^+ \rightarrow \mathrm{H_2S} + 2\mathrm{H_2}O \quad (1)$$

$$SO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow \mathrm{H_2S} + 2\mathrm{H_2O} + 2OH^- \quad (2)$$

O sulfeto (H_2S) resultante das reações 1 e 2 proporciona os problemas citados anteriormente. Segundo Chernicharo (2007) e Madigan *et al.,* (2010), embora o H_2S tenha forma gasosa, ele é muito solúvel. A forma de sulfeto presente no ambiente depende do pH, Segundo Van Haandel e Van Der Lubbe (2012), o pH

da reação de dissociação do H_2S para HS^- é 6,96, na faixa de pH normalmente encontrada na digestão anaeróbia (7,0 a 9,0) o H_2S estará presente na forma dissociada: variando de 50% de HS^- em pH = 7, e 90% HS^- em pH = 8. Em situações com pH inferior a 7,0 a forma predominantemente é o H_2S.

A forma de sulfeto não dissociada (H_2S) foi apontada como a mais tóxica em vários estudos, porém existem níveis que não afetam as BRS, observou-se que mesmo com o aumento da concentração de H_2S, a redução de sulfato não afetou-se (KOSCHORRECK, 2008).

Além da produção de gases fétidos, os reatores anaeróbios quando utilizados como única forma de tratamento, geralmente não conseguem produzir efluentes com a qualidade exigida pela legislação ambiental. Com isso, é indicado o uso de reatores anaeróbios associados a outras tecnologias, com a finalidade de promover um sistema mais eficiente para tratar águas residuárias (FORESTI *et al.*, 2014). Geralmente a forma de pós-tratamento utilizada para tratamento de efluente de reator UASB é aeróbia, sendo assim, ocorre a oxidação dos sulfetos (HS^-), gás sulfídrico (H_2S) e enxofre elementar (S_0), para sulfato (SO_4^{2-}), como nas reações 3, 4 e 5, o que diminui a problemática de mal odor, corrosão e toxicidade.

$$2\mathrm{HS}^- + \frac{7}{2}\mathrm{O}_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{3}$$

$$\mathrm{H}_2\mathrm{S} + \frac{5}{2}\mathrm{O}_2 \rightarrow SO_4^{2-} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{4}$$

$$\mathrm{S}^0 + 2\mathrm{O}_2 \rightarrow SO_4^{2-} \tag{5}$$

Foresti *et al.,* (2006) e Madigan *et al.,* (2010), afirmam que o H_2S pode ser oxidado à enxofre elementar em condições aeróbias e anaeróbias. Quando em ambientes com condições aeróbias *Thiobacillus thioparus* oxidam o S^{2-} para S_0. Já em condições anaeróbias Bitton (2005) afirma que a maioria dos microrganismos fotoautótrofos são capazes de realizar a fotossíntese anoxigênica, resumida na reação (6), nela microrganismos utilizam o CO_2 como uma fonte de carbono e H_2, ou H_2S, como doadores de elétrons. Algumas cianobactérias e bactérias fotossintéticas tem os sulfetos como doadores de elétrons, o que resulta na deposição de S_0 fora das suas células. Bactérias como as *chromatiaceae* utilizam o CO_2 como fonte de

carbono, a luz como uma fonte de energia e compostos de enxofre reduzido como doadores de elétrons, quando o H_2S é utilizado como doador de elétrons, a fotossíntese anoxigênica é resumida conforme a reação 6.

$$12H_2S + 6CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 12S^0 \quad (6)$$

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é convertido a enxofre elementar, o qual será depositado dentro das células, quando reação 6 é realizada por bactérias púrpuras, e fora das células quando por bactérias verdes (Bitton, 2005). Bactérias filamentosas de enxofre (*Beggiatoa, Thiothrix*) também realizam a oxidação do sulfeto para S_0, que é depositado em grânulos (Madigan *et al.*, 2010).
Vallero *et al.,* (2003), Madigan *et al.,* (2010) e Foresti *et al.,* (2006) e afirmam que o (S^{2-}) pode ser oxidado a enxofre elementar em condições aeróbias, nesse ambiente o Thiobacillus thioparus oxidam o S^{2-} para S_0, como resumo tem-se a reação 7.

$$S^{2-} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow S^0 + H_2O \quad (7)$$

Vallero *et al.,* (2003), propôs uma tecnologia que se baseia na oxidação das formas de sulfetos a enxofre elementar com baixa concentração de oxigênio no meio, obtendo as reações de oxirreduções 8, 9 e 10.

$$H_2S + O_2 \rightarrow S^0 + 2OH^- \quad (8)$$

$$S^{2-} + O_2 + 2H^+ \rightarrow S^0 + 2OH^- \quad (9)$$

$$2HS^- + O_2 \rightarrow 2S^0 + 2OH^- \quad (10)$$

Comparando as concentrações de oxigênio demandada pela estequiometria, nas reações 3, 4 e 5 em relação com as 8, 9 e 10, pode-se observar claramente que a demanda estequiométrica de oxigênio é menor nas reações 8,9 e 10, então para favorecer a presença de enxofre elementar no efluente, é necessário um maior controle na quantidade de oxigênio fornecida, buscando mantê-lo em baixas concentrações (VISSER *et al.*,1993). Foresti *et al.,* (2006) aponta para a possibilidade de modificações nos dispositivos de saída de reatores anaeróbios, que

promovam regiões com concentração limitada de oxigênio dissolvido, de modo que a formação de enxofre elementar seja favorecida.

2.5 Teoria da aeração

O seu ponto de partida está na lei de Henry, a qual, afirma que quando houver contato entre uma fase líquida e uma gasosa existe uma tendência para que se estabeleça um equilíbrio gás-líquido, devido a proporcionalidade entre a pressão parcial do gás e sua concentração na fase líquida, chama de concentração de saturação (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999). No caso da microaeração o componente gasoso de interesse é o oxigênio (O_2), a fase gasosa é o ar e a fase líquida é o líquido do interior do reator. Tem-se, portanto:

$$OD_s = K_H \times P_p$$

OD_s → Concentração de saturação de oxigênio no meio líquido
K_H → Constante de Henry para O_2 na temperatura do meio líquido
P_P → Pressão parcial de oxigênio no ar, 0,21 atm na pressão atmosférica de 1 atm de pressão total

A presença de microrganismos aeróbios no meio líquido impede a permanência do equilíbrio, principalmente, devido ao consumo de oxigênio na respiração dos organismos presentes, neste sentindo, haverá uma tendência natural de transferência de oxigênio do ar para o meio líquido (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999). A taxa de transferência é proporcional a diferença existente entre a concentração de oxigênio dissolvido na saturação (OD_s) e a concentração no meio líquido (OD_L), denominado déficit de oxigênio (Lei de Fick):

$$\frac{dOD_L}{dt} = KL_a\,(OD_s - OD_L) \qquad (11)$$

Onde:

$\frac{dOD_L}{dt}$ → Taxa de transferência de oxigênio ($mgO_2.L^{-1}$)
OD_L → Concentração de saturação de oxigênio no meio líquido ($mgO_2.L^{-1}$)
OD_L → Concentração de oxigênio no meio líquido ($mgO_2.L^{-1}$)
KL_a → Constante de transferência de oxigênio (h^{-1})

O valor da constante de transferência depende do sistema de aeração, da geometria, do reator biológico, da temperatura e de impurezas na fase líquida (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999). Em condições padrões, sabe-se que o K_{la}, é o coeficiente global de transferência de oxigênio entre o ar e a água, sendo um dos principais parâmetros necessários ao dimensionamento de uma unidade de tratamento de lodos ativados. Este parâmetro é uma medida da velocidade com que o sistema de aeração transfere oxigênio para a água, o qual serve como referência para a eficiência do processo de aeração. Independente do sistema de aeração utilizado, é possível desenvolver modelos teóricos ou semiempíricos que possam explicar o mecanismo de transferência entre as fases líquida e gasosa e obter-se uma constante de transferência para as condições reais existentes no sistema. Segundo Mora *et al.,* (2016) este procedimento também pode ser utilizado no desenvolvimento de modelos teóricos ou empíricos da taxa de aeração em reatores submetidos à microaeração.

2.5.1 Métodos para determinar a constante de transferência de oxigênio

Na prática pode ser necessário determinar ou verificar a capacidade de oxigenação de um aerador instalado em um determinado sistema, antes de sua operação, isto pode ser feito através da aeração da água desoxigenada colocada num reator biológico, observando-se a variação da concentração de oxigênio com o tempo (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

2.5.1.1 Determinação da constante de transferência de oxigênio

Para efetuar a determinação, enche-se com água o reator no qual o aerador está situado e remove-se o oxigênio dissolvido adicionando sulfito de sódio (que é oxidado para sulfato) usando-se cloreto de cobalto como catalisador. Para água saturada com oxigênio usa-se em torno de 100mg.L^{-1} de sulfito de sódio, a demanda estequiométrica para de 9 mg O_2. L^{-1} é 71 mg Na_2SO_3. L^{-1}. Neste caso utiliza-se uma quantidade de sulfito superior a necessária. Isto garante a desoxigenação completa da água (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

$$\frac{d(OD_L)}{d(t)} = KL_a\,(OD_s - OD_L)$$

$$ln\,\frac{OD_s\ -\ \mathrm{OD}_0}{OD_s\ -\ OD_L} = KL_a\ \times t$$

$$\ln(OD_s\ -\ OD_L) = -KL_a.t + \ln(OD_s - \mathrm{OD}_0) \qquad (12)$$

Onde:

OD_0 → Concentração de O_2 no início da aeração
t → Tempo de aeração

Na equação 12 têm-se a relação entre o logaritmo natural da diferença (OD_s – OD_L), ele é linear com o tempo de aeração, e o coeficiente angular da relação é o KL_a, que será determinado baseado no método de Van Haandel e Marais (1999):

- O aerador é colocado nas condições normais de operação (velocidade, imersão, etc).
- Coloca-se água no reator e inicia-se a aeração até atingir a concentração de saturação de oxigênio, essa concentração é determinada.
- Aplica-se cloreto de cobalto (0,5 mg/L^{-1}) e sulfito de sódio (20 a 40 %) em excesso a demanda estequiométrica. Continua-se a aeração observando o consumo total do oxigênio pelo sulfito.
- Continua-se a aeração e observa-se que a concentração de oxigênio se torna novamente diferente de zero, determina o seu valor continuamente com medidor de oxigênio acoplado ao computador ou de forma semicontínua fazendo leituras frequentemente enquanto o oxigênio aumenta.
- Plota-se o logaritmo da diferença entre a concentração de saturação e a concentração atual de oxigênio em função do tempo e determina-se o valor de KL_a como a declividade da reta.

2.6 Taxa de oxigenação

Ela normalmente é utilizada em reatores, onde, os diferentes componentes de relevância para sua medição, como, lodos, substratos, oxigênio e eventualmente tóxicos, são introduzidos. Este reator pode ser o próprio sistema de tratamento ou

então uma batelada de lodo de um sistema a ser investigado com adição de substratos e/ou compostos tóxicos (VAN HAANDEL E CATUNDA, 2013).

O software associado ao equipamento de medição determina duas variáveis medidas pelo eletrodo de oxigênio em função do tempo: a concentração de OD e a temperatura. Os dados assim obtidos são armazenados na memória do computador, podendo ser utilizados para cálculos usando o Excel ou Matlab. Durante o teste, o software gera gráficos dessas variáveis em função do tempo que são apresentados na tela do monitor do computador (VAN HAANDEL e CATUNDA, 2013).

Segundo Mora *et al.,* (2016) a medição da taxa de oxigenação demonstrou ser uma ferramenta poderosa para avaliar as propriedades mecânicas e cinéticas da oxidação biológica de sulfetos.

2.7 Remoção de nitrogênio (desnitrificação) e oxidação de sulfetos

2.7.1 Desnitrificação

São produzidas grandes quantidades de efluentes contendo compostos nitrogenados principalmente nas indústria, agricultura e conjuntos habitacionais. Esta descarga não tratada de águas residuais para o ambiente pode conduzir a graves problemas ambientais, então, a aplicação de técnicas que removam esse nutriente do esgoto sanitário é crucial para a manutenção do equilíbrio do meio ambiente.

A remoção biológica de nitrogênio é realizada através de dois processos sequenciais individuais: a nitrificação e desnitrificação. Durante a nitrificação, amoníaco é oxidado a nitrato, tendo o nitrito como um composto intermediário, este processo é realizado por bactérias nitrificantes autotróficas que utilizam o nitrogênio amoniacal e o nitrito como fontes de energia (CARRERA *et al.*, 2004). Durante a desnitrificação, nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso (com nitrito, óxido nitroso e óxido nítrico como intermediários) pela ação de bactérias anóxicas que usam NO_x como aceptor final de elétrons e a matéria orgânica como doadora (RUIZ *et al.*, 2006).

Em reatores anaeróbios do tipo UASB tratando esgoto sanitário na ausência de oxigênio molecular livre, três processos principais podem ocorrer: desnitrificação, metanização e a redução de nitrato dissimilatória à amônia (RNDA).

A origem da fonte de carbono é um fator determinante no tipo de redução de nitrato no sistema de tratamento. Por exemplo, propionato e butirato de etilo são substratos preferidos de bactérias desnitrificantes (XIE *et al.*, 2012). Segundo Akunna *et al.,* (1993) quando os ácidos graxos voláteis (AGV) foram os doadores de elétrons, a via de redução de nitrato preferida é a desnitrificação, mas na presença de glicerol ou glicose, a RNDA é predominante.

Devido a RNDA os efluentes de reatores anaeróbios podem apresentar quantidades significativas de amoníaco, que permanecendo sob condições anaeróbias não pode ser biodegradado, devido a insuficiência de carbono, o que dificulta a desnitrificação biológica anóxica (RUIZ *et al.*, 2006; XIE *et al.*, 2012).

2.7.2 Remoção simultânea de Nitrogênio e Sulfeto em reatores anaeróbios

O sulfeto é um composto muito tóxico para muitos microrganismos, até mesmo em concentrações baixas em torno de 10 mg. L^{-1}, ocorre devido a reação de sulfeto com o ferro de citocromos que inibem a respiração (CADENA E PETERS, 1988). Segundo Percheron *et al.,* (1998), o amoníaco, bem como sulfeto são tóxicos para a fauna aquática, mesmo em concentrações de amoníaco próximas a 4 mg. L^{-1}.

Wang *et al.,* (2005) afirmam que em situações onde se encontram sulfeto e nitratos presentes, bactérias oxidantes de sulfeto (BOS) podem converter S^{2-} a S^0, utilizando o NO_3^- como aceptor final de elétrons, este processo é conhecido como remoção de sulfeto por desnitrificação (RSD).

Reyes *et al.*, (2004), afirmam que a remoção simultânea de sulfeto e nitrato é possível através de tratamento anaeróbio quando o íon nitrato estiver presente e Percheron *et al.,* (1998) constatou que a desnitrificação ocorreu em digestor anaeróbio rico em sulfeto, e ainda oxidou este composto, parcialmente, obtendo enxofre elementar insolúvel (S^0) que se acumulou no interior do reator.

Segundo Yin *et al.,* (2015), na desnitrificação autotrófica, quando o sulfeto (S^2) é usado como fonte de energia, e os produtos finais são nitrogênio gasoso e sulfato, a reação (13) mostra a redução de nitrato nestas condições:

$$1{,}25\ S^{2-} + 2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow 1{,}25\ SO_4^{2-} + N_2 + H_2O \quad (13)$$

Quando o produto final é enxofre elementar, temos como resultado da desnitrificação a reação 14.

$$S^{2-} + 0{,}4NO_3^- + 1{,}2H_2O \rightarrow S^0 + 0{,}2\ N_2 + 2{,}4OH^- \quad (14)$$

Sublette *et al.,* (1987) e *Wang et al.,* (2005) acreditavam que apenas bactérias autotróficas realizavam o processo de RSD, porém Tan *et al.,* (2015) afirmam que algumas bactérias heterotróficas têm, anormalmente, elevada capacidade de realizar esse processo. Isto possibilita a ocorrência simultânea da formação de enxofre elementar e remoção de nitrato e sulfeto, isto pode ser observado na reação 15, a qual, produz uma energia de Gibbs de -1463,1 KJ (HUANG *et al.*, 2016).

$$S^{2-} + 1{,}25CH_3\ COOH + 2{,}4NO_3^- + 2{,}4H^+ \rightarrow S^0 + 2{,}5C_2O + 1{,}2N_2 + 2.7\ H_2O + 2OH^- \quad (15)$$

A oxidação de sulfeto a sulfato por via heterotrófica também é possível, e está representada na reação (16), a qual produz uma ΔG = -2100 KJ por reação. Então é favorecida devido a sua estequiometria, dificultando a recuperação de enxofre elementar.

$$S^{2-} + 1{,}25CH_3\ COOH + 3{,}6NO_3^- + 1{,}6H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + 1{,}8\ N_2 + 2{,}5C_2O + 2{,}3\ H_2O + 2OH^- \quad (16)$$

Devido a isso muitos estudos estão sendo desenvolvidos visando otimizar o processo de obtenção de enxofre elementar presente na reação 15, através da relação C/N/S ideal. Huang *et al.,* (2016) afirmam que com uma relação C/N/S de 1,9/1,6/0,7 Kg. d^{-1}. m^{-3}, e na predominância das bactérias *Thauera e Sulfurimonas,* obteve-se uma eficiência na obtenção de enxofre elementar de 79,8 %. Cai *et al.* (2008) verificaram que a produção de enxofre elementar foi melhorada quando a razão molar de sulfeto/nitrato de 5/2 foi utilizada, comparando com as razões 5/5 e 5/8, operando um reator UASB. O aumento da relação S/N-NO_3 causou uma mudança da desnitrificação para RNDA e a desnitrificação heterotrófica foi inibida com a relação S/N-NO_3 de 1,6 (YIN *et al.*, 2015). Auguet *et al.,* (2016), tratando

águas residuárias em tratamento anaeróbio, com dosagens de nitrito, afirmam que devido a adição deste oxidante, a microbiologia do sistema foi alterada e que obtiveram uma remoção de sulfeto de 100%.

3 MATERIAL E MÉTODOS

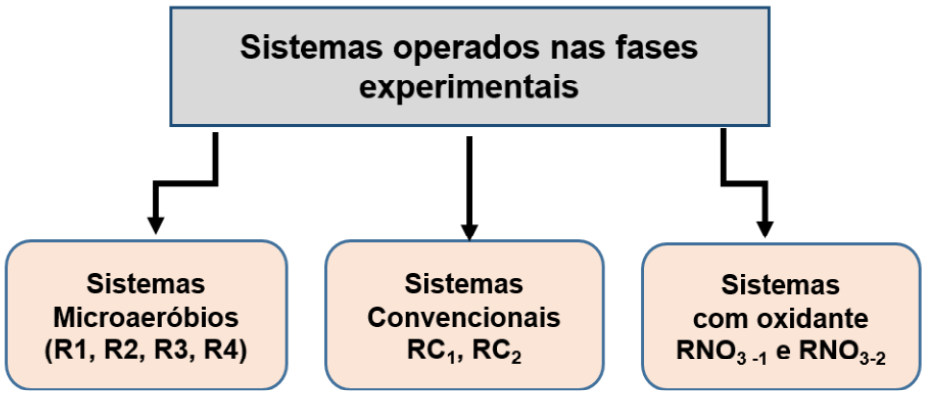
3.1 Localização do sistema experimental

A pesquisa teve início em agosto de 2015 e término em setembro de 2016. Realizada na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), pertencente a Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA) cedida a UEPB para utilização na realização de pesquisas, a qual, está localizada em Campina Grande-PB. O esgoto sanitário do setor leste da cidade é transportado por um emissário, um trecho deste passa no interior da EXTRABES, onde existe um poço úmido conectado ao mesmo, onde o esgoto sanitário se acumula, posteriormente, é recalcado por uma bomba submersa (Anauger 65m AN900) até um tanque de equalização.

3.2 Sistema experimental

Os experimentos foram conduzidos em diferentes sistemas de tratamento, todos utilizando reatores UASB, em escala de bancada. Na Figura 2 apresenta-se um fluxograma indicando todos os sistemas operados durante a pesquisa.

Figura 2 - Fluxograma dos sistemas de tratamento operados durante os experimentos

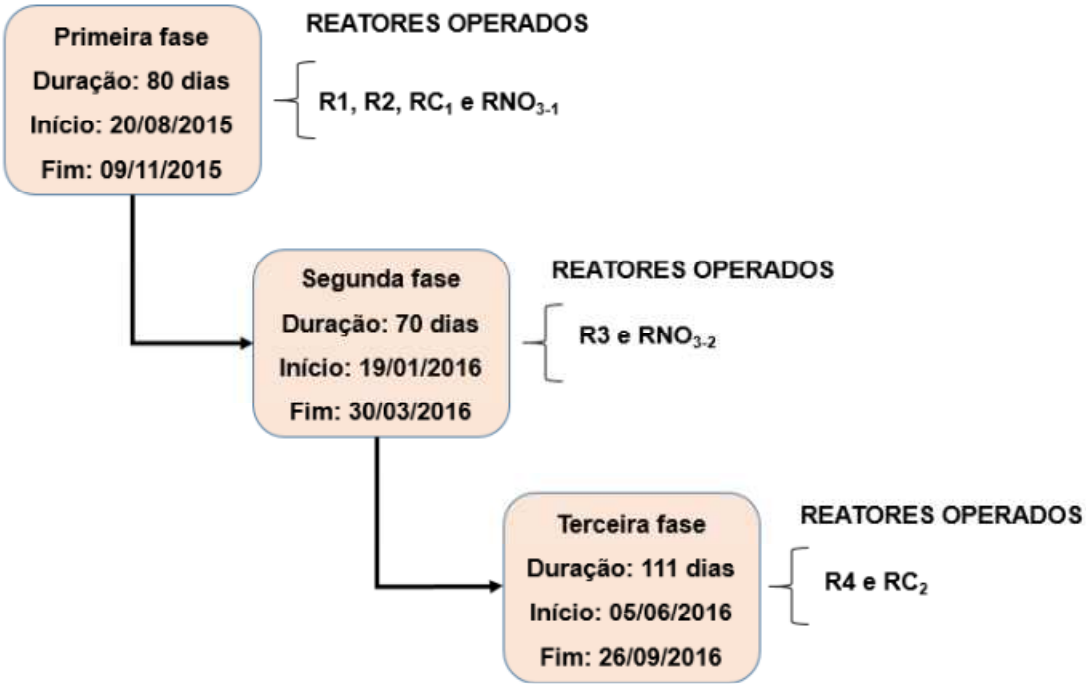


R1– Reator UASB em forma de Y com microaeração em fluxo semicontinuo; R2 – Reator UASB cilíndrico com microaeração através de membrana submersa; R3 – Reator UASB em forma de Y com microaeração com fluxo contínuo; RC_1 e RC_2 – Reatores UASB em forma de Y sem microaeração; RNO_{3-1} e RNO_{3-2} – Reatores UASB em forma de Y com adição de um oxidante químico (nitrato); R4– Reator UASB em forma de Y com microaeração e separador bifásico

A pesquisa foi subdivida em três fases, onde em cada uma delas os sistemas possuem condições de operação diferenciadas. Em cada fase da pesquisa os

sistemas foram caracterizados de forma detalhada. A Figura 3 apresenta um fluxograma indicando as fases da pesquisa, com suas respectivas durações e os reatores operados.

Figura 3 - Fluxograma das fases da pesquisa



3.2.1 Primeira fase

Nesta fase da pesquisa, a investigação experimental consistiu na instalação, operação e monitoramento de quatro reatores UASB em escala experimental, com características distintas entre si. O período experimental teve início em agosto de 2015 e fim em novembro de 2015, com duração 70 dias. Onde foram operados os reatores R1, R2, RNO_3 e RC_1, simultaneamente e sob condições ambientais idênticas. As características dos reatores estão apresentadas na Tabela 2.

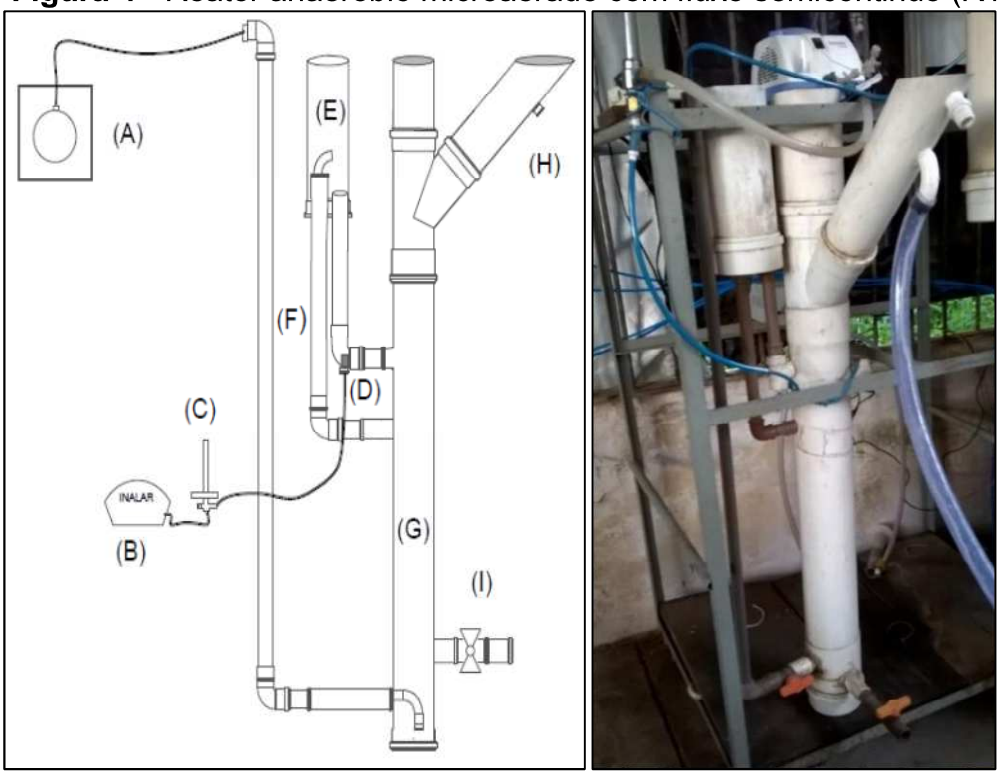
Tabela 2- Principais características dos reatores anaeróbios

CARACTERÍSTICAS	R1	R2	RNO_{3-1}	RC_1
Volume útil (L)	10,4	9,0	1,0	2,0
Altura total (m)	1,42	1,20	0,85	1,10
Altura útil (m)	1,32	1,14	0,80	1,03
Diâmetro (mm)	100	100	40	50
Material Construtivo	PVC	Acrílico	PVC	PVC
Tempo de detenção hidráulica (h)	10,4 h	12,0 h	3,0 h	4,0 h
Vazão afluente (L/d)	24	18	3	12

3.2.1.1 Reator UASB microaerado de fluxo semicontinuo

O reator UASB com microaeração em fluxo semicontinuo (R1) apresentado na Figura 4, tem como diferencial a microaeração, implantada com intuito de oxidar sulfetos e obter enxofre elementar ou manter o enxofre na forma de sulfato (SO_4^{2-}), ou seja, na forma mais oxidada, visando a redução de mau odor e outros problemas indesejáveis. O esgoto sanitário foi armazenado em tanque de equalização (TE) com volume de 150 L, provido de agitador mecânico para homogeneização, a alimentação contínua foi possível devido ao uso de uma bomba dosadora (A).

Figura 4 - Reator anaeróbio microaerado com fluxo semicontinuo (R1)



(A) – Bomba dosadora bombeando esgoto bruto do tanque de equalização; (B) – Nebulizador (Nebular Plus®, Daru, Inhauma, RJ, Brasil); (C) – Fluxômetro (Oxigel, São Paulo, SP, Brasil);(D) – Pedra Porosa inserida no tubo de PVC 20 mm; (E) – Compartimento de aeração; (F) – Tubo de PVC 20 mm para retorno do efluente oxigenado; (G) – Zona de digestão do reator UASB; (H) – Saída do efluente tratado;(I) – Ponto de retirada de lodo.

A microaeração foi realizada de forma semicontínua, utilizando um temporizador analógico, programado para ligar a microaeração durante 15 minutos e permanecer 60 minutos com ela desligada. Obtendo 19 ciclos diários. Era realizada utilizando um tubo de PVC com 20 mm de diâmetro (D) localizado acima da manta de lodo do reator, onde uma pedra porosa foi adicionada ao interior do tubo para

injetar e distribuir ar atmosférico oriundo de um nebulizador (Nebular Plus®, Daru, Inhauma, RJ, Brasil).

A vazão de ar afluente ao reator é pequena, principalmente, quando comparada a vazão naturalmente fornecida pelo nebulizador, então foram necessárias derivações de tubos, permitindo que parte do ar fosse perdido para atmosfera antes de chegar ao fluxômetro (Oxigel, São Paulo, SP, Brasil) e consequentemente ao interior do compartimento de aeração.

Devido ao equilíbrio hidrodinâmico ocorre o deslocamento de uma fração do efluente do reator UASB para o recipiente (E) apresentado na Figura 4, onde ocorrerá a microaeração. O efluente oxigenado foi transportado para o interior do reator através de um tubo de PVC 20 mm (F) chegando a cerca de 0,20 m antes do separador de fases, que pode ser observado na Figura 4.

A vazão de ar foi quantificada utilizando um fluxômetro de oxigênio, durante as leituras observou-se uma média de 0,1 mL de ar por minuto. Então em cada cilco tinha-se 1,5 mL de ar. Desta forma a vazão diária de ar afluente ao sistema foi de 30 L/d, cerca de 7 $LO_2.d^{-1}$. Sabendo que o reator trata 20 L de esgoto por dia, tivemos uma relação de 0,35 L O_2/L de esgoto tratado.

O controle da concentração de OD no reator é essencial para a efetivação da microaeração, então para monitorar esse parâmetro foram realizadas medições de oxigênio diariamente utilizando um medidor de oxigênio do tipo Lutron DO-5519 e respirômetro do tipo Beluga S32 (Desenvolvido na Universidade Federal da Paraíba) ligado a um eletrodo YSI (Yellow Springs, OH, EUA).

Antes de cada teste, os equipamentos foram calibrados seguindo método padrão fornecido no manual de cada equipamento. O eletrodo de oxigênio (YSI) e o eletrodo do medidor de oxigênio eram inseridos no braço do reator R1 (reator em forma Y), na profundidade de 30 cm com relação a saída do efluente.

O respirômetro funcionou de forma contínua durante três dias consecutivos, 24h por dia. Enquanto que as medições utilizando o Lutron DO-5519 foram realizadas diariamente durante o monitoramento do sistema. Este procedimento de monitoramento do oxigênio dissolvido foi repetido para todos os reatores operados

nesta fase da pesquisa de forma similar, variando apenas o local e profundidade de alocação dos eletrodos.

Durante a utilização do respirômetro, buscando diminuir a imprecisão na medição de OD, todos os dias dava-se uma pausa na captura de dados do software, limpava-se a membrana do eletrodo (YSI) e observava-se suas as condições, caso necessário, a troca era realizada. Este procedimento de preservação da precisão do equipamento foi repetido todos os dias durante as medições de OD.

Para comprovar a difusão do oxigênio dissolvido do recipiente para o interior do reator, as medições de OD também foram realizadas com o eletrodo inserido no recipiente do reator (20 cm) e no tubo de PVC central (30 cm), nas profundidades indicas entre parêntese.

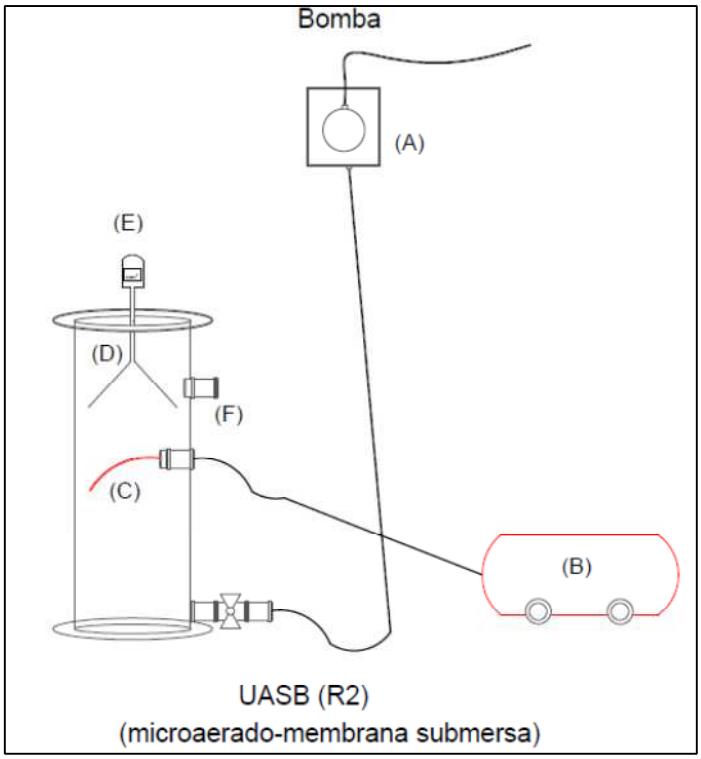
3.2.1.2 Reator UASB microaerado com membrana submersa

O Reator UASB microaerado com membrana submersa (R2), tem suas principais características descritas na Tabela 2. Assim como o reator R1, diferencia-se dos reatores UASB convencionais, devido a microaeração, que neste caso foi realizada utilizando ar atmosférico distribuído no reator por um elástico cilíndrico de látex perfurado (C), que neste trabalho chamaremos de membrana.

A membrana era ligada a um tudo de 8mm, conectado ao compressor de ar Schulz CSA 8,3 25L 1500W (B). Ela localizava-se a 20 cm da saída do efluente e próxima ao separador trifásico (D) como apresenta a Figura 5. Os furos presentes na membrana, proporcionaram micro-bolhas de ar, as quais, promoviam uma melhor distribuição do ar durante a microaeração.

A vazão de ar era controlada mantendo o controlador de vazão do compressor no seu nível mínimo, proporcionando uma baixa concentração de oxigênio dissolvido (OD) no interior do reator.

Figura 5 - Reator UASB microaerado com membrana submersa (R2)



(A) – Bomba dosadora bombeando esgoto bruto do tanque de equalização; (B) – Compressor de ar Schulz *CSA 8,3; (C) –Elástico cilíndrico de látex perfurado; (D) – Separador trifásico; (E) – Gasômetro; (F) – Saída do efluente tratado.*

O monitoramento da concentração de OD procedeu-se de forma similar as medições realizadas no reator R1, neste caso, os eletrodos eram inseridos no interior do reator, na profundidade de 20 cm, em relação a saída do efluente.

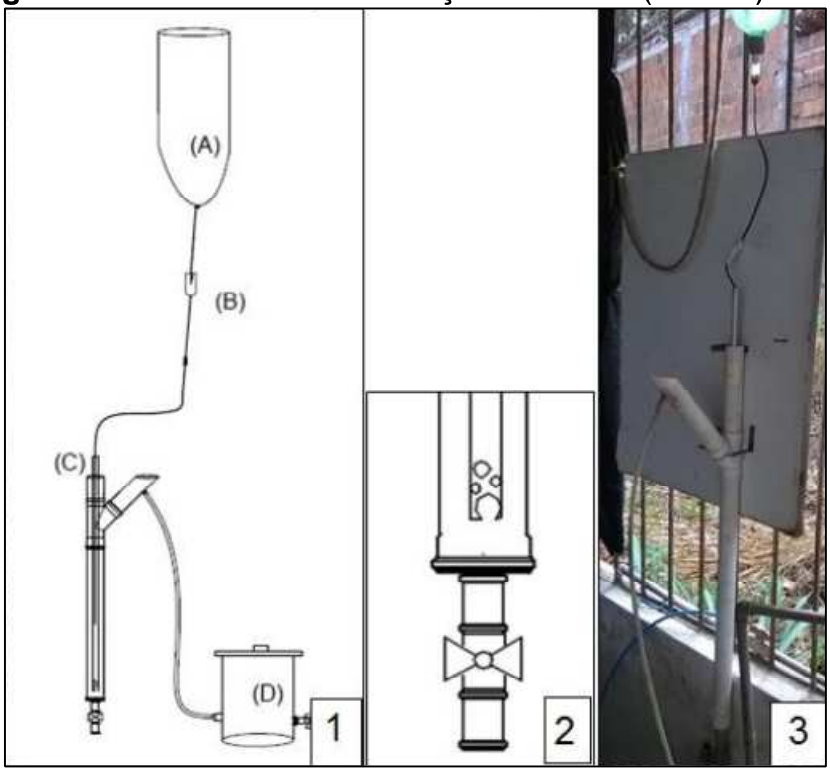
3.2.1.3 Reator UASB com adição de nitrato (RNO_{3-1})

O esgoto sanitário armazenado em tanque de equalização (TE) com volume de 12 L, com agitação manual onde se misturava 3L de esgoto sanitário a 45 mg de Nitrato de Sódio P.A diariamente. Essa mistura, após a homogeneização foi transferida para o recipiente (A) com um volume de 3,3L.

O reator RNO_{3-1} esquematizado na Figura 6, tem suas características descritas na Tabela 2. A alimentação era realizada por equipo, sua mangueira foi inserida em um cilindro de alumínio perfurado na extremidade inferior (Figura 6-1), que permanecia no interior do reator UASB para possibilitar um fluxo ascendente.

Para melhor visualização da extremidade inferior do tubo de alumínio, uma ampliação é apresentada na Figura 6-2, uma imagem real do reator RNO_{3-1} pode ser visualizada na Figura 6-3.

Figura 6 - Reator UASB com adição de nitrato (RNO_{3-1})



1-(A) – Recipiente (Garrafa PET adaptada); 1-(B) – Equipo macrogotas; 1-(C) – Tubo de alumínio com ponta inferior perfurada; 1-(D) – Coletor de efluente tratado;

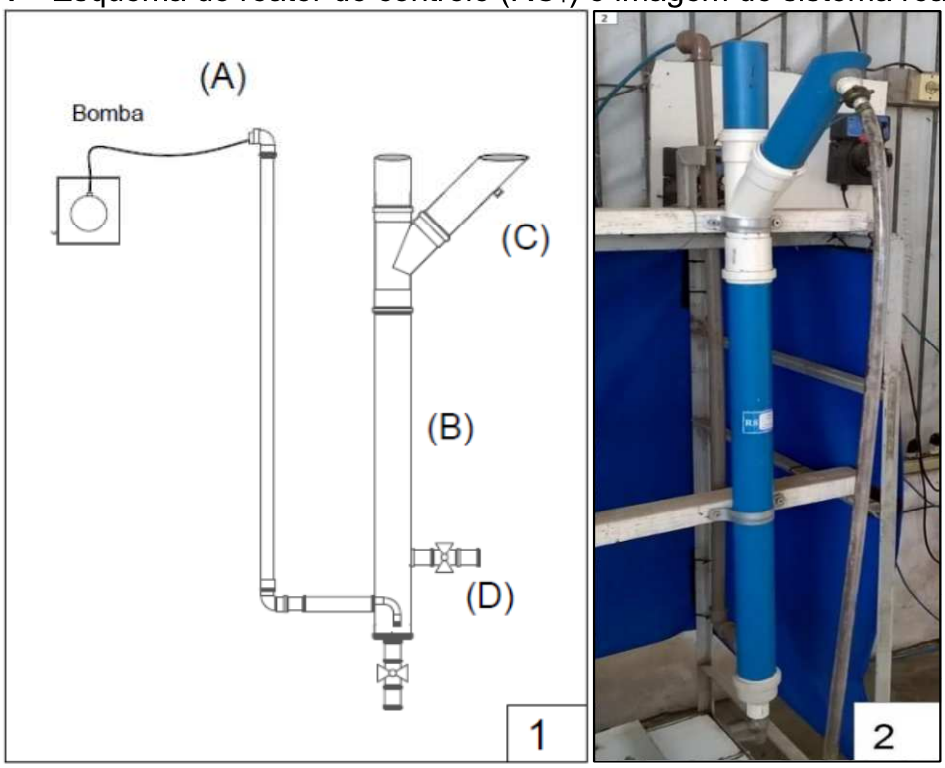
A alimentação do reator era controlada por um equipo macrogotas (B) acoplado ao recipiente promovendo um gotejamento com vazão aproximada de 0,33 L/h. A alimentação do recipiente foi realizada diariamente, então, o reator funcionou em batelada, tratando 3L de esgoto sanitário por dia, operando 9h e com 15h de descanso.

A utilização deste tipo de equipo para distribuição do esgoto exige bastante atenção na verificação da colmatação. Para evitar problemas é necessária a limpeza diária do recipiente e troca do equipo, semanalmente, principalmente, devido aos sólidos presentes no esgoto e a formação de biofilme.

3.2.1.4 Reator UASB controle (RC_1)

O reator de controle esquematizado na Figura 7-1, tem suas principais características descritas na Tabela 2, ele foi operado como um reator UASB convencional, sem a adição de microaeração, com o objetivo utilizá-lo como reator controle, comparando-o com os reatores com a adição de oxidantes. A Figura 7-2 apresenta a imagem do reator RC_1 .

Figura 7 - Esquema do reator de controle (RC_1) e imagem do sistema real



1-(A) – Bomba dosadora bombeando esgoto bruto do tanque de equalização; 1-(B) – Zona de digestão; 1-(C) –Saída do efluente; 1-(D) – Válvula de descarte de lodo;

A medição da concentração de OD se procedeu de forma similar ao R1, sendo que os eletrodos foram inseridos no braço do reator, na profundidade de 25 cm em relação a saída do efluente.

Os resultados obtidos nestes testes serão considerados como base, para comprovar e quantificar a diferença nas concentrações de oxigênio dissolvidos entre os reatores microaerados e não microaerados.

3.2.2 Segunda fase

A investigação experimental consistiu na instalação e operação de dois Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo em escala experimental com características distintas entre si. Foram operados os reatores R3 e RNO_3, com início em novembro de 2015 e fim em março de 2016, totalizando uma duração de 4 meses.

Durante a pesquisa, os reatores foram operados simultaneamente e sob condições ambientais idênticas. As características de cada reator estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Principais características dos reatores UASB

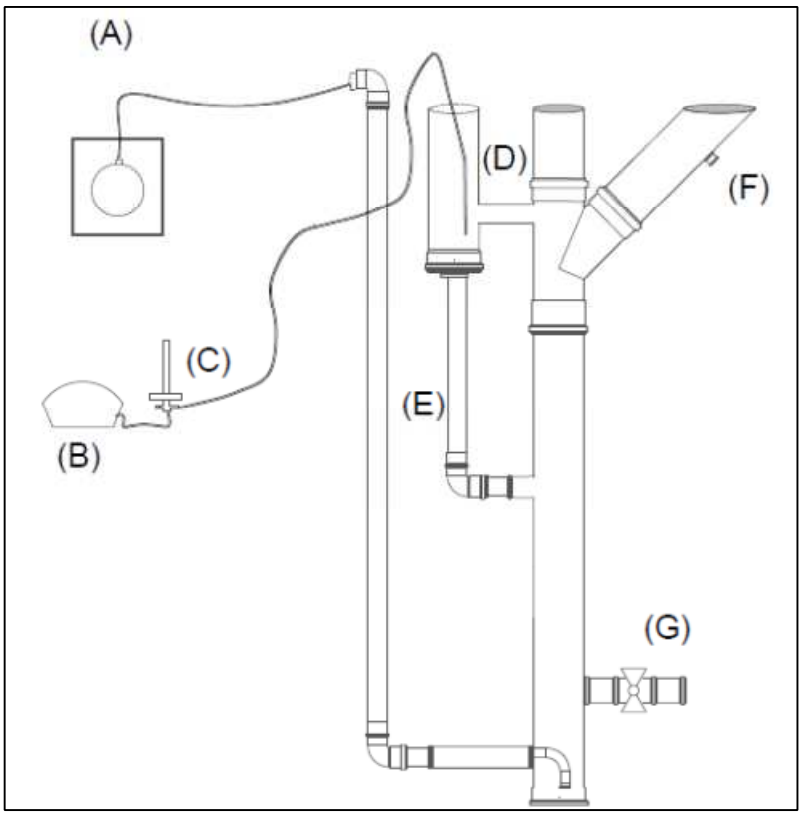
CARACTERÍSTICAS	R3	RNO_{3-2}
Volume útil (L)	24,8	1,0
Altura total (m)	1,50	0,85
Altura útil (m)	1,40	0,80
Diâmetro (mm)	150	40
Material Construtivo	PVC	PVC
Tempo de detenção hidráulica (h)	12 h	5,3 h
Vazão afluente (L/d)	50	4,5

3.2.2.1 4.2.2.1 *Reator UASB com microaeração de fluxo contínuo (R3)*

O reator UASB, com microaeração de fluxo continuo (R3) apresentado na Figura 8, tem suas características descritas na Tabela 3, seu princípio de funcionamento foi similar ao reator R1, porém a microaeração foi realizada de forma contínua, diretamente no recipiente (D).

O volume do reator era duas vezes maior que o volume do reator R1. Nesta etapa da pesquisa, a medição da vazão de ar afluente ao reator, foi medida com maior precisão.

Figura 8- Reator UASB microaerado com fluxo contínuo de ar (R3)



(A)– Bomba dosadora bombeando esgoto bruto do tanque de equalização; (B) – Mini compressor de ar Pumb (utilizado em aguários); (C) – Fluxômetro;(D) – Recipiente com efluente oxigenado (E) –Tubo de PVC 20 mm para retorno do efluente oxigenado; (F) – saída do efluente tratado; (G) – Válvula para retirada de lodo.

A vazão de ar diária introduzida no recipiente foi medida pelo método volumétrico (Apêndice A), nas condições reais de aeração. Obtendo uma vazão média de aproximadamente 10 L de ar por dia de operação, em termos de oxigênio a vazão fornecida ao reator foi de 2,1 $LO_2.d^{-1}$.

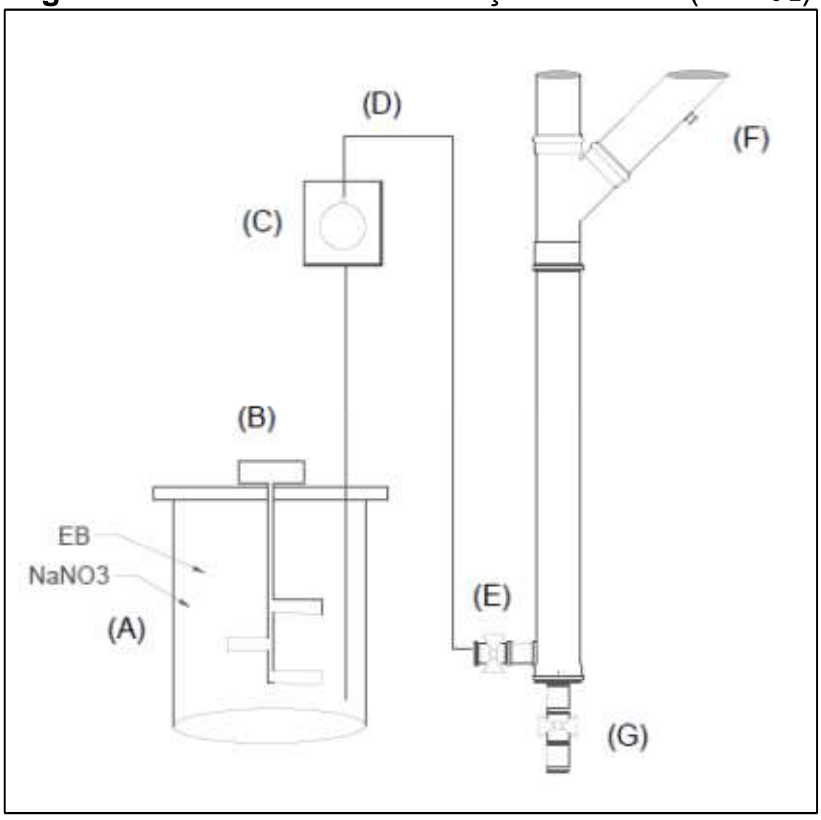
Nesta fase da pesquisa o monitoramento da concentração de OD foi realizado através medições de oxigênio diárias utilizando um medidor de oxigênio do tipo Lutron DO-5519. Antes de cada teste, o equipamento era calibrado seguindo método padrão. O eletrodo de oxigênio era inserido no braço do reator R3 (reator em forma Y), na profundidade de 35 cm com relação a saída do efluente.

3.2.2.2 Reator UASB com adição de nitrato (RNO_{3-2})

O reator RNO_{3-2} esquematizado na Figura 9, tem suas características descritas na Tabela 3. O esgoto sanitário armazenado em tanque de equalização

(TE) com volume de 12 L, onde realizava-se uma agitação mecânica misturando 9L de esgoto sanitário a 135 mg de Nitrato de Sódio P.A. Mantendo a mesma relação nitrato por litro de esgoto utilizada na primeira fase. Essa mistura era bombeada de forma contínua utilizando bomba dosadora com uma vazão de 4,5 L por dia.

Figura 9 – Reator UASB com adição de nitrato (RNO_{3-2})



1-(A) –Tanque de equalização; 1-(B) – Agitador mecânico; 1-(C) – Bomba dosadora; 1-(D) – Tubo de 8 mm; 1-(E) – Afluente; 1-(F) –Efluente; 1-(G) – Válvula de descarte de lodo;

3.2.3 Terceira fase

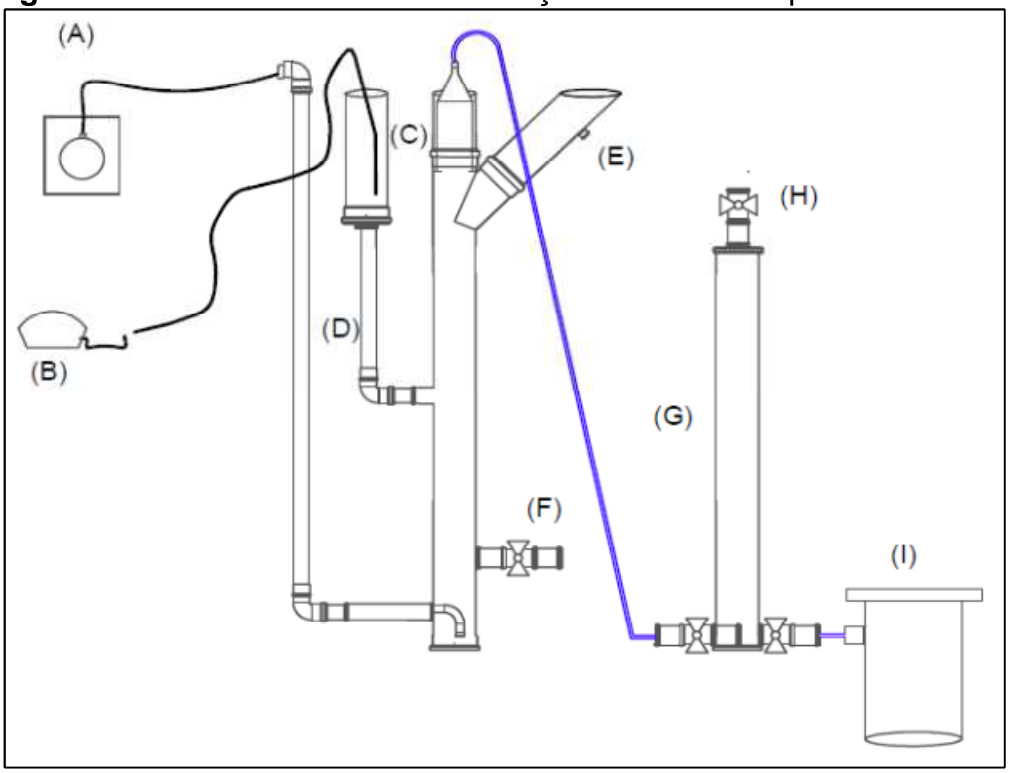
A investigação experimental consistiu na instalação e operação de dois Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo em escala experimental (R4 e RC_2), possuindo características funcionais semelhantes, porém operaram com vazão e tempo de detenção hidráulica diferentes e o reator (R4) foi microaerado como ilustra a Figura 10. A operação teve início em junho de 2016 e fim em setembro do mesmo ano, com duração de 4 meses. Durante a pesquisa, os reatores foram operados simultaneamente e sob condições ambientais idênticas. As características de cada reator estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais caraterísticas dos reatores UASB

CARACTERÍSTICAS	R4	RC_2
Volume útil (L)	24,8	24,8
Altura total (m)	1,50	1,50
Altura útil (m)	1,40	1,40
Diâmetro (mm)	150	150
Material Construtivo	PVC	PVC
Tempo de detenção hidráulica (h)	12 h	6 h
Vazão afluente (L/d)	50	100

O reator R4 foi microaerado com uma vazão de ar 5 mL/min, ou seja, 7,2 L ar por dia, cerca de 1,5 L O_2 por dia, medida através do método volumétrico (apêndice A).

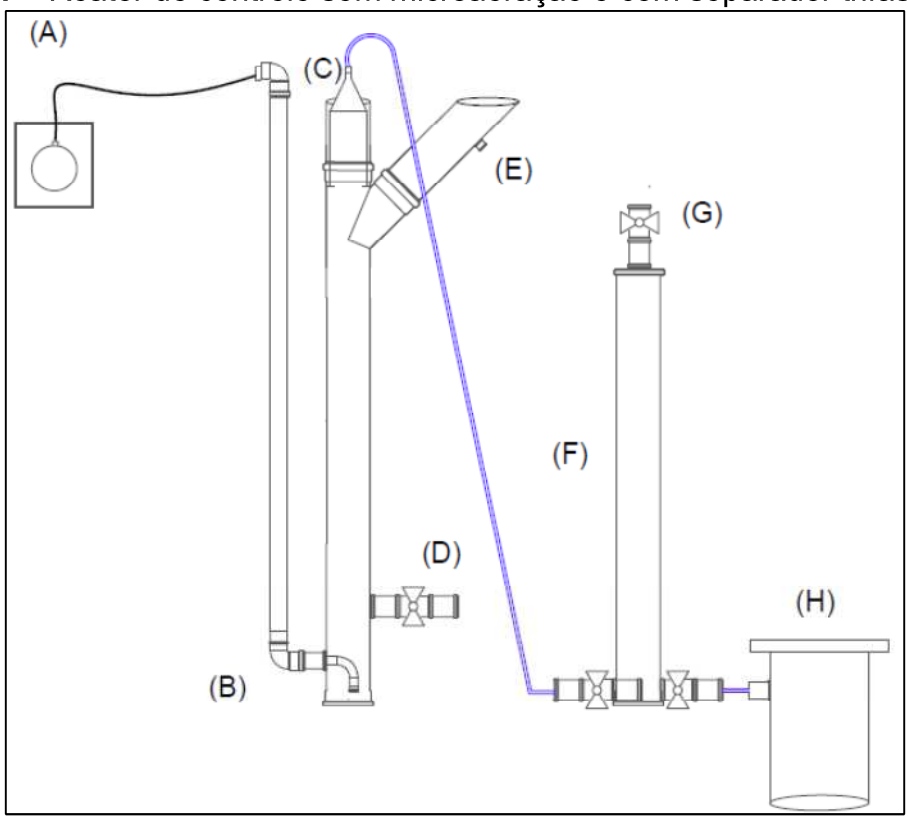
Figura 10 – Reator R4 com microaeração contínua e separador trifásico



(A)– Bomba dosadora; (B) – Mini compressor de ar Pumb (utilizado em aguários); (C) – Separador trifásico;(D) – saída de líquido microaerado; (E) – Efluente;
(F) – Válvula para retirada de lodo; (G) – Mariote; (H) – Entrada de água de enchimento; (I) – Recipiente de armazenagem

O Reator RC_2 tem forma de Y, utilizado como reator de controle com funcionamento e operação convencionais de reatores do tipo UASB, incluindo a existência de um separador trifásico, como apresenta a Figura 11.

Figura 11 – Reator de controle sem microaeração e com separador trifásico (RC_2)



**(A)– Bomba dosadora; (B) – Afluente; (C) – Separador trifásico;(D) – Descarte de lodo;(E) – Efluente; (F) – Mariote; (G) – Entrada de água de enchimento; (H) – Recipiente de armazenagem*

Nesta fase da pesquisa o monitoramento da concentração de OD foi realizado através medições de oxigênio diárias utilizando um medidor de oxigênio do tipo Lutron DO-5519. Antes de cada teste, o equipamento era calibrado seguindo método padrão. O eletrodo de oxigênio era inserido nos braços dos reatores R4 e RC_2 (reator em forma Y), na profundidade de 35 cm com relação a saída do efluente.

3.3 Monitoramento dos reatores

Todos os reatores foram inoculados com lodo de reatores UASB microaerados, ou seja, lodos anaeróbios já adaptados a pequenas quantidades de oxigênio no meio. Após a inoculação, iniciou-se à fase de monitoramento e avaliação dos reatores em termos de matéria orgânica, sulfato, sulfeto e enxofre elementar. Realiza-se três vezes por semana análises dos parâmetros listados no Quadro 4, visando um acompanhamento mais preciso do que está acontecendo no interior dos reatores. Essas análises químicas foram realizadas com amostras dos afluentes e efluentes de todos os reatores, possibilitando assim a caracterização e avaliação do desempenho dos mesmos.

QUADRO 4 – Parâmetros de monitoramento analisados

Parâmetro	Métodos Analíticos	Referência
Sulfato SO_4^{-2} (mg/L)	Método turbidimétrico	4500 E./APHA *et al.* (2012)
Sulfeto (mg/L)	Método Azul de Metileno	4500 B /APHA *et al.* (2012)
Enxofre elementar (mg/L)	Método de Jorgensen modificado	JORGENSEN *et al.* (1979)

Alguns parâmetros operacionais foram analisados semanalmente, conforme o Quadro 5, onde se encontra também os métodos utilizados com sua respectiva referência bibliográfica.

QUADRO 5 – Parâmetros operacionais analisados semanalmente

Parâmetro	Métodos Analíticos	Referência
*DQO ($mg.L^{-1}$)	Titulométrico Refluxação	5220 C. / APHA *et al.* (2012)
*SST ($mg.L^{-1}$)	Gravimétrico	2540 D. / APHA *et al.* (2012)
*SSV ($mg.L^{-1}$)	Gravimétrico	2540 E. / APHA *et al.* (2012)
*SSF ($mg.L^{-1}$)	Gravimétrico	2540 E. / APHA *et al.* (2012)
*pH	Potenciométrico	4500 / APHA *et al.* (2012)
*Alc. Total ($mg.L^{-1}$)	Kapp	BUCHAUER (1998)

*DQO – Demanda Química de Oxigênio; SST – Sólidos Suspensos Totais; SSV – Sólidos Suspensos Voláteis; SSF – Sólidos Suspensos Fixos; Alc. Total – Alcalinidade Total

Além do monitoramento dos parâmetros anteriores, no reator RNO_{3-2} operado durante a segunda fase da pesquisa, também foram monitorados os parâmetros nitrito, nitrato e amônia, foram monitorados através de análises cromatográficas realizadas em cromatografia de íons, em um equipamento Dionex – Thermo Scientific, modelo ICS – 1100. As amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm e em seguida em 0,22 µm, após a filtragem as amostras foram diluídas 5 vezes e posteriormente analisadas no ICS - 1100. 51. As condições de trabalho para cada um dos módulos cromatográficos estão apresentadas a seguir. Ânions: Coluna cromatográfica Dionex Ion Pac AG23, pré-coluna Dionex Ion Pac AG23, com supressora ASRS 300 2mm. O efluente utilizado para a análise de aníons consistiu de uma solução de Carbonato e Bicarbonato de Sódio. Cátions: Coluna cromatográfica Dionex Ion Pac CS 12A, pré-coluna CS CG 12A, com supressora ASRS 300 2mm.

3.3.1 Biogás

3.3.1.1 Quantificação do biogás

Na terceira fase da pesquisa, os reatores R4 e RC_2 foram monitorados quanto aos parâmetros dos Quadros 4 e 5, além da qualificação e quantificação do biogás. A quantidade de biogás produzida durante a digestão anaeróbia foi quantificada utilizando um mariote de 13 L de volume preenchido com água e conectado diretamente ao separador trifásico do reator, como retrata a Figura 10 e 11. A cada 24h eram realizadas medições do volume de água expulso do sistema, que deve ser aproximadamente igual ao volume de biogás produzido neste tempo. Após as medições, o mariote voltava a ser preenchido com água.

3.3.1.2 Qualificação do biogás

A qualificação do biogás ocorreu durante 30 dias consecutivos, com análises realizadas diariamente, manuseando um equipamento denominado GasAlertMax-XTII. Este aparelho mede as concentrações de metano (% v/v), oxigênio (% v/v) e sulfeto de hidrogênio (ppm). No caso da percentagem de metano, o equipamento mede de forma indireta, que posteriormente, através de cálculos, fornece o metano (% v/v). Para melhorar a qualidade das medições e possibilitar o uso deste equipamento com mais segurança, o biogás era coletado e diluído, empregando uma lâmpada de diluição de gases construída exclusivamente para esta pesquisa, a qual intitulamos de KitaGás. O método para construção deste equipamento encontra-se no apêndice B e o método para a utilização na diluição e qualificação do biogás encontra-se no apêndice C.

3.4 Análise Estatística

A estatística descritiva foi realizada utilizando os dados obtidos no monitoramento dos parâmetros dos Quadros 4 e 5, para os afluentes e efluentes dos reatores, de forma a proporcionar medidas de tendência central e medidas de dispersão utilizando os softwares STATISTICA (2010) e EXCEL (2010). Para melhor exposição dos dados foram utilizadas ferramentas destes softwares para gerar

gráficos de linha e do tipo boxplot durante os períodos experimentais das três fases da pesquisa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados os resultados referentes à operação dos sistemas durante esta pesquisa. Avaliando e discutindo os comportamentos dos reatores com relação aos principais parâmetros monitorados, como concentração de oxigênio, sulfato, sulfeto, enxofre elementar, DQO e metano. A fim de comprovar a viabilidade técnica quanto ao uso de oxidantes, na remoção de sulfetos e obtenção de enxofre elementar.

4.1 Concentração de oxigênio dissolvido

4.1.1 Verificação da concentração de OD em RC_1

Durante o monitoramento do reator RC_1 foram medidas as concentrações médias de OD, com valores de 0,31 mgO_2. L^{-1}, 0,23 mgO_2. L^{-1} e 0,22 mgO_2. L^{-1}, conforme as Figuras 12, 13 e 14. Estão, obteve-se uma média global de 0,25 mgO_2. L^{-1}. Este funcionou como um reator UASB convencional, essa concentração de OD, deve-se possivelmente aos traços de oxigênio oriundos da atmosfera, pois a parte superior do reator é aberta. Então para saber a concentração de OD realmente proporcionada devido à microaeração, os valores encontrados nos reatores controle podem serem subtraídos das concentrações médias globais de OD encontradas nas medições realizadas nos reatores microaeróbios.

Figura 12- Variação da concentração de OD no reator RC_1 (03/10/2015)

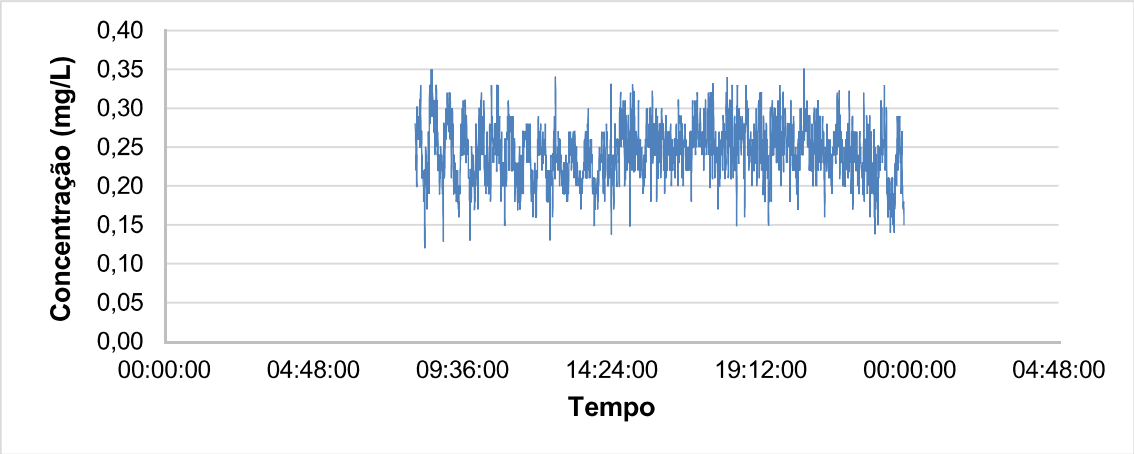


Figura 13- Variação da concentração de OD no reator RC_1 (04/10/2015)

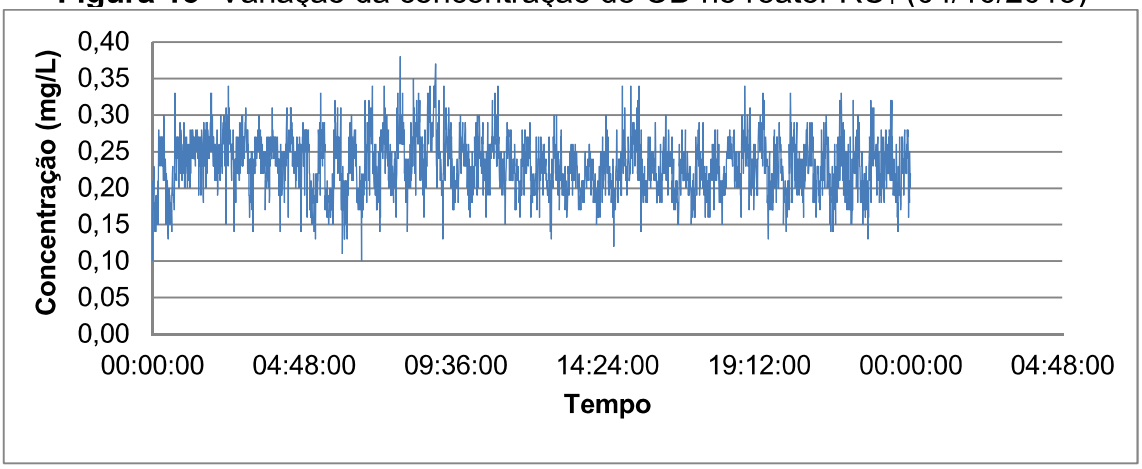
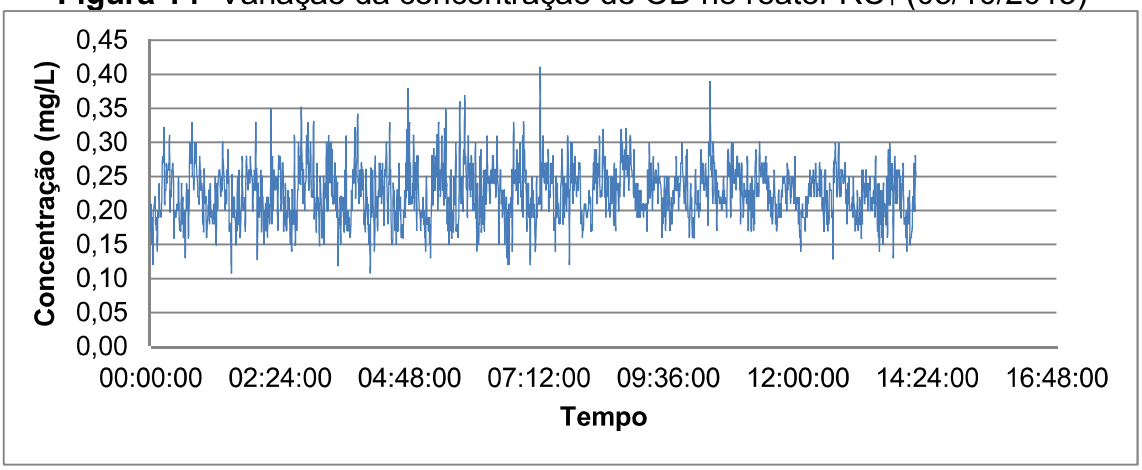


Figura 14- Variação da concentração de OD no reator RC_1 (05/10/2015)



4.1.2 Verificação da concentração de OD no reator R1

O reator R1, microaerado em fluxo semicontinuo (15 min ligado e 60 min descanso), ou seja, 19 ciclos diários, foram suficientes para encontrar-se médias de OD diárias (MDO), de 0,79 mgO_2. L^{-1}, 0,78 mgO_2. L^{-1} e 0,72 mgO_2. L^{-1}, respectivamente, conforme as Figuras 15, 16 e 17.

Na Figura 18 apresenta-se a variação de OD e temperatura ao longo das 72 h de teste. A temperatura variou entre de 22 a 23º C e a MDO variou de 0,72 a 0,79 mgO_2. L^{-1}. Esta variação da MDO está associada principalmente as flutuações de temperatura ao longo do dia.

Figura 15- Medição da concentração de OD no reator R1 (26/08/2015)

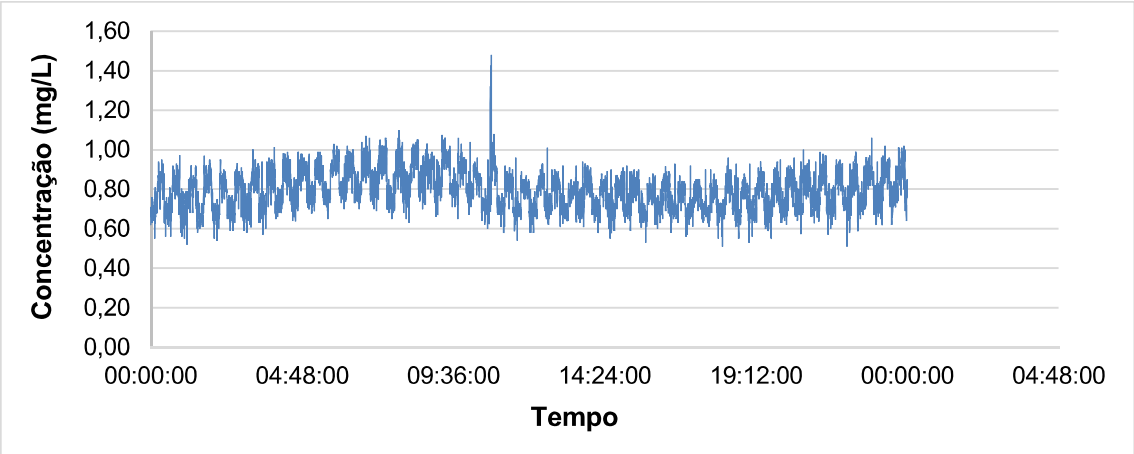


Figura 16- Medição da concentração de OD no reator R1 (27/08/2015).

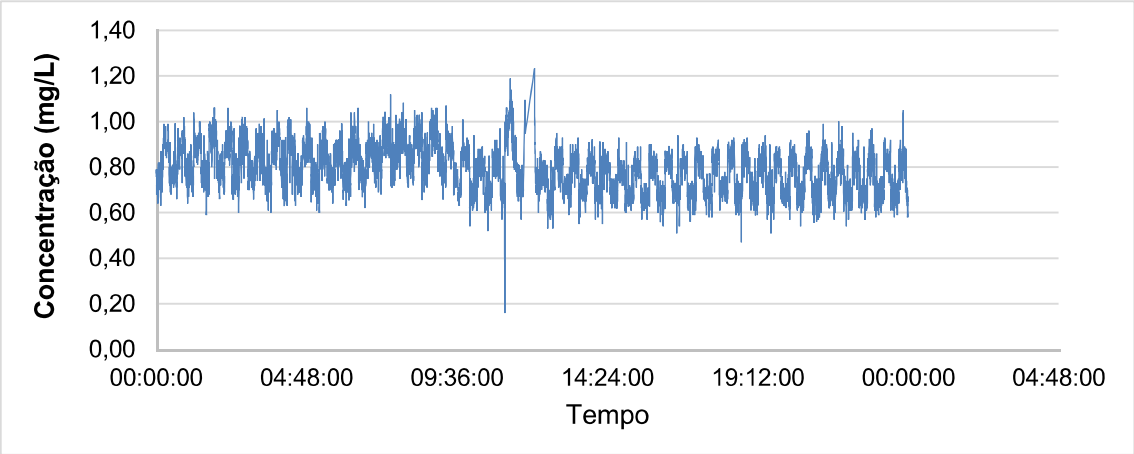
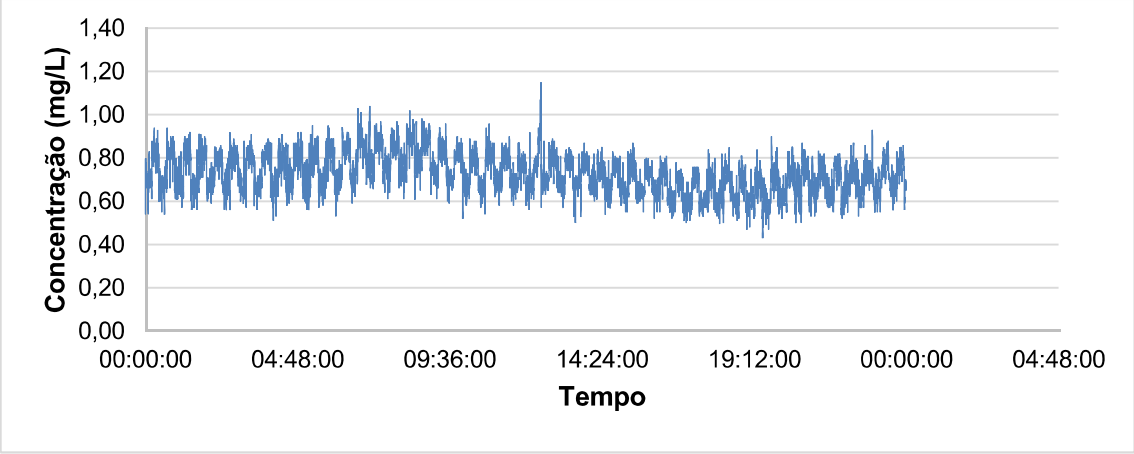


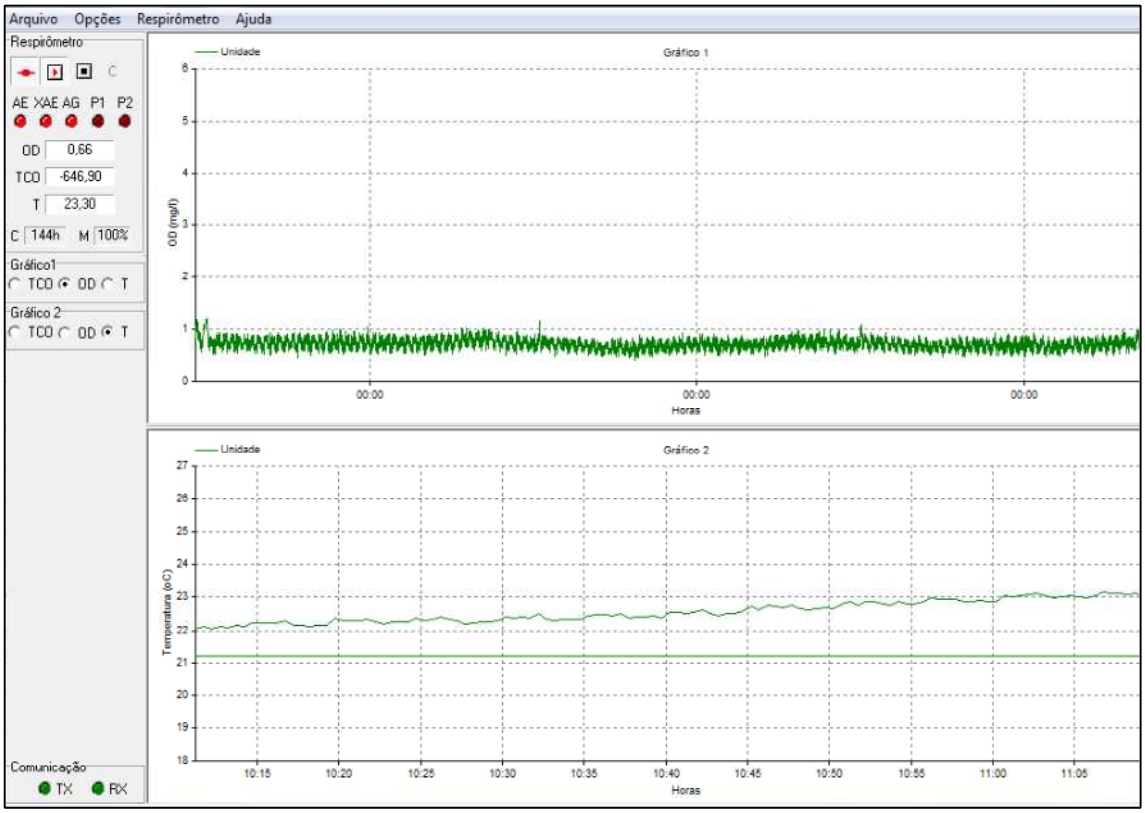
Figura 17- Medição da concentração de OD no reator R1 (28/08/2015).



No reator encontrou-se uma média global de 0,76 $mgO_2 . L^{-1}$. Considerando a concentração obtida em RC_1 (0,25 $mgO_2 . L^{-1}$) como parâmetro de comparação, temos: (0,76 – 0,25) = 0,51 $mgO_2 . L^{-1}$, que seria a concentração média de OD

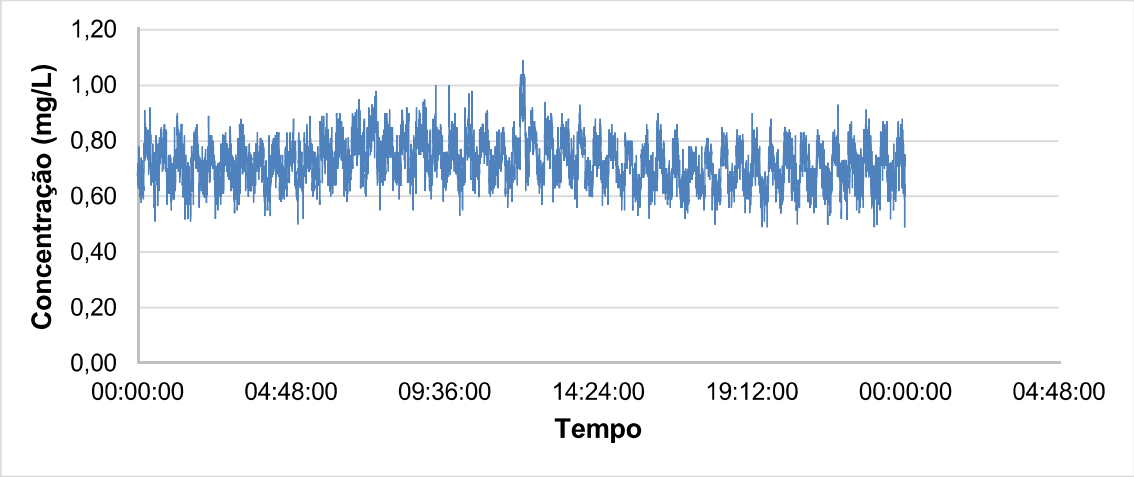
realmente acrescentada após a oxidação de sulfetos, devido a utilização da tecnologia de microaeração.

Figura 18- Variação da concentração de OD no reator R1 (26 a 28/08 de 2015).



Como a injeção de ar (microaeração) no reator R1, ocorria de forma direta no recipiente acoplado ao mesmo. Medições de OD também foram realizados no reator, com o intuito de comparar a concentração de OD (Figura 19) presente no interior do reator e a apresentada no efluente do reator (saída). Visando constatar se ocorreu uma difusão de OD eficiente.

Figura 19- Medição da concentração de OD no recipiente do reator R1 (29/08/2015).



Durante as medições, encontrou-se no compartimento de microaeração uma concentração de OD média de 0,74 mgO_2. L^{-1}, valor muito próximo à média obtida nas medições realizados no interior de R1. Não caracterizando uma diferença estatística considerável, com isto, podemos afirmar que o OD no recipiente e em R1, foram equivalentes. Então assim a difusão no meio líquido realmente deve acontecer para possibilitar essa situação. Este acompanhamento das concentrações de OD no compartimento de microaeração também serviram para avaliar a influência do fluxo semicontinuo de ar na variação deste parâmetro. Os resultados estão apresentados nos gráficos das Figuras 20 e 21, onde podemos observar estes efeitos com detalhes.

Figura 20- Variação de OD no compartimento de microaeração do reator R1.

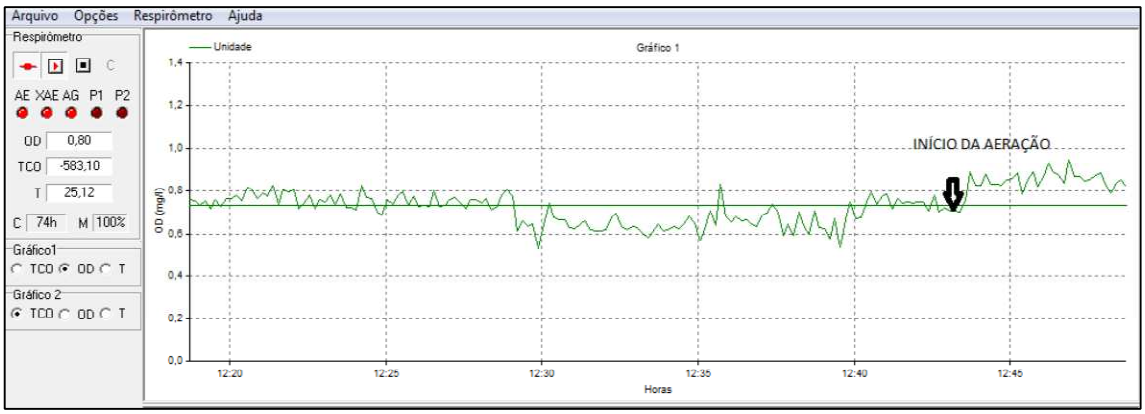
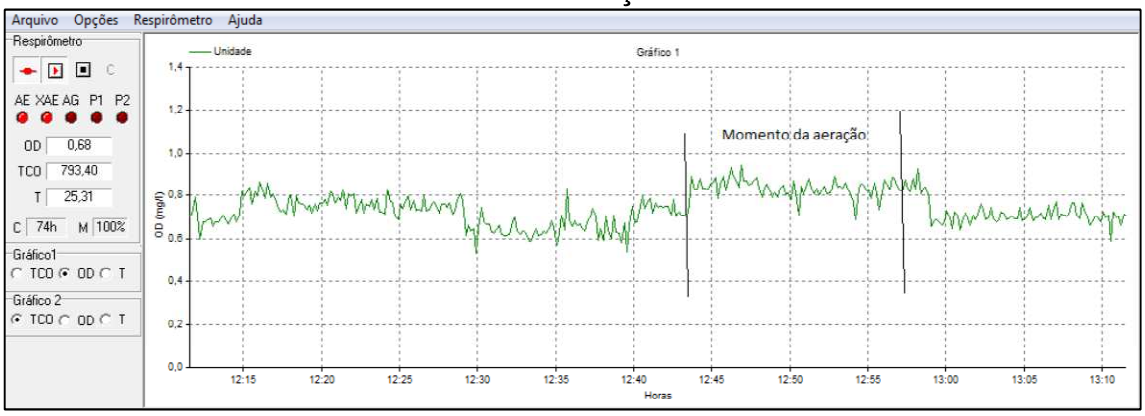


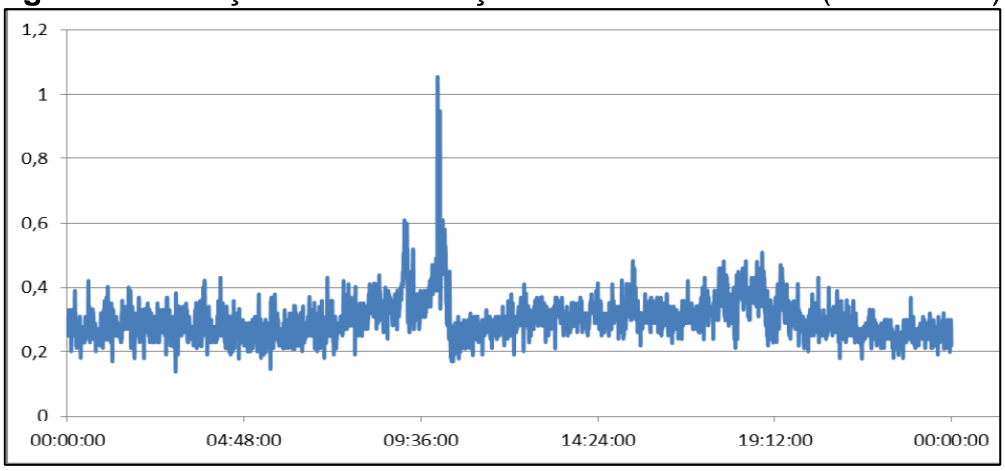
Figura 21- Variação de OD no recipiente do reator R1 destacando os 15 min de microaeração



4.1.3 Verificação da concentração de OD no reator R2

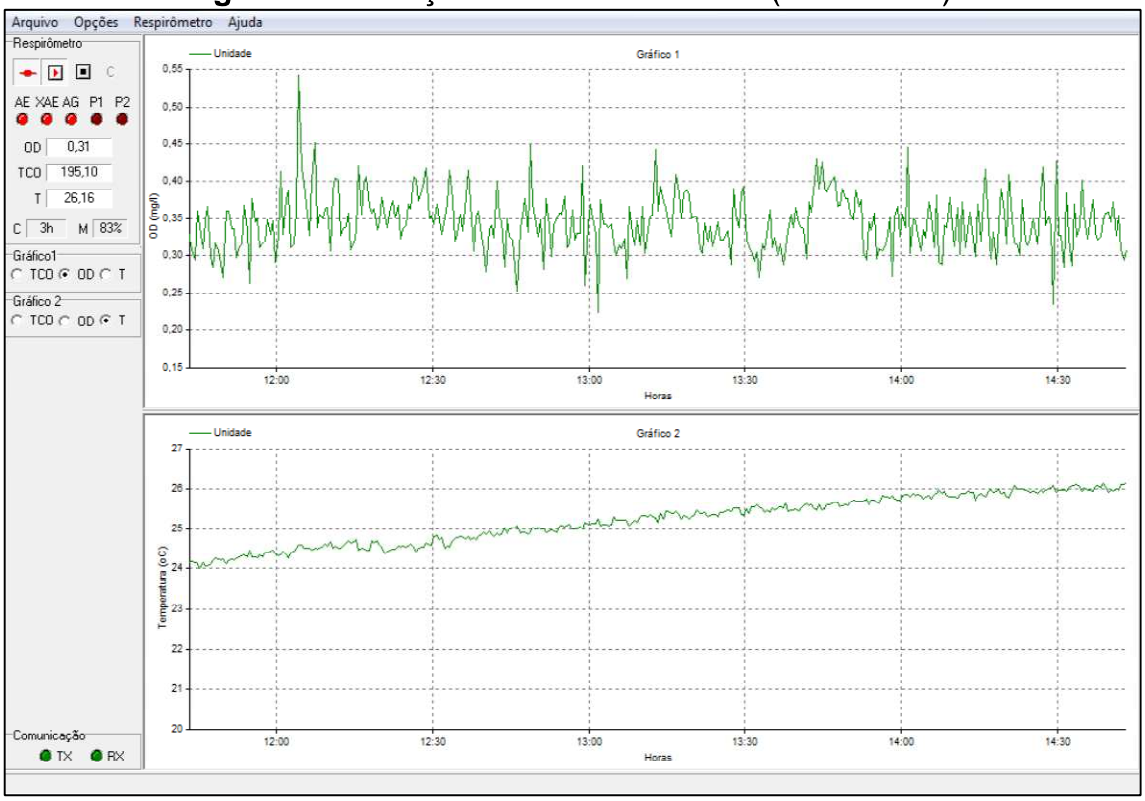
Neste reator a microeração contínua foi suficiente para manter uma MDO de 0,36 mgO_2, conforme a Figura 22.

Figura 22- Medição da concentração de OD no reator R2 (23/09/2015).



Na Figura 23 pode se observar a variação de OD e temperatura ao longo do monitoramento do reator R2. A temperatura variou entre 24ºC e 26ºC, porém a MDO não variou de forma considerável estatisticamente.

Figura 23- Variação de OD no reator R2 (23/09/2015).

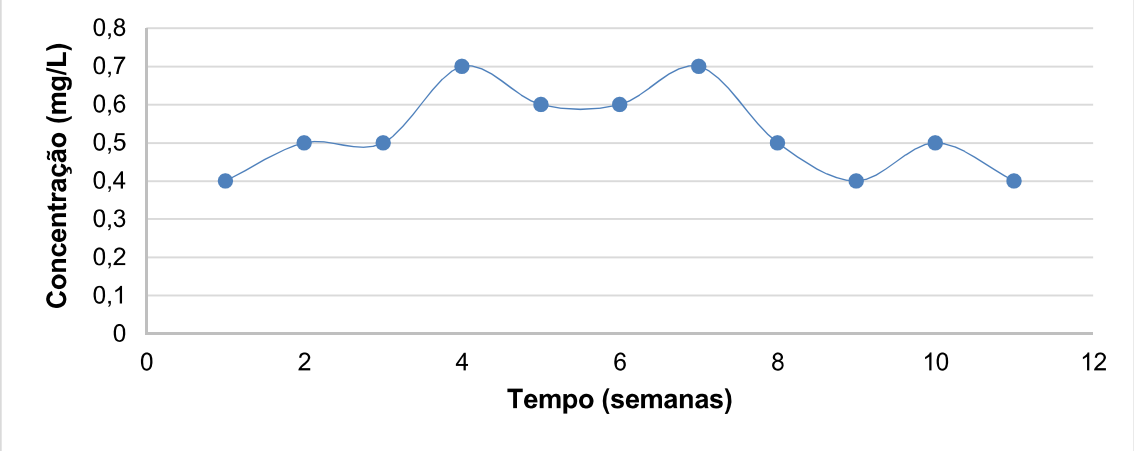


No reator encontrou-se uma média global de 0,36 mgO_2. L^{-1}. Considerando a concentração obtida em RC_1 (0,25 mgO_2. L^{-1}) como comparativo, temos: (0,36 – 0,25) = 0,11 mgO_2. L^{-1}, que seria a concentração média de OD realmente acrescentada devido a microaeração.

4.1.4 Monitoramento de OD no reator R3

A concentração de OD foi monitorada no interior do reator R3 (Figura 24) e em um reator UASB controle, as médias encontradas foram de 0,53 ± 0,09 mg O_2. L^{-1} e 0,42 ± 0,06 mg O_2. L^{-1}, respectivamente. Está comparação é necessária para que se possa calcular a concentração de oxigênio realmente fornecida devido a microaeração, neste caso, no interior do reator obteve-se uma média de 0,11 ± 0,07 mg O_2. L^{-1}.

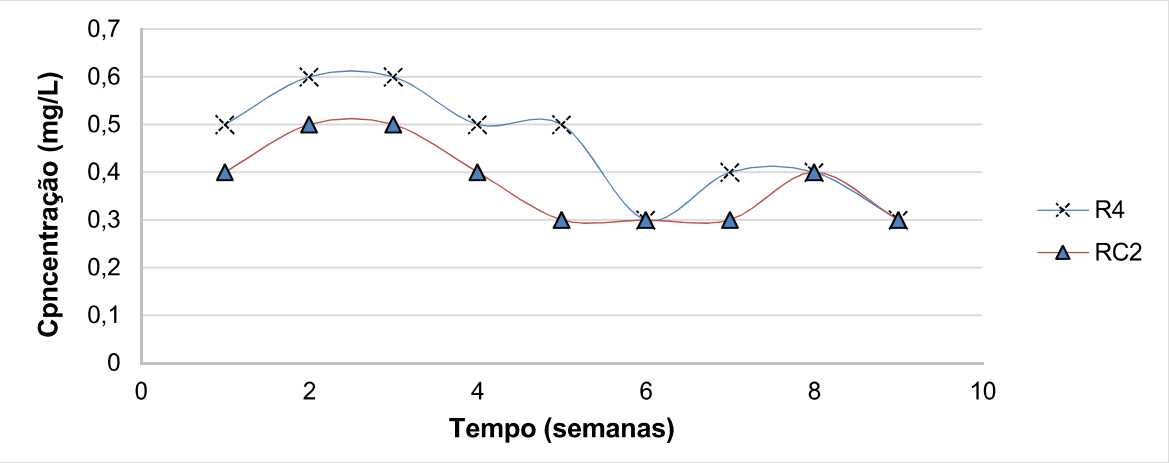
Figura 24- Concentração de OD no reator R3



4.1.5 *Monitoramento da concentração de OD no reator R4 e RC_2*

Estes reatores foram operados durante a terceira e última fase desta pesquisa, e a concentração de OD monitorada no interior dos reatores R4 e RC_2 tem seus resultados apresentados na Figura 25. A concentração média encontrada foram de 0,46 ± 0,06 mg O_2. L^{-1} e 0,38 ± 0,07 mg O_2. L^{-1}, respectivamente.

Figura 25- Concentração de OD nos reatores da terceira fase



Como o reator RC_2 é anaeróbio, a concentração de oxigênio dissolvido não deveria ter sido superior a zero, porém uma pequena concentração se manifestou durante as medições, esse fato foi observado anteriormente no reator RC_1 operado na primeira fase.

O reator RC_2, assim como RC_1, também possui sua parte superior exposta a atmosfera, então a explicação para a concentração de OD encontrada neste caso, é mesma citada anteriormente para o caso de RC_1. Porém a imprecisão dos

equipamentos de medição, também devem serem consideradas, pois podem influenciar e permitir medições errôneas.

Para comparar, considerou-se que a concentração de OD realmente adicionada ao interior do reator microaeróbio R4 devido a microaeração, será resultado da diferença entre a média dos valores medidos em R4 e a média dos valores medidos em RC_2. Realizando os cálculos temos uma média de 0,08 ± 0,06 mg O_2. L^{-1}.

Segundo Janssen *et al.,* (1995) a concentração de OD não é um parâmetro totalmente adequado para o controle da microaeração, tendo em vista que para a formação de enxofre elementar, tentam alcançar concentrações de oxigênio dissolvido inferiores a 0,1 mg O_2. L^{-1} que é o menor limite de detecção de eletrodos de oxigênio facilmente disponíveis no mercado.

4.2 Nitrato, nitrito e amônia

Na primeira e segunda fase operamos dois reatores do tipo UASB tratando esgoto sanitário com adição de nitrato de sódio, como visto na metodologia, então com a presença de nitrogênio, torna-se de grande valia monitorar no afluente e efluente os parâmetros nitrato, nitrito e amônia. Na primeira fase as análises cromatográficas destes não foram realizadas, então na segunda fase com reator (RNO_{3-2}) foram possíveis a realização de 7 análises (N=7). A Tabela 5 expõe-se os dados obtidos no monitoramento do reator RNO_{3-2} com seus respectivos desvios padrões.

Tabela 5- Dados de monitoramento do reator RNO_{3-2}

Reator RNO_{3-2}		
Parâmetros	**Afluente**	**Efluente**
Nitrato (mg/L)	10,93 ± 0,50	0,1 ± 0,05
Nitrito (mg/L)	0,08 ± 0,12	0,09 ± 0,18
Amônia (mg/L)	51,88 ± 12,20	50,49 ± 11,03

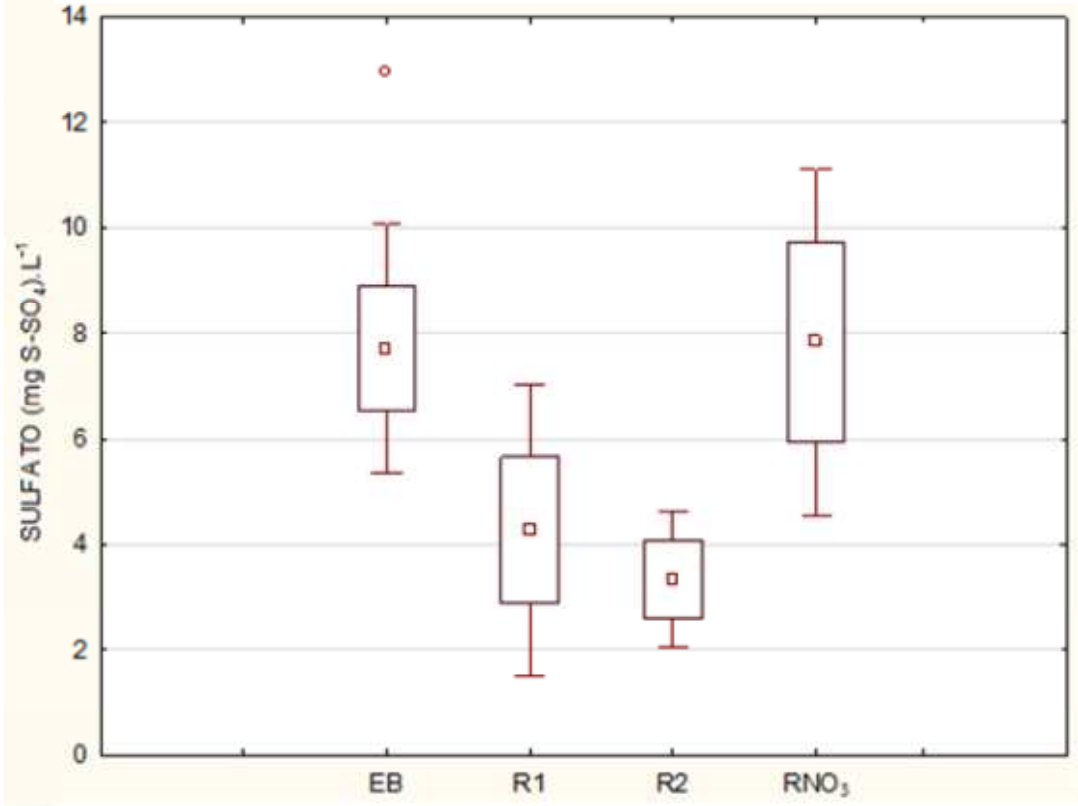
A concentração de amônia no afluente e efluente não variou significativamente. O nitrogênio na forma de nitrito apresentou apenas traços no esgoto sanitário e no efluente do reator, o que aponta para que a desnitrificação

ocorreu de forma completa, com remoção de nitrato de 99%. Cai *et al.,* (2008) operando um reator oxidante de sulfeto anóxico obteve uma remoção de nitrato acima de 99%.

4.3 Sulfato

As concentrações de sulfatos nos afluentes e efluentes foram monitoradas em todas as etapas desta pesquisa, na primeira etapa os resultados obtidos para os reatores R1, R2 e RNO_{3-1} podem ser observados nos gráficos do tipo box-plot apresentados na Figuras 26. Para melhor visualização dos dados os afluentes e efluentes foram legendados da seguinte forma: EB – afluente (esgoto bruto), R1 – efluente do reator R1, R2 – efluente reator R2 e RNO_{3-1} – efluente do reator RNO_{3-1}.

Figura 26- Resultados do monitoramento do parâmetro sulfato na primeira etapa

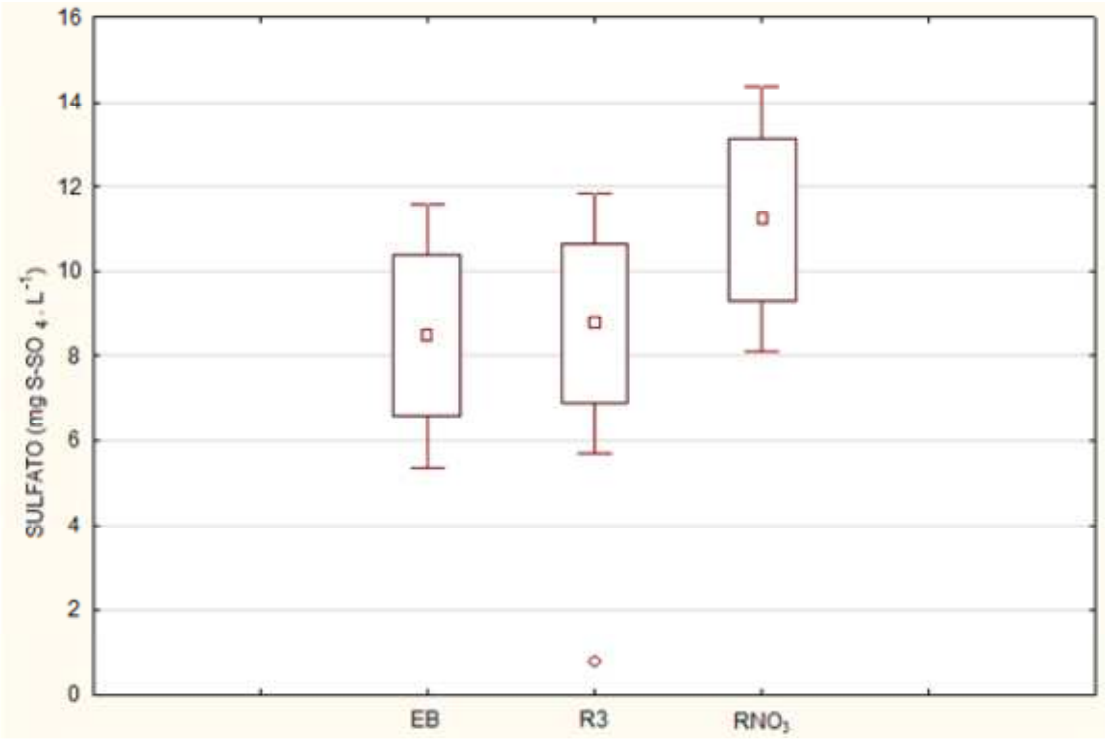


O afluente dos reatores foi o esgoto bruto (EB), no monitoramento encontrou-se médias de 7,7 ± 2,3 $mgS\text{-}SO_4.L^{-1}$ no EB, e nos efluentes dos reatores R1: 4,3 ± 2,8 $mgS\text{-}SO_4.L^{-1}$, R2: 3,3 ± 1,3 $mgS\text{-}SO_4.\ L^{-1}$ e RNO_{3-1}: 7,8 ± 3,3 $S\text{-}SO_4.L^{-1}$.

Os resultados do monitoramento na segunda fase estão expostos na Figura 27 e legendados da seguinte forma: EB – afluente, R3 – efluente do reator R3 e RNO_{3-2} – efluente do reator RNO_{3-2}.

As concentrações médias de sulfato obtidas durante o monitoramento dos reatores operados durante o período experimental da segunda fase estão apresentadas nas Figuras 27.

Figura 27- Resultados do monitoramento do parâmetro sulfato na segunda fase



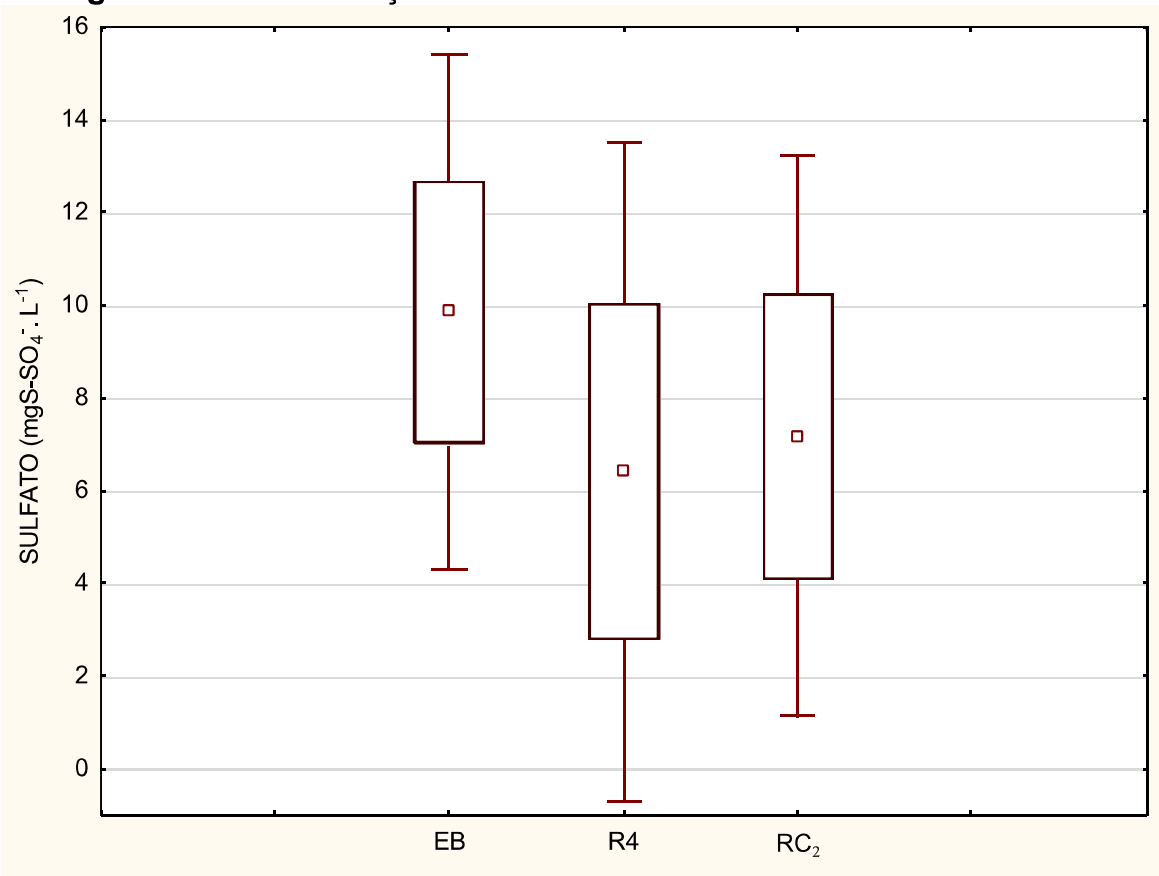
Para o parâmetro sulfato é possível observar na Figura 27 as concentrações médias no afluente (EB) e efluente, onde: (EB): 8,48 ± 2,97 $mgS\text{-}SO_4.L^{-1}$ e para os efluentes de cada reator, R3: 8,8± 2,9 $mgS\text{-}SO_4.L^{-1}$ e RNO_{3-2}: 11,9 ± 2,9 $S\text{-}SO_4.L^{-1}$.

As concentrações efluentes de sulfato foram superiores à concentração afluente nos reatores, RNO_{3-1}, R3 e RNO_{3-2}. Este fenômeno também foi observado por Garcia *et al.,* (2015), operando reatores UASB com pós tratamento em reatores de oxidação de sulfetos biológicos. Outros autores também detectaram esse tipo de comportamento, como no caso de Zitomer e Shrout (2000) com seus reatores mesofílicos (35 ± 2 °C) de leito fluidizado tratando água residuária sintética (mistura de etanol/propianato), a aeração era realizada em um ponto localizado no fundo do

leito. Eles observaram um aumento de 30% na concentração efluente de sulfato da microaeração do sistema. No caso dessa pesquisa o maior aumento foi de 27%, no efluente do reator RNO_{3-2}.

Na terceira fase tem seus resultados para o parâmetro sulfato retratados na Figura 28. Estes estão legendados como: EB – afluente, R4 – efluente do reator R4 e RC_2– efluente do reator RC_2.

Figura 28 – Concentração de sulfato no afluente e efluentes dos reatores



Observando a Figura 28, vemos as concentrações médias para o afluente e efluente dos reatores monitorados durante a terceira fase, para o esgoto bruto temos (EB): 9,9 ± 2,8 $mgS\text{-}SO_4.L^{-1}$ e para os efluentes dos reatores, temos: R4: 6,4± 2,9 $mgS\text{-}SO_4.L^{-1}$, RC_2: 7,2 ± 3,1 $S\text{-}SO_4.L^{-1}$. Os afluentes aos reatores operados durante está pesquisa tiveram uma média de sulfato variando entre 7,7 e 9,9 $mgS\text{-}SO_4.L^{-1}$, valores que se encontram dentro da faixa dos obtidos por METCALF & EDDY (2003), eles identificaram concentrações de sulfato variando entre 6,7 e 16,7 $mgS\text{-}SO_4.L^{-1}$ em esgotos tipicamente domésticos.

As eficiências de remoção deste parâmetro foram de 44% e 57% nos reatores R1 e R2, nessa ordem. Essa redução de sulfato denota que apesar da ocorrência da microaeração as bactérias redutoras de sulfato não foram inibidas, porém os efluentes dos reatores ainda abrigam concentrações consideráveis. Este fenômeno pode ocorrer devido a oxidação de parte do sulfeto afluente e/ou do produzido pelas BRS durante a digestão, devido a adição de agentes oxidantes.

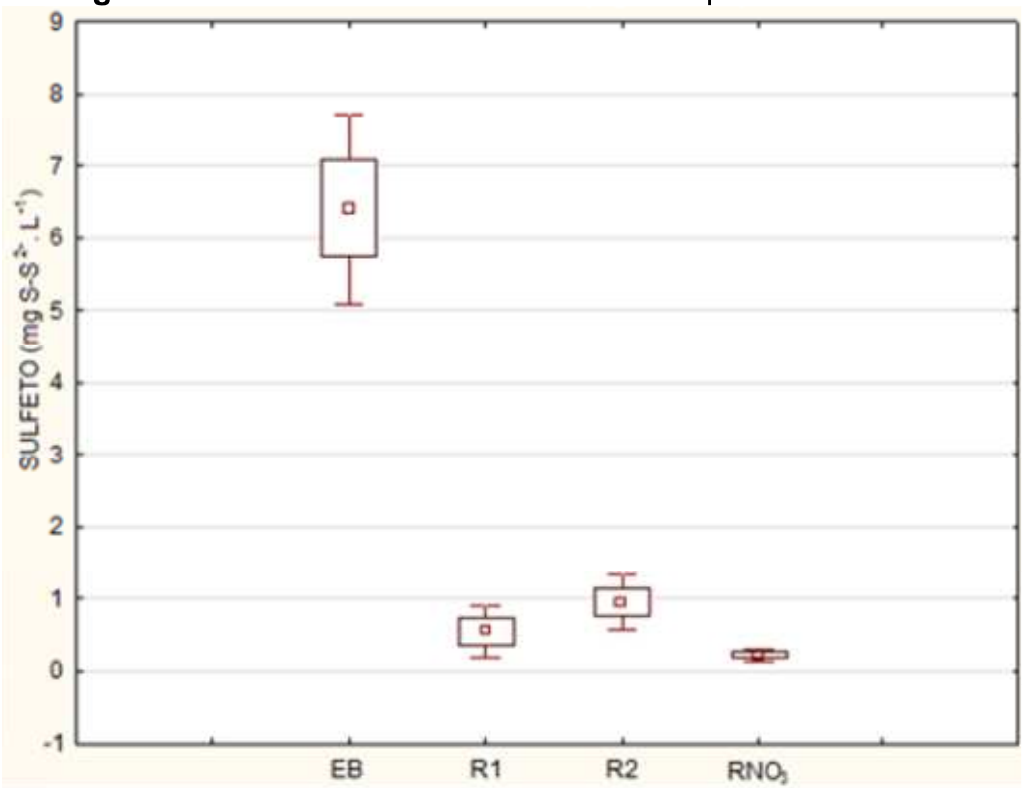
Oliveira (2013) operando um reator microaeróbio de 3,5 L tratando efluente sintético, com alta concentração de sulfato e 2 mL de ar por minuto injetado no *headspace* do reator obteve uma remoção superior a 90% do sulfato afluente, indicando uma boa atuação das BRS.

Nos reatores RNO_{3-1} e RNO_{3-2} a concentração de sulfato no efluente supera a concentração afluente, isso indica que a quantidade de oxidante químico adicionado é superior a necessária para oxidar parcialmente os sulfetos, favorecendo assim a formação de sulfato, fenômeno previsto por Yin *et al.,* (2015) e denominado desnitrificação autotrófica.

4.4 Sulfeto total dissolvido

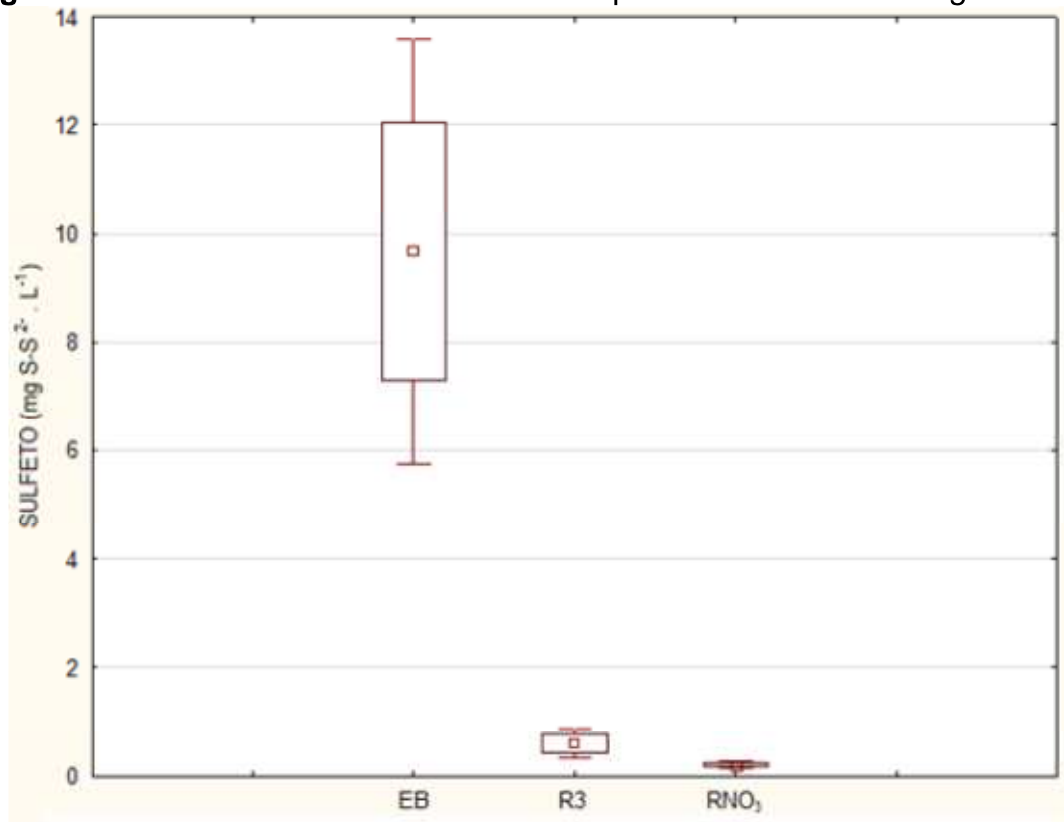
A concentração do parâmetro sulfeto dissolvido total (SDT) monitorada no afluente e efluente de todos os reatores operados durante esta pesquisa. As concentrações médias para a primeira fase podem serem observadas na Figura 29.

Figura 29- Resultados do monitoramento do parâmetro sulfeto.



A concentração média de sulfeto no (EB): 6,41 ± 1,31 mgS-S^{2-}.L^{-1} e nos efluentes dos reatores R1: 0,55 ± 0,36 mgS-S^{2-}.L^{-1}, R2: 0,95 ± 0,39 mgS-S^{2-}.L^{-1} e RNO_{3-1}: 0,23 ± 0,08 mgS-S^{2-}.L^{-1}. Os reatores apresentaram as seguintes eficiências de remoção de sulfeto total dissolvido: 91%, 85 % e 96% respectivamente. Para a segunda fase os resultados estão expostos na Figura 30. Considerando os dados afluentes de enxofre e a quantidade de oxigênio adicionada ao reator R1, a relação molar encontrada foi de aproximadamente 24 mmolO_2/mmol S.

Figura 30- Resultados do monitoramento do parâmetro sulfeto na segunda fase



Para o parâmetro SDT a concentração média no afluente (EB): 9,7 ± 3,7 mgS-S^{2-}·L^{-1} e nos efluentes dos reatores R3: 0,6 ± 0,2 mgS-S^{2-}·L^{-1} e RNO_{3-2}: 0,2 ± 0,06 mgS-S^{2-}·L^{-1}. Estes reatores foram eficientes na remoção de sulfetos, com 94 e 98%, nesta ordem.

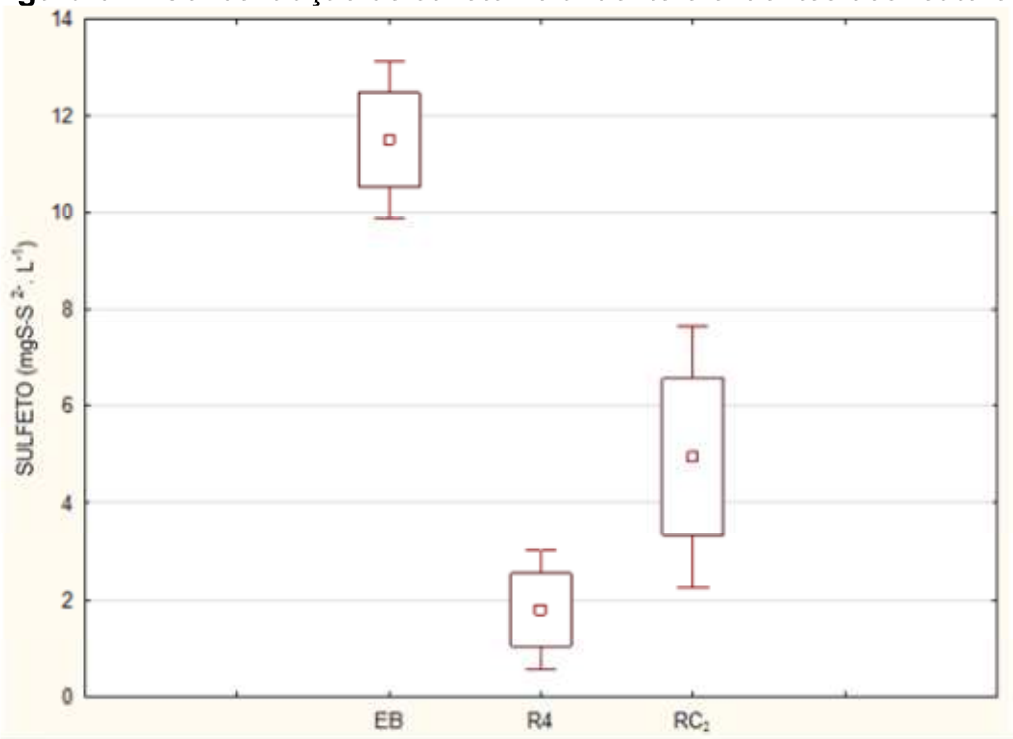
A terceira fase tem seus resultados apresentados na Figura 31. Analisando os dados de sulfato, sulfeto e nitrato no afluente e efluente do reator RNO_{3-2} operado durante a segunda etapa, observa-se que ocorreu uma eficiência de 99% na remoção de nitrato e 98% na remoção de sulfeto, apontando que a desnitrificação autotrófica, e consequentemente, a remoção de sulfeto ocorreram de forma satisfatória. Estes resultados confirmam as hipóteses de Reyes *et al*., (2004) que afirmam a possibilidade da remoção simultânea de sulfeto e nitrato no tratamento anaeróbio desde que o íon nitrato esteja presente.

Cai *et al.,* (2008) operando um reator oxidante de sulfeto anóxico com relação S/N de 5:2 tratando efluente com concentrações variando de 160 a 520 mg S^{-2}.L^{-1}, obtiveram eficiências de remoção de sulfeto e nitrato acima de 99%. Eles recomendam que para a obtenção de enxofre elementar a relação de S/N seja

menor que a utilizada. No reator RNO_{3-2}, utilizamos uma relação S/N de 8,8 :1, e obtivemos eficiências de remoção de nitrato e sulfeto semelhantes as obtidas por (CAI *et al.,* 2008), porém a obtenção enxofre elementar durante o período experimental teve resultados menos expressivos que os demais reatores operados durante esta pesquisa.

A adição de nitrato foi eficiente na remoção de sulfetos, porém existe outras alternativas que podem apresentar resultados tão eficientes quanto. Uma delas é a adição de nitrito, pois Auguet *et al.,* (2016), trabalharam com águas residuárias em tratamento anaeróbio e dosagens de nitrito, afirma que devido a adição deste oxidante, a microbiologia do sistema foi alterada e que obteve uma remoção de sulfeto de 100%.

Figura 31 - Concentração de sulfeto no afluente e efluentes dos reatores



A concentração média de SDT encontrada no afluente (EB): 11,5 ± 1,6 mgS-S^{2-}·L^{-1} e nos efluentes dos reatores R4: 1,8 ± 1,2 mgS-S^{2-}·L^{-1} e RC_2: 4,9 ± 2,7 mgS-S^{2-}·L^{-1}.

As concentrações de sulfeto dissolvido total presente no afluente aos reatores desta pesquisa variaram de 6,41 a 11,5 mgS-S^{2-}·L^{-1}, estes valores são considerados

elevados para o esgoto bruto, porém, este fenômeno pode estar associado ao racionamento de água que se iniciou na cidade de Campina Grande-PB.

Durante as três fases, o racionamento se tornou cada vez mais intenso, então as características do esgoto bruto se modificaram. Outro fator que pode influenciar na concentração de sulfeto é a extensão da rede coletora de esgotos, cidades com rede coletora extensa o esgoto permanece mais tempo na rede, favorecendo a ocorrência da sulfetogênese.

Ao passar pela etapa de pré-tratamento, o sulfeto de hidrogênio pode se desprender e consequentemente a concentração no esgoto diminuir, pois a agitação do líquido em seu encaminhamento pode promover a volatilização para a atmosfera, como constatado por Campos *et al.*, (1999). Porém, na nossa pesquisa, o esgoto era bombeado do poço úmido, conectado diretamente ao interceptor leste, passando por um pré-tratamento para remoção de sólidos grosseiros, no qual, utilizava-se uma peneira de malha fina, localizada antes do tanque de equalização. Então a agitação antes do armazenamento era mínima, o que dificultava o desprendimento de H_2S para a atmosfera, favorecendo concentrações mais elevadas de sulfeto no afluente aos reatores.

Durante as experimentações com os reatores microaeróbios, a menor eficiência da remoção de SDT manifestou-se no reator R4. Essa menor redução deve estar ligada, a relação mmol O_2/mmolS encontrada nesta fase da pesquisa, com valor médio de 2,27. Quando comparado com as fases anteriores, este vaor é inferior, e deve-se a maior concentração de sulfeto afluente e a menor da vazão de ar adicionada nesta fase.

No reator de controle RC_2 encontrou-se uma concentração média de sulfeto efluente, 56% inferior ao afluente, algo inesperado para um reator anaeróbio. Porém, como visto na metodologia desta pesquisa, esse reator possui a parte superior do braço Y e o decantador expostos a atmosfera. Isto permite o contato do efluente com o oxigênio atmosférico, o qual, segundo a lei de Henry, tente a dissolver-se no líquido, tornando-se disponível para as bactérias oxidantes de sulfeto. Além disto, estas aberturas no reator facilitam a fuga do sulfeto (H_2S) desprendido junto as bolhas de biogás, como relatado por Lobato (2011) em reatores UASB.

A remoção de sulfeto utilizando as tecnologias dos reatores operados durante esta pesquisa, apresentaram elevadas eficiências na remoção de sulfetos, valores superiores aos resultados obtidos por Lima *et al.,* (2015), operando um reator UASB com adição de oxigênio na manta de lodo, encontraram uma redução de 81% do sulfeto, mantendo uma concentração de oxigênio dissolvido entre 0,6 e 1,2 mg O_2. L^{-1}.

Sousa *et al.,* (2016), operando um reator anaeróbio híbrido e um reator UASB microaerado com relação de 16 mmolO_2/mmol S, obtiveram eficiências de 89% e 79% na remoção de sulfeto dissolvido total, respectivamente. Próximas aos valores encontrados nos reatores R1 e R2, nesta ordem. Krayzelova *et al.,* (2014) operando um reator microaeróbio com volume de 2,7L e com vazão de ar de 1L por dia, tratando efluente de cervejaria a uma temperatura de 37º, obteve uma remoção de 74% de sulfeto, no entanto, a relação O_2/S foi menor que a utilizada no reator R1.

Van der Zee *et al.,* (2007), operando um reator anaeróbio de leito fluidizado (1,7 L; TDH de 5 dias) e alimentado com água residuária com baixa concentração de sulfato, o qual foi operado sob condições estritamente anaeróbias e, posteriormente, microaeróbio, com à introdução de ar (0,7 – 0,9 $m^3.m^{-3}.d^{-1}$) durante 28 dias subsequentes. Eles encontraram que durante a operação totalmente anaeróbia, a quantidade de sulfeto dissolvido correspondia a 29,4 mg $S.d^{-1}$ enquanto que na fase microaeróbia esse valor foi reduzido para apenas 8,6 mg $S.d^{-1}$, ou seja, o efluente do reator continha 71% menos sulfeto do que na fase anaeróbia.

Díaz *et al.,* (2010), operando reatores com digestão lodo, encontraram que as quantidades de sulfeto dissolvido permaneciam constantes (sem redução) comparada à fase totalmente anaeróbia, a partir da injeção de ar (1,27 N $m^3.m^{-3}$ de lodo alimentado) no *headspace* de um digestor de lodo em escala piloto com volume útil de 200L e operado com um TDH de 20 dias, por outro lado, Oliveira (2013), operando um reator nas condições citadas anteriormente, obteve remoção de sulfeto de aproximadamente 50%, mesmo microaerando no *headspace.*

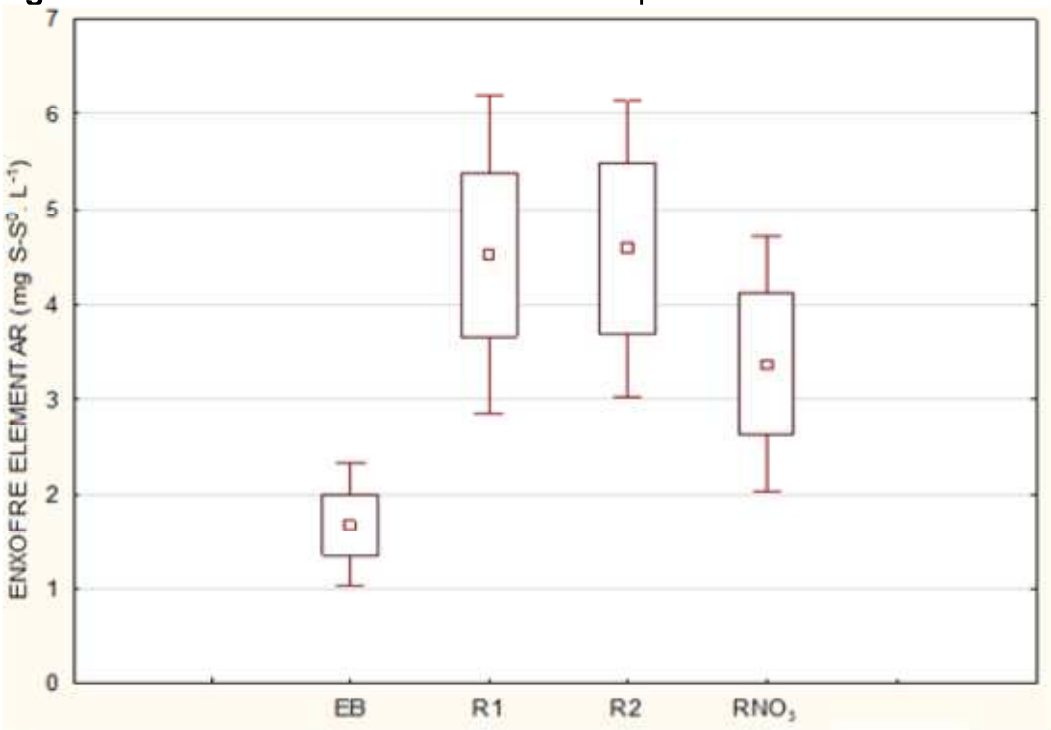
A remoção de sulfetos teve eficiências elevadas nos reatores operados neste período experimental, e concentrações de sulfeto total dissolvido nos efluentes variando de 0,23 a 0,95 mg $S\text{-}S^{2-}$. L^{-1}, assim como, no trabalho de Sousa *et al.,*

(2016). Isso reafirma a aplicabilidade de reatores microaeróbios e reatores com desnitrificação autotrófica na oxidação de sulfetos dissolvidos. Mora *et al.,* (2016) realizou testes respirométricos e comprovou a oxidação de sulfetos utilizando a microaeração. Diante destes dados, podemos afirmar a aplicabilidade dessa tecnologia de baixo custo na remoção de sulfetos dissolvido, e, para um melhor resultado na remoção de SDT deve-se realizar a microaeração na parte líquida do reator.

4.5 Obtenção de enxofre elementar (S^0)

As concentrações de elementar foram monitoradas tanto no afluente, quanto no efluente de cada reator. Os resultados obtidos na primeira fase podem ser observados na Figura 32.

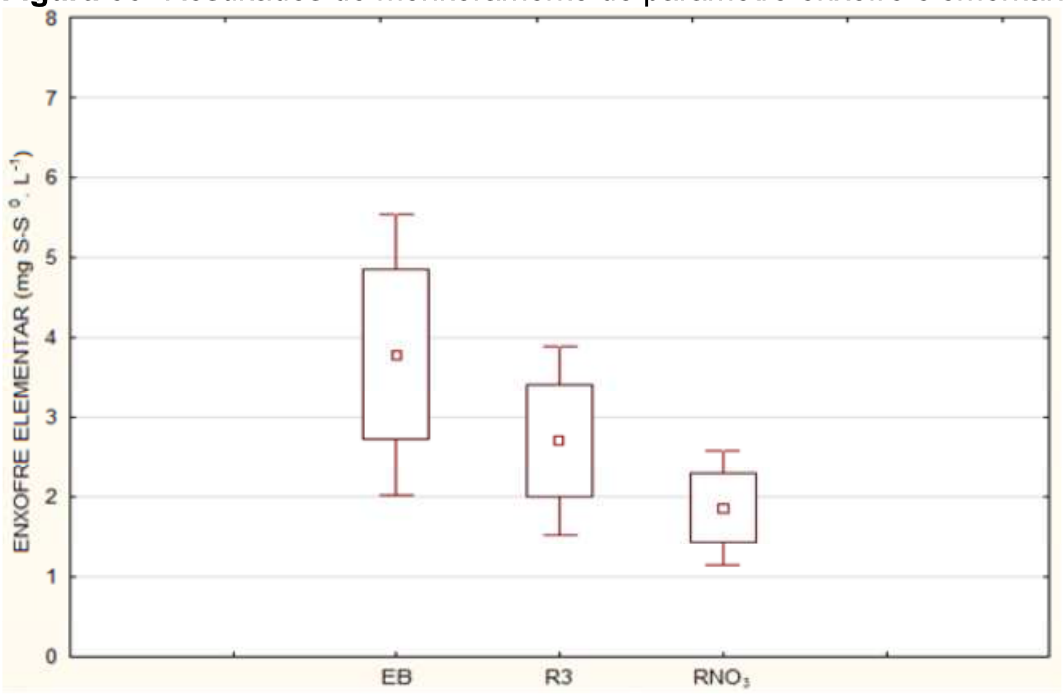
Figura 32- Resultados do monitoramento do parâmetro enxofre elementar.



As concentrações médias de enxofre elementar (S^0) para o afluente e efluente foram (EB): 1,7 ± 0,6 mg S-S^0.L^{-1} e para os efluentes R1: 4,5 ± 1,6 mgS-S^0.L^{-1}, R2: 4,6 ± 1,6 mgS-S^0.L^{-1} e RNO_{3-1}: 3,4 ± 1,3 mgS-S^0.L^{-1}. Isso implica em 28,5, 28 e 23% de enxofre elementar em relação ao enxofre total afluente (SO_4.L^{-1}, S^{2-} e S^0).

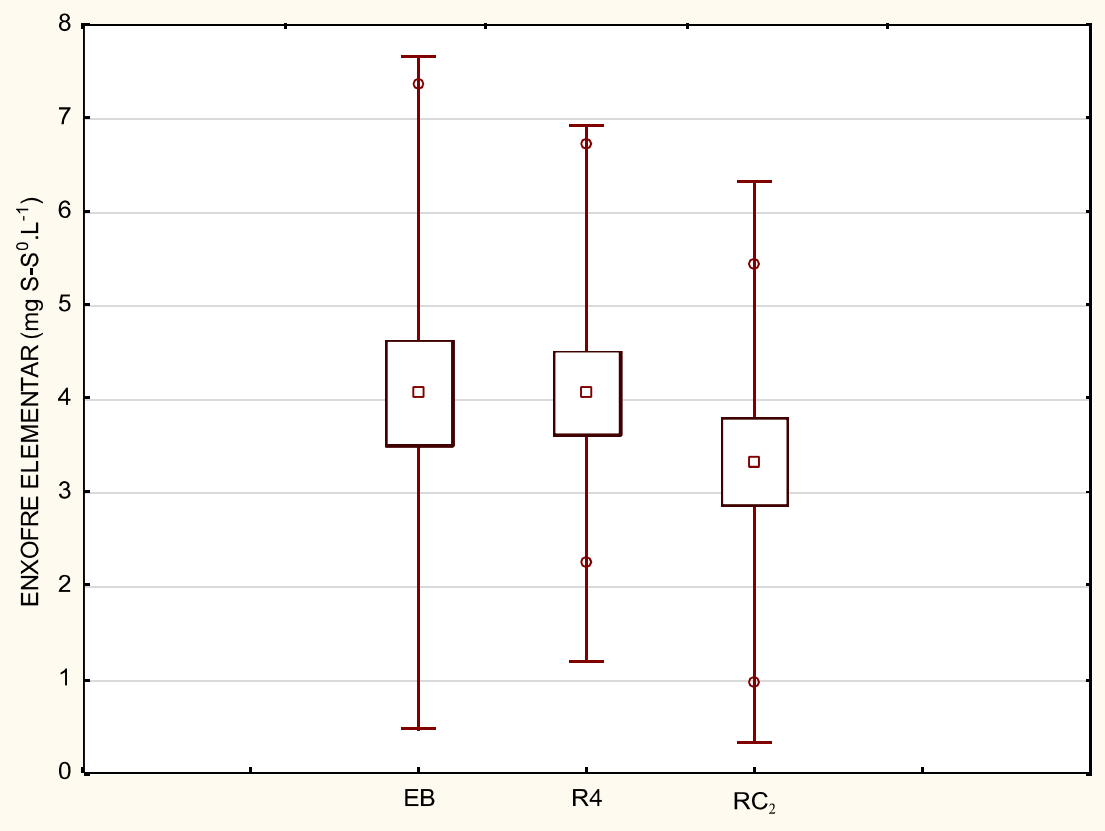
Na Figura 33 é possível observar a concentração média de enxofre elementar afluente e efluente aos reatores monitorados no período experimental da segunda fase da referente pesquisa.

Figura 33- Resultados do monitoramento do parâmetro enxofre elementar.



A concentração média de enxofre elementar foi para o afluente (EB): 3,8 ± 1,7 mgS-S^0L^{-1} e para os efluentes dos reatores R3: 2,7 ± 1,1 mgS-S^0 L^{-1} e RNO_{3-2}: 1,9 ± 1,6 mgS-S^0 L^{-1}. Os resultados podem serem melhor visualizados na Figura 34, onde encontram-se os gráficos para parâmetro enxofre elementar no afluente e efluentes dos reatores R4 e RC_2 em termos de mg S-S^0. L^{-1}.

Figura 34 - Concentração de enxofre elementar no afluente e efluentes dos reatores



No afluente aos reatores operados durante este período experimental, encontrou-se uma concentração média de enxofre elementar de (EB): 4,1 ± 1,7 mgS-S^0L^{-1}, enquanto que nos efluentes dos reatores: R4: 4,1 ± 1,1 mgS-S^0 L^{-1} e RC_2: 3,3± 1,5 mgS-S^0 L^{-1}.

Considerando todas formas de enxofre afluentes aos reatores R1 e R2, e o enxofre presente no efluente, obteve-se 28,5% e 28% de enxofre elementar presentes nos efluentes, enquanto que no lodo dos reatores foram encontrados 7% e 13,1% na forma de S^0, respectivamente.

Durante a segunda fase foram detectados 13% e 8% de enxofre elementar nos efluentes dos reatores R3 e RNO_{3-2}, nesta ordem. Na terceira e última fase, obteve-se 16% de S^0 no efluente do reator microaeróbio em relação ao enxofre total afluente. Os resultados obtidos na primeira fase se assemelham aos obtidos por Krayzelova *et al.,* (2014) e Sousa *et al.,* (2016). Krayzelova *et al.,* (2014) operaram um reator microaeróbio com uma dose de ar correspondente à razão estequiométrica de O_2 /S (0,5 mol O_2 por 1 mol de S^{2-}) obteve e 33% de enxofre

elementar em relação ao enxofre total afluente. Já no reator controle (anaeróbio) encontrou-se apenas 6% de S^0 no efluente.

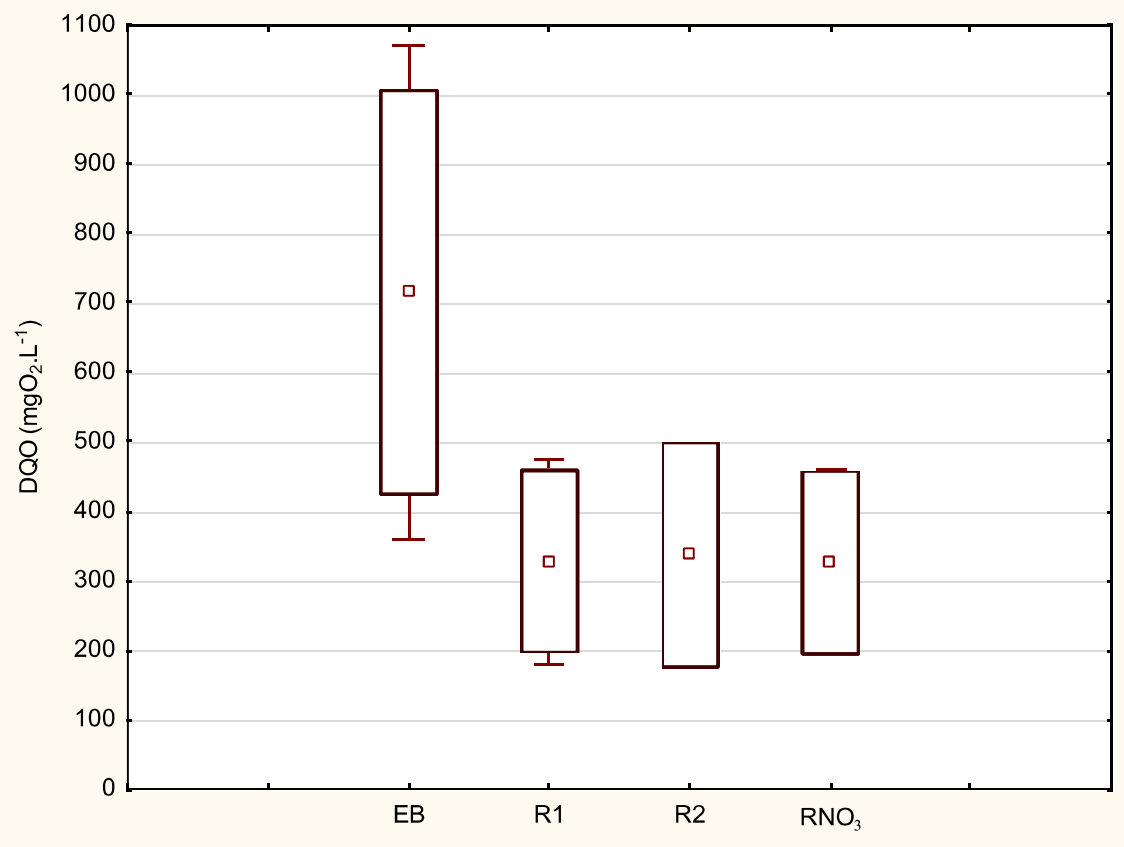
Sousa *et al.,* (2016) utilizaram um reator híbrido anaeróbio tratando esgoto sanitário, e obtiveram 30% do enxofre total afluente na forma de S^0, encontrado principalmente nos efluentes e lodos dos reatores.

No reator R1, considerando todas as formas de enxofre no afluente, efluente, lodo de inóculo e lodo de descarte, ao final do processo de tratamento, obteve 84% de enxofre (sulfato, sulfeto e enxofre) presentes no lodo e efluente. Enquanto que Lima *et al.,* (2015) obtiveram 67% e 69% de enxofre, porém eles analisaram apenas os parâmetros sulfato e sulfeto. Então a obtenção de enxofre total no reator R1 é aproximadamente 17% superior. Uma explicação plausível para isto, é a maior quantidade de parâmetros analisados, que incluiu o sulfato, sulfeto e enxofre elementar afluente e efluente. Além disso, existe uma diferença significativa na técnica de microeração utilizada, principalmente em relação a vazão de ar e local, estes fatos podem justificar essa diferença na quantificação de enxofre na saída de tratamento.

4.6 Remoção de DQO

As demandas bioquímicas de oxigênio foram monitoradas tanto no afluente quanto no efluente de cada reator. Os resultados obtidos na primeira fase podem ser observados nos gráficos da Figura 35.

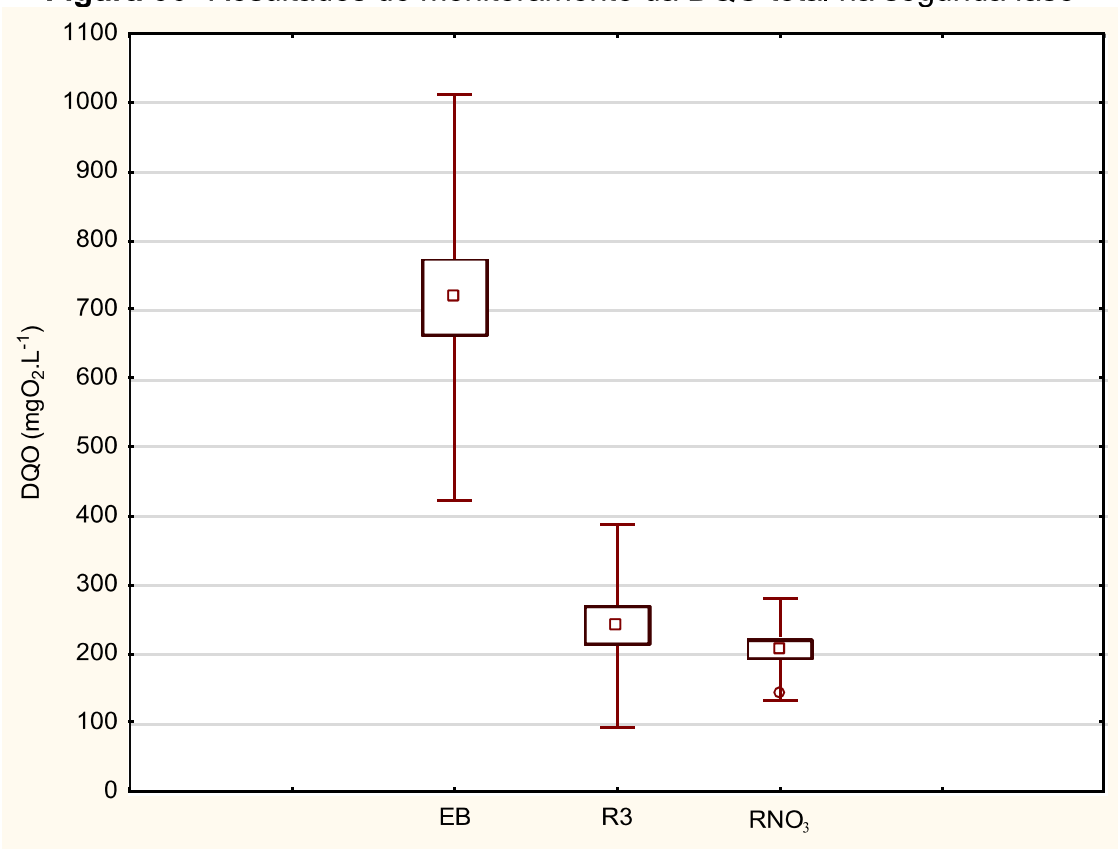
Figura 35- Resultado do parâmetro DQO total na primeira fase



A concentração média de DQO total no afluente (EB) foi de 715 ± 206 $mgO_2.L^{-1}$. Para os efluentes obteve-se, R1: 327 ± 126 $mgO_2.L^{-1}$, R2: 329 ± 128 $mgO_2.L^{-1}$ e RNO_{3-1}: 326 ± 212 $mgO_2.L^{-1}$. Os reatores apresentaram as seguintes eficiências de remoção de material carbonáceo: 54%, 53 % e 54%, respectivamente.

Em todas as fases da pesquisa a remoção de material carbonáceo foi acompanhada utilizando o parâmetro DQO total afluente e efluente aos reatores monitorados, na Figura 36 encontram-se os resultados referentes a segunda fase.

Figura 36- Resultados do monitoramento da DQO total na segunda fase

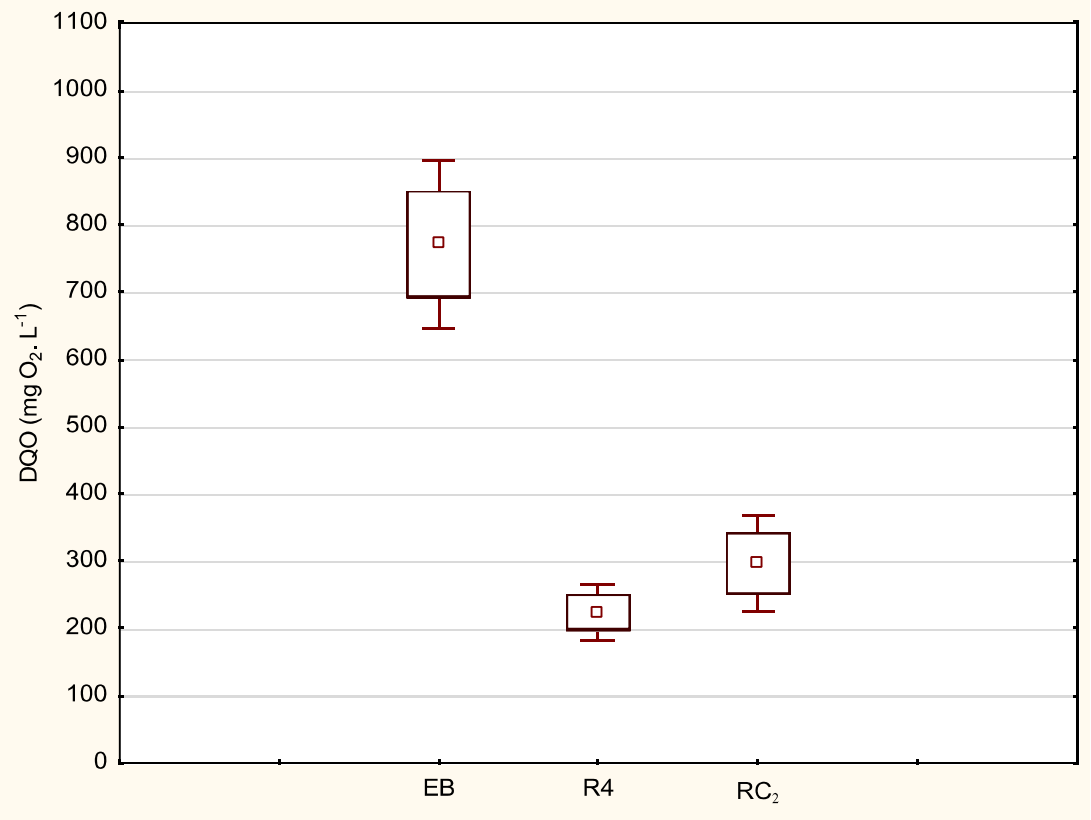


A concentração média de DQO total no afluente (EB) foi de 718 ± 147 $mgO_2.L-1$. Para os efluentes obteve-se, R3: 241± 73 $mgO_2.L^{-1}$ e RNO_{3-2}: 206 ± 37 $mgO_2.L^{-1}$.Os reatores apresentaram as seguintes eficiências de remoção: 66% e 71 % respectivamente.

No reator RNO_{3-2} a eficiência de remoção de material carbonáceo (DQO total) foi de 71%, resultado que mostra que a presença do nitrato não afetou negativamente a digestão do material orgânico, pois este valor de eficiência está dentro da faixa de eficiências geralmente encontradas no monitoramento de reatores UASB em estado ótimo de funcionamento.

Os resultados obtidos no monitoramento do parâmetro DQO total durante a terceira fase desta pesquisa estão apresentados na Figura 37.

Figura 37- Dados de monitoramento do parâmetro DQO total na terceira fase



A DQO total média no afluente (EB) foi de 772 ± 105 $mgO_2.L^{-1}$. E nos efluentes, R4: 224± 30 $mgO_2.L^{-1}$ e RC_2: 297 ± 51 $mgO_2.L^{-1}$.Os reatores tiveram as seguintes eficiências de remoção: 71 % e 61 % respectivamente.

Nota-se que o reator microaeróbio (R4) mostrou-se mais eficiente na remoção de material carbonáceo, quando comparado ao reator controle anaeróbio (RC_2). Essa diferença pode ser efeito do tempo de detenção hidráulica, que no reator anaeróbio é inferior, e/ou devido a ação da microaeração.

Segundo Oliveira (2013), o aumento na eficiência da remoção de DQO é atribuído principalmente à oxidação facultativa da matéria orgânica pela presença de oxigênio, ou efeito da diminuição da quantidade de sulfeto no interior do sistema, consequentemente, menor toxicidade.

Por outro lado, Lima *et al.,* (2015), operando um reator UASB convencional, alcançou eficiências de remoção de matéria orgânica variando de 54 a 59%. Eles também operaram um reator com adição de oxigênio na manta de lodo, encontraram eficiências variando de 52 a 58%. Evidenciam que baixas concentrações de OD não

inibem a atividade metanogênica e que a eficiência na remoção de DQO nos processos anaeróbios e microaeróbios foram semelhantes.

Resultados similares foram obtidos por Van der Zee *et al.,* (2007) que operou um reator anaeróbio e posteriormente microaeróbio, onde não identificou diferença significativa na eficiência de remoção de DQO com valores de 86,3% ± 0,7% e 86,6 % ± 0,7 % para as fases microaeróbia e anaeróbia, respectivamente.

4.7 pH e Alcalinidade

Todos os reatores operados durante os períodos experimentais tiveram os parâmetros pH e alcalinidade monitorados, e os resultados estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6- Resultados do monitoramento do pH e Alcalinidade total

MONITORAMENTO	Parâmetro	pH	Alcalinidade Total ($mgCaCO_3/L$)	N
FASE 1	EB	7,5	208	9
	R1	7,6	260	9
	R2	7,5	272	9
	RNO_{3-1}	7,8	259	9
FASE 2	EB	7,6	281	10
	R3	7,7	293	10
	RNO_{3-2}	7,8	302	10
FASE 3	EB	7,4	400	10
	R4	7,7	402	10
	RC_2	7,6	414	10

No afluente e efluente dos reatores durante todo o período experimental, os valores de pH foram monitorados, e todos os resultados mostram que em ambos os casos, os valores de pH variaram de 7 a 8, valores nos quais a forma dissociada (HS^-) predomina (CHERNICHARO, 2007). Estes valores estão dentro da faixa desejada, pois valores abaixo de 6,5 e acima de 8,5 foram inibitórios às arqueas metanogênicas (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

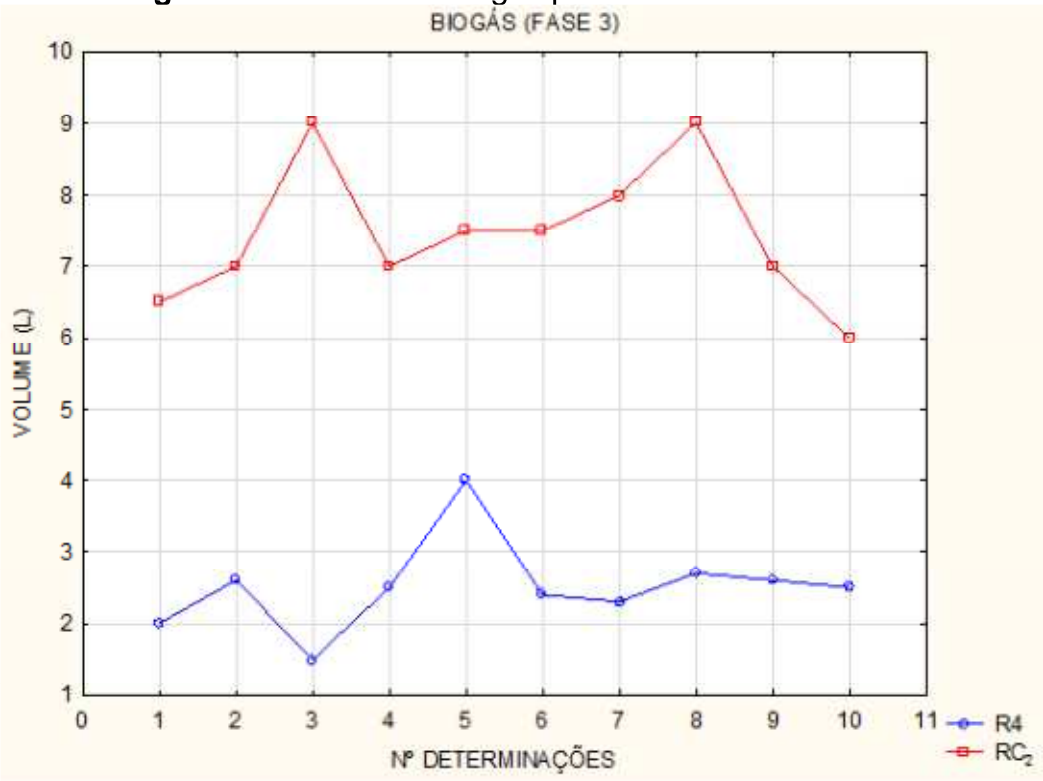
A alcalinidade afluente sofreu variação durante as fases da pesquisa, assim como os outros parâmetros, o racionamento pode ser uma causa provável, como explicado anteriormente. Em todas as fases da pesquisa, a alcalinidade efluente superou a afluente, em condições anaeróbias as BRS reduzem compostos orgânicos simples como sulfato e geram alcalinidade (JONG E PARRY, 2003).

4.8 Biogás

4.8.1 Quantificação

O monitoramento da quantidade e qualidade do biogás produzido nos reatores anaeróbios é muito importante para o entendimento dos processos envolvidos durante o tratamento, assim como as rotas da matéria orgânica e do enxofre. A quantificação do biogás e qualificação do biogás dos reatores foram monitorados apenas na terceira fase. A Figura 38 apresenta os resultados da quantificação do biogás.

Figura 38- Volume de biogás produzido na terceira fase



O volume de biogás produzido pelo reator R4 teve média de 2,51 ± 0,63 $L.d^{-1}$, enquanto que o reator RC_2 teve uma média de 7,45 ± 0,98 $L.d^{-1}$, aproximadamente três vezes superior. Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) as médias de volume de biogás encontradas foram de 2,12 NL. d^{-1} e 6,31 NL. d^{-1} paras os reatores R4 e RC_2, respectivamente.

A carga de material orgânico afluente ao reator RC_2 foi duas vezes superior à carga afluente ao reator R4. Então uma maior produção de biogás era esperada no

reator controle, porém, não se imaginava que fosse três vezes superior, pois deveria ser proporcional a vazão mássica de material carbonáceo afluente. Então para uma melhor comparação levou-se em consideração a vazão de esgoto afluente aos reatores e a produção de biogás para os cálculos das proporções de biogás medido por litro de esgoto tratado em cada reator.

Para os reatores R4 e RC_2 encontraram-se médias de 50,2 e 74,5 mL/L, respectivamente. Assim podemos concluir que o reator R4 teve uma menor quantidade de biogás medida, consequentemente, uma menor quantidade de biogás por litro de esgoto tratado, quando comparado a RC_2. Lobato (2011) acompanhou a operação de reatores UASB em escala real, em situação operacional típica encontrou uma média de 85,6 e mínimo de 46,4 mL de biogás por litro de esgoto tratado.

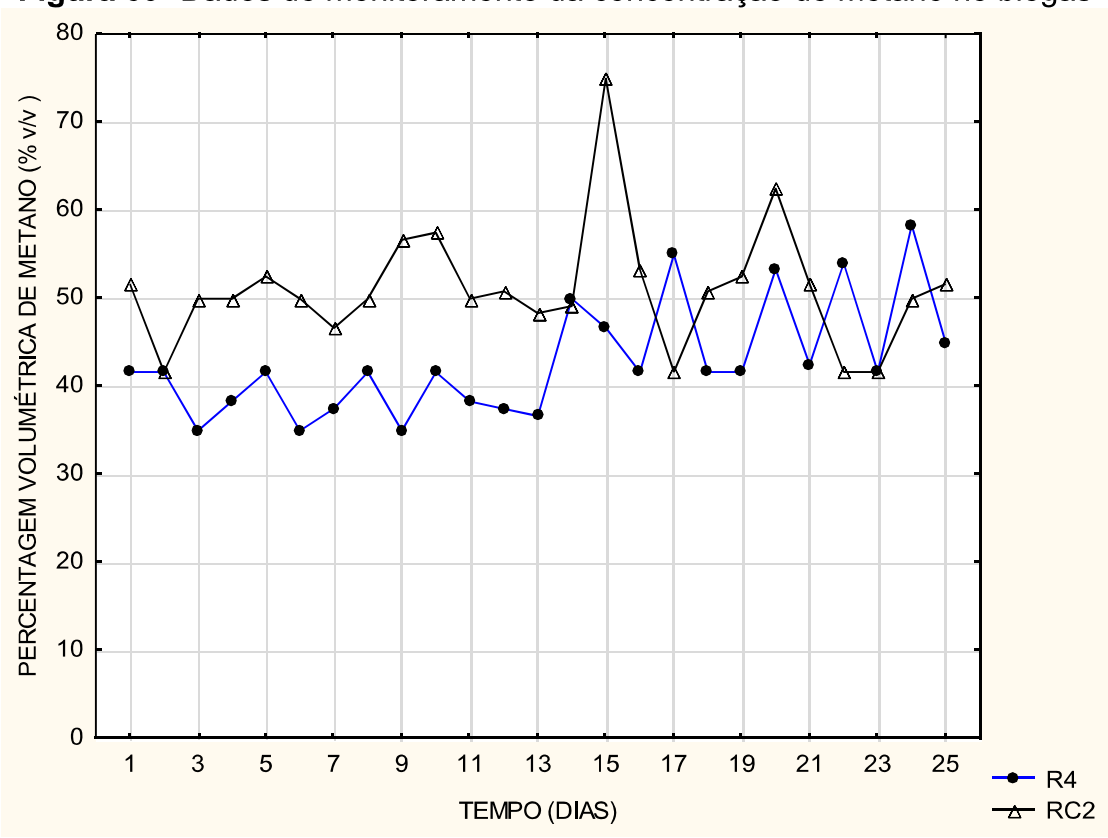
Em pesquisas mais recentes Souza *et al,* (2012), operaram três reatores UASB, com TDH de 5, 7 e 12h, onde eles apresentaram 69, 88 e 75 mL de biogás por litro de esgoto tratado, respectivamente. Krayzelova *et al.,* (2014), obtiveram uma produção de biogás de 8,5 ± 2,0 e 9,6 ± 1,6 $L.d^{-1}$ anaeróbio e microaeróbio, respectivamente. E ainda afirmam que a maior produção de biogás no reator microaeróbio (8% de aumento) foi causada pelo nitrogênio dosado com ar (0,8 $L.d^{-1}$), inerte a qualquer processo, portanto, escapa junto ao biogás.

Analisando os resultados, o reator R4 deveria apresentar uma produção de biogás maior, porém o seu decantador e o braço (como citado na metodologia) tinham extremidades expostas a atmosfera, em alguns momentos esporádicos foram possíveis identificar visualmente o desprendimento de bolhas de biogás através do braço do reator R4. Então acredita-se que uma parcela do biogás tenha escapado. Este mesmo acontecimento indesejável pode ter se repetido no reator de controle.

4.8.2 Metano

A proporção de metano no biogás tem seus resultados expostos na Figura 39.

Figura 39- Dados de monitoramento da concentração de metano no biogás



A concentração média de metano no reator microaeróbio (R4) foi de 43% v/v, com valor mínimo de 35% e máximo de 58%, entre os 25 dados obtidos no monitoramento. O reator anaeróbio (RC_2) teve uma média de 51% v/v, entre os 17 dados, com valor mínimo de 42% e máximo de 75%. Liu *et al.,* (2015) afirmam que a produção de metano no tratamento de esgotos é altamente dinâmica, com mudanças rápidas causadas pelas operações da estação de tratamento. Diferentes taxas de produção também foram observadas no verão e no inverno indicando uma variação sazonal. Quando comparado ao reator R4, o reator RC_2 recebe carga de material orgânico duas vezes superior, essa pode ser uma explicação alternativa para o biogás deste possuir uma concentração de metano mais elevada (12%). Essa diferença também pode ser explicada pela diluição provocada devido a entrada de nitrogênio gasoso, podendo reduzir a concentração de CH_4, a eficiência energética do biogás e consequentemente o poder calorífico do biogás (DIAZ *et al.,* 2010).

Van Haandel e Letinga (1994) comentaram que reatores UASB convencionais tratando esgoto sanitário, produzem um biogás constituído por uma maior proporção de metano (70-80% v/v), gás carbônico, e em menor concentração, outros gases,

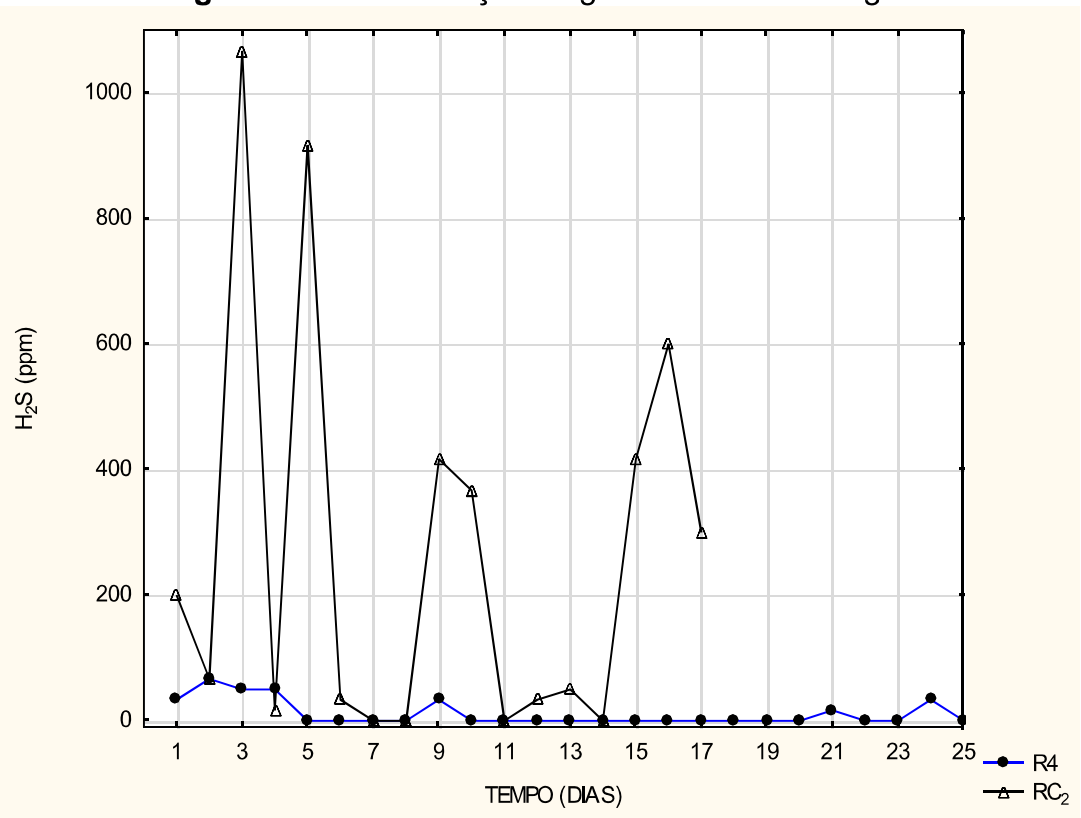
como nitrogênio, hidrogênio e gás sulfídrico. Lobato, (2011) afirma que as concentrações de metano no biogás de reatores UASB convencionais pode variar de 60 a 85%.

Díaz *et al.,* (2011) operando reatores microaeróbios tratando lodos, com adição de 0,25 NL de oxigênio por litro, a uma temperatura de 35ºC, em seu estudo encontrou pequenas variações na concentração de metano, o biogás produzido teve uma concentração média de aproximadamente 60%. Ele ainda afirmou que nas condições do estudo, a oferta limitada de oxigênio não reduziu o conteúdo energético do biogás. Oliveira (2013) operando um reator microaeróbio nas condições citadas anteriormente, observou uma concentração média de metano de 52,4%. Posteriormente, Krayzelova *et al.,* (2014) encontrou concentração de metano no biogás de 75% e 77% (após subtração de nitrogênio) nos reatores microaróbios e anaeróbio, respectivamente.

4.8.3 Gás sulfídrico (H_2S)

O biogás contém vários poluentes, sendo o sulfeto de hidrogênio o principal, é um composto tóxico, é altamente solúvel e provoca corrosão reduzindo a vida útil dos equipamentos, e ainda cria problemas de odores em torno das instalações onde é produzido. Então é de grande interesse o monitoramento da concentração de sulfeto presente no biogás dos reatores. No monitoramento deste composto utiliza-se o parâmetro H_2S medido em ppm ou ppmv. Nesta pesquisa foram realizadas 25 medições, uma por dia, com resultados obtidos em H_2S (ppm). Os resultados obtidos estão expostos na Figura 40.

Figura 40- Concentração de gás sulfídrico no biogás



Van Haandel e Lettinga (1994) afirmam que a concentração de H2S no biogás de reatores UASB varia de 1000 a 4000 ppm, ou seja, de 0,1 a 0,4% do biogás. Agrawal *et al.,* (1997) reportam concentrações de H_2S no biogás de reatores UASB entre 0,11 e 0,39%. Por fim, Lobato, (2011) afirma que a concentração de H_2S no biogás de reatores UASB em escala real varia de 1000 a 2000 ppm, ou seja, de 0,1 a 0,2 %.

Durante a pesquisa em escala de bancada, o biogás do reator microaeróbio R4 manifestou uma concentração média de gás sulfídrico de 8,8 ppm (0,0009%), enquanto que o reator controle RC_2 teve média de 264 ppm (0,026%). Quando comparados, podemos concluir que a microaeração no meio líquido foi responsável por uma remoção de sulfeto no líquido e no biogás, chegando a eficiência de remoção superiores a 97%, assim, as concentrações de H_2S no biogás do reator R4 mantiveram-se próximas a zero, como pode-se observar no gráfico apresentado na Figura 40.

Utilizando um método químico, antes da lavagem caustica, Oliveira (2013) encontrou uma média de gás sulfídrico no biogás de 0,21%, após este tratamento

químico, a eficiência de remoção chegou a 100%. Ele ainda operou um reator microaeróbio, o qual antes de entrar na fase microaeróbia, com uma concentração de 0,28% de gás sulfídrico no biogás. Após a microaeração essa concentração passou para 0,02%, caracterizando uma remoção de 93%.

Em seus estudos, Krayzelova *et al.,* (2014) observou uma remoção de 73% de H_2S no biogás, utilizando a técnica de microaeração, após 10 dias do início da injeção de ar, a concentração se aproximou de zero por quase um mês. Diaz *et al*., (2010) avaliaram o desempenho do O_2 puro, ar e nitrato como reagentes oxidantes para remoção microaeróbia de H_2S presente no biogás produzido durante a digestão anaeróbia de lodo. Foram injetados no headspace do biorreator, enquanto o nitrato foi adicionado à recirculação do lodo. O estudo mostrou que em todos os casos, a eficiência de remoção de sulfeto do biogás se manteve acima dos 97% e assim como nos casos anteriores a concentração de sulfeto no biogás se aproxima de zero.

4.9 Balanço de massa dos compostos de enxofre monitorados

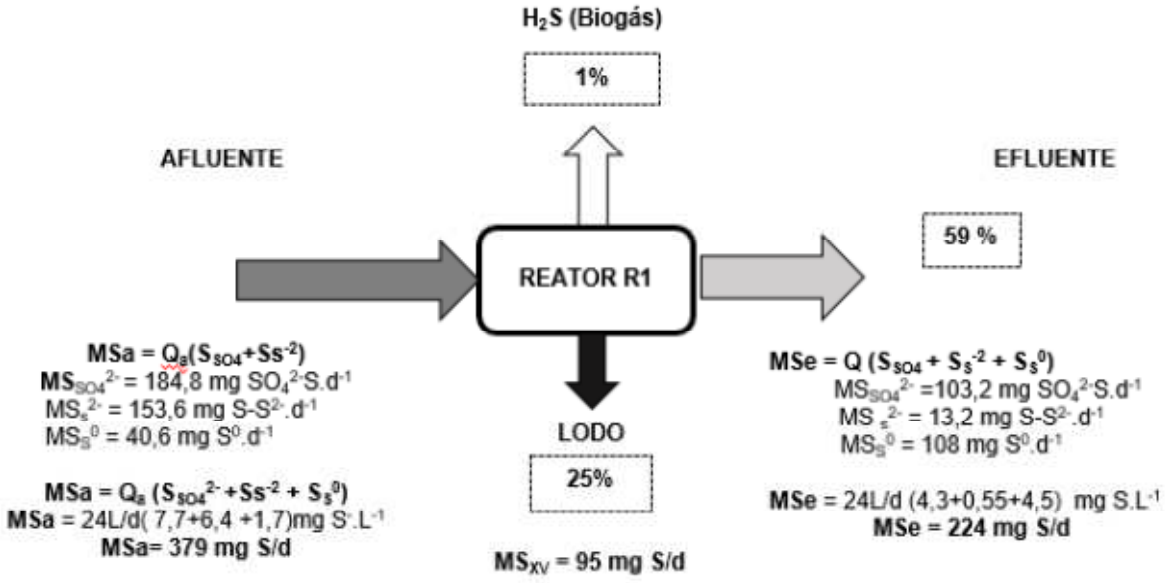
A principal forma de enxofre afluente aos reatores de tratamento de esgoto, é o sulfato. Em condições anaeróbias, a redução dissimilativa do sulfato é a principal forma de conversão das espécies de enxofre, o oxigênio combinado é o aceptor final de elétrons dessa reação metabólica, a qual, tem como principal produto, o sulfeto de hidrogênio. Na presença de metais, parte dos sulfetos precipitam-se para o lodo. O enxofre é essencial a vida, então os microrganismos presentes nos sistemas de tratamento de esgoto, assimilam enxofre (MADIGAN *et al.,* 2010; SOUZA, 2010). Devido a atividade microbiológica, a agitação e a saturação, parte do enxofre desprende do líquido em forma de bolhas de gás sulfídrico, dirigem-se ao separador trifásico do reator, integrando-se ao biogás. (SOUZA, 2010).

Na elaboração dos balanços de massa foram considerados o enxofre nas formas de sulfato, sulfeto e enxofre elementar afluentes e efluentes aos reatores, assim como, o enxofre presente no lodo de inóculo e descarte do reator e enxofre assimilado pelas bactérias presentes no lodo.

Na primeira e segunda etapas da pesquisa a quantificação e qualificação do biogás não foram realizadas, então nos balanços das referidas fases, considerou-se

que a quantidade de enxofre destinada ao biogás são valores equivalentes aos encontrados por Souza (2010), cerca de 1% do enxofre total afluente. Então na Figura 41 apresenta-se um balanço de massa para o reator R1.

Figura 41 – Balanço de massa para as formas de enxofre monitoradas no reator R1



Para o reator R2 os principais resultados obtidos durante o monitoramento estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Dados de monitoramento do reator R2

REATOR MICROAERADO COM MEMBRANA SUBMERSA (R2)					
PARAMÊTRO	**UNIDADE**	**AFLUENTE**	**EFLUENTE**	**LODO**	**BIOGÁS**
Sulfato	$mgS.d^{-1}$	138,6	59,4	-	-
Sulfeto	$mgS.d^{-1}$	115,38	17,1	-	2,84*
Enxofre E.	$mgS.d^{-1}$	30,6	82,8	-	-
S total	$mgS.d^{-1}$	284,58	159,3	73	2,84*
	%	-	56%	26%	1%
DQO	$mgO_2.L^{-1}$	715	329	-	-
Q (Vazão)	$L.d^{-1}$	18	18	-	-
pH	-	7,46	7,48	-	-
Alc. Total	$mgCaCO_3.L^{-1}$	208,4	271,8	-	-
AGV	$mg.L^{-1}$	44,64	29,71	-	-
Temperatura	º C	25,85	26	-	-
OD	$mgO_2.L^{-1}$	0,11		-	-

*Enxofre presente no biogás considerando a porcentagem encontrada por Souza (2010).

Apesar das diferenças operacionais, identificou-se nos reatores R1 e R2 comportamento similares em relação ao balanço de enxofre, onde as eficiências na remoção de sulfetos e obtenção de enxofre elementar foram muito próximas.

Quando se objetiva a oxidação biológica de sulfeto e obtenção de enxofre elementar, após análise dos dados apresentados na Figura 41 e na Tabela 7, podemos afirmar que a utilização das tecnologias microaeróbias utilizadas nos reatores R1 e R2 são alternativas viáveis no tratamento de esgotos sanitários com eficiência, baixo custo e baixa emanação de odores. Além disso, elas possibilitam obtenção de enxofre elementar no efluente e no lodo, que pode ser recuperado e ser reutilizados na agricultura ou em processos industriais.

O monitoramento do reator R3 tem seus principais resultados apresentados na Tabela 8. Observando os dados, vemos que a eficiência de remoção de matéria orgânica é pouco inferior ao reator RNO_{3-2}, porém ambos os reatores tiveram eficiências de remoção de DQO dentro da faixa de eficiência geralmente encontrada nos reatores UASB tratando esgoto doméstico.

Tabela 8- Dados de monitoramento do reator microaerado em fluxo contínuo (R3)

REATOR MICROAERADO EM FLUXO CONTÍNUO (R3)					
PARAMÊTRO	UNIDADE	AFLUENTE	EFLUENTE	LODO	BIOGÁS
Sulfato	$mgS.d^{-1}$	424,0	438,5	-	-
Sulfeto	$mgS.d^{-1}$	484,0	29,5	-	5,26*
Enxofre E.	$mgS.d^{-1}$	189,0	135,5	-	-
S total	$mgS.d^{-1}$	526,6	289,7	94,9	5,26*
	%	-	55%	18%	1%
DQO	$mgO_2.L^{-1}$	718,0	241,0	-	-
Q (Vazão)	$L.\ d^{-1}$	50,0	50,0	-	
pH	-	7,6	7,7	-	-
Alc. Total	$mgCaCO_3.L^{-1}$	281,0	293,0	-	-
AGV	$mg.L^{-1}$	27,3	11,1	-	-
Temperatura	º C	25,9	26,0	-	-
Q ar	$L\ ar.d^{-1}$	14,4	-	-	-

*Enxofre presente no biogás considerando a porcentagem (1%) encontrada por Souza (2010).

Na Tabela 9 estão os resultados do monitoramento do reator R4. Nesta fase o reator microaeróbio teve seu biogás quantificado e qualificado. Então no balanço de enxofre utilizou-se todos os dados encontrados durante esta pesquisa, incluindo os dados de biogás. Encontrou-se 1,72% do enxofre total afluente contido no biogás do reator R4, valor próximo ao observado por Souza (2010) durante sua pesquisa. Este valor foi utilizado como referência nos balanços da primeira e segunda fase desta pesquisa.

Tabela 9- Resultados dos parâmetros monitorados no reator R4

REATOR MICROAERADO COM MEDIÇÃO DE BIOGÁS (R4)					
PARAMÊTRO	UNIDADE	AFLUENTE	EFLUENTE	LODO	BIOGÁS
Sulfato	$mgS.d^{-1}$	495,0	320,0	-	-
Sulfeto	$mgS.d^{-1}$	575,0	90,0	-	22
Enxofre E.	$mgS.d^{-1}$	205,0	205,0	-	-
S total	$mgS.d^{-1}$	1275,0	615,0	235,9	22
	%	-	48%	19%	1,7%
DQO	$mgO_2.L^{-1}$	772,0	225,0	-	-
Q (Vazão)	$L .d^{-1}$	50,0	50,0	-	2,5
pH	-	7,4	7,7	-	-
Alc.Total	$mgCaCO_3.L^{-1}$	400,2	402,2	-	-
AGV	$mg.L^{-1}$	105,9	39,2	-	-
Temperatura	º C	25,9	26,0	-	-
Q ar	$L\ ar.d^{-1}$	10,3		-	-
OD	$mgO_2.L^{-1}$	0,1		-	-
Gás metano	%	-	-	-	43%
H2S	ppm	-	-	-	8,8

Quando se considera as frações de enxofre presentes no lodo, biogás e efluente, os balanços de massa de enxofre tiveram comportamento similares em todas as fases da pesquisa. A Tabela 10 expõe um resumo dos principais resultados obtidos durante o monitoramento dos reatores.

Tabela 10- Resumo dos resultados obtidos em cada fase

PERÍODO	Parâmetro	pH	Alc. Total	DQO	N	Sulfato	Sulfeto	Enxofre E.	S- Total	N
	Unidade	-	($mgCaCO_3/L$)	$mgO_2.L^{-1}$	-	mgS/L	mgS/L	mgS/L	mgS/L	-
FASE 1	EB	7,5	208	715*	14	7,70	6,41	1,70	15,81	20
	R1	7,6	260	327*	14	4,30	0,55	4,50	9,35	20
	R2	7,5	272	329*	9	3,30	0,95	4,60	8,85	15
	RNO_{3-1}	7,8	259	426*	9	7,80	0,23	3,40	11,43	15
FASE 2	EB	7,6	281	718	10	8,48	9,68	3,78	21,94	11
	R3	7,7	293	241	10	8,77	0,59	2,88	12,24	11
	RNO_{3-2}	7,8	302	206	10	11,22	0,20	1,95	13,37	11
FASE 3	EB	7,4	400	772	10	9,86	11,51	4,06	25,44	11
	R4	7,7	402	225	10	6,42	1,79	4,06	12,27	11
	RC_2	7,6	414	297	10	7,17	4,95	3,33	15,44	11

N- Número de determinações referente aos resultados que se encontram a esquerda do N.

*Esses resultados tiveram um número de determinações igual a 8.

Analisando os balanços de enxofre dos reatores operados nas condições experimentais desta pesquisa, vemos claramente que os parâmetros mais destacados nos balanços são: sulfato, sulfeto e enxofre elementar efluentes. O biogás e o lodo tiveram uma participação menor, com destaque para o enxofre destinado ao biogás, que em todos os reatores, foi a proporção de menor valor na construção dos balanços. Entende-se que o sulfeto contido no biogás seria o fator de menor contribuição na distribuição das cargas de enxofre afluentes aos reatores, fato também constatado por Souza (2010) operando reatores UASB com TDH de 5 e 7h.

Observando o balanço de massa vemos que 25, 26, 18 e 19% do enxofre afluente precipitado e assimilado no lodo dos reatores R1, R2, R3 e R4, respectivamente, principalmente na forma de enxofre elementar e sulfetos metálicos. Houve uma pequena variação na concentração de enxofre destinada ao lodo, isso porque os reatores possuem características construtivas e operacionais distintas.

Estas peculiaridades dos reatores influenciaram a quantidade de enxofre assimilada pelas bactérias presentes no lodo (enxofre celular no lodo retido), identificou-se nos reatores proporções de 1%, 7%, 2% e 4% do enxofre total afluente, para os reatores citados acima, na mesma ordem. Souza (2010) encontrou valores de 4 a 5% para o reator UASB com TDH de 5h e um total de 11,6% de

enxofre no lodo, quando montou o balanço de massa ele considerou variáveis não controladas nesta pesquisa, como o sulfeto celular no lodo efluente, e o sulfeto precipitado no lodo efluente.

O enxofre presente no biogás dos reatores correspondeu a 1%, 1%, 1% e 1,7% dos balanços de massa para os compostos de enxofre. Os três primeiros valores foram obtidos durante a primeira e segunda fases da pesquisa, nas quais, por falta de equipamentos para medir a concentração de sulfeto no biogás, a vazão mássica de enxofre presente na forma de gás sulfídrico, foi estimada através de cálculos, utilizando como base, o valor em percentagem (1%) encontrado por Souza (2010), considerando que 1% de todo o enxofre afluente nas formas de sulfato, sulfeto e enxofre elementar, saiu no biogás. Na terceira fase, o quarto valor (1,7%), foi obtido através de medições de H_2S presente no biogás, valor que se aproxima dos obtidos por Souza (2010).

Durante sua pesquisa ele realizou um balanço de massa de enxofre para reatores UASB convencionais com TDH de 5h, nela ele constou que falta uma parcela de 5,3 % para fechar o balanço (SOUZA, 2010).

Analisando os resultados obtidos para o reator R4 presentes nas Tabelas 8 e 10, vemos que no balanço de massa para os compostos de enxofre, o efluente desse sistema de tratamento teve 48% do enxofre total afluente, 19% no lodo e 1,7% no biogás. Isto totaliza em 69%, para fechar o balanço de massa para os compostos de enxofre, restam 31%. Essa distância em fechar o balanço se deve principalmente a dificuldade de analisar todas as formas de enxofre, como tiossulfato, enxofre no lodo efluente, enxofre celular no lodo efluente, sulfetos metálicos e outros. Souza (2010) estudando o comportamento de um reator UASB com TDH de 7h, também encontrou dificuldades em fechar o balanço de enxofre, principalmente devido as análises de enxofre no lodo. Neste caso, faltou 15,6% para conseguir fechar o balanço de massa.

Diante dos obstáculos enfrentados na construção do balanço de massa, esse resultado obtido para R4 é satisfatório, pois explica a maioria das rotas de enxofre no reator microaeróbio. Na primeira fase, os balanços de R1 e R2 tiveram 15% e 17% de perda. Considerando que o enxofre no biogás é de 1% (Souza, 2010). Então se o biogás tivesse sido medido nesta fase, acredita-se os resultados de balanço de

massa teriam uma perda muito menor, explicando melhor as rotas do enxofre nos reatores UASB microaeróbios.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os equipamentos utilizados nas medições de OD detectaram concentrações médias de 0,25 a 0,38 mg $O_2.L^{-1}$ em reatores UASB convencionais, isso indica que reatores em forma de Y possuem partes expostas a atmosfera, as quais, podem estarem sujeitas a zonas de microaeração.

O uso da microaeração proporcionou concentrações de oxigênio dissolvido de 0,04 a 0,76 mg $O_2.L^{-1}$, com vazões de ar variando de 10 a 30 $L.d^{-1}$. As melhores eficiências na oxidação de sulfetos à enxofre elementar foram encontradas na presença de 0,76 mg $O_2.L^{-1}$, foi adicionado 1,25 L ar por litro de esgoto tratado e encontrada a relação molar de aproximadamente 24 $mmolO_2/mmolS$.

A tecnologia de microaeração teve eficiências de remoção de sulfetos variando de 84% a 94%, os resultados mais expressivos na obtenção de enxofre elementar tiveram eficiências próximas a 28% do enxofre total afluente, onde a razão molar variou de 2,3 a 24,5 $mmolO_2/mmol\ S$.

Quando comparado aos reatores microaeróbios, a técnica a desnitrificação autotrófica demonstrou-se mais eficiente na remoção de sulfetos, com eficiências superiores a 98% em todas as fases da pesquisa.

A microaeração no meio líquido proporcionou uma redução da quantidade de gás sulfídrico presente no biogás, nesta pesquisa encontrou-se uma média de 8,8 ppm de H_2S no biogás do reator microaeróbio, equivale a 0,0009 % v/v, enquanto que no biogás do reator controle (anaeróbio) a concentração de gás sulfídrico teve média de 264 ppm, com valor máximo de 1100 ppm.

A microaeração e a adição de nitrato nos reatores UASB mostraram-se métodos eficientes na remoção do sulfeto total dissolvido no líquido, e gás sulfídrico presente no biogás, consequentemente eficientes na minimização dos maus odores emanados no tratamento de esgotos sanitários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, L. K.; HARADA, H.; OKUI, H. **Treatment of Dilute Wastewater in a UASB Reactor at a Moderate Temperature: Performance Aspects.** Journal of Fermentation and Bioengineering, v.83, n.2, p.179-184, 1997.

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

AKUNNA, J.C.; BIZEAU, C.; MOLETTA. R., 1993. **Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol**. Water Res., v. 27, p. 1303–1312.

AUGUET, O.; PIJUAN, M.; BORREGO, C. M.; GUTIERREZ, O., 2016. **Control of sulfide and methane production in anaerobic sewer systems by means of Downstream Nitrite Dosage.** Science of The Total Environment. v. 550, p. 1116–1125.

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

BUISMAN, C.J.N.; GERAATS, B.G.; IJSPEERT, P.; LETTINGA, G., 1990. **Optimization of sulphur production in a biotechnological sulphide-removing reactor**. Biotechnol. Bioeng. v. 35, p. 50.

BUCHAUER, K. **A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to wastewater and sludge treatment processes**. Water SA, v. 24, n. 1, p. 49-56, 1998.

CADENA, F.; PETERS, R.W., 1988. **Evaluation of chemical oxidizer for hydrogen sulfide control**. J Water Pollut Control Fed, v. 60, p. 1259–1263.

CAI, J.; ZHENG, P.; MAHMOOD, Q. 2008. Effect of sulfide to nitrate ratios on the simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal. n 13, v. 99, p.5520-5527. <doi: Http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.053>.

CAMILOTI, P.R.; MOCKAITIS, G.; RODRIGUES, J. A. D.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.;

CALLADO, N.H.; FORESTI, E., 1992. **Response of an Up–flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to increasing sulfate concentrations.** in Proceedings of the 47th Industrial Waste Conference Purdue University, Lewis Publishing, West Lafayette, USA, p 437 – 444.

CAMPOS, J. R.; PAGLIUSO, J. D. **Tratamento de Gases Gerados em Reatores Anaeróbios. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo.** J. R.C. (coordenador). Rio de Janeiro, ABES: 464 p. 1999.

CARRERA, J.; JUBANY, I.; CARVALLO, L.; CHAMY, R.; LAFUENTE, J., 2004. **Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilised biomass systems.** Process Biochem. v. 39, p. 1159–1165.

CHERNICHARO, C. A. L., 2007. **Reatores Anaeróbios: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** 2ª ed, Vol. 5. Belo Horizonte - MG: SEGRAC.

CHOI, E.; RIM, J.M., 1991. **Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment**. Water Sci Technol v. 23, p. 1259-1264.

DÍAZ, I.; LOPES, A.C; PÉREZ, S.I.; FDZ-POLANCO, M., 2010. **Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion**. Bioresource Technology, v. 101, p. 7724-7730.

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

FORESTI, E.; ZAIAT, M., 2014. **Innovative anaerobic bioreactor with fixed-structured bed (ABFSB) for simultaneous sulfate reduction and organic matter removal.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology. V. 89, p. 1044-150.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M., 2006**. Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated**

applications, new trends, perspectives, and challenges. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. v. 5, p. 3–19.

GARCIA *et al.,* 2015. **Biological sulphide removal from anaerobically treated domestic sewage: Reactor performance and microbial community dynamics.** Environmental Technology <doi: http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2015.1024174>.

HUANG, C.; LIU, Q.; CHEN, C.; CHEN, F.; ZHAO, Y. K.; GAO, L.F.; LIU, Z.W.; ZHOU, J.; LI, Z.L. ; WANG, A., 2016. **Elemental sulfur recovery and spatial distribution of functional bacteria and expressed genes under different carbon/nitrate/sulfide loadings in up-flow anaerobic sludge blanket reactors.** Journal of Hazardous Materials. Disponível online em:<doi: 10.1016 / j.jhazmat.2016.03.024>. Acesso em: 11mar2016.

JANSSEN, A.J.H.; SLEYSTER, R.; VAN DER, K.A.A.; JOCHEMSEN, A.C; BONT-SEMA J.; LETTINGA, G., 1995. **Biological sulphide oxidation ina fed-batch reactor.** Biotechnol Bioeng., v 47, p. 327–333.

JANSSEN, A.; GROTENHUIS, J.T.C.; LETTINGA, G.; RULKENS, W., 1994 **Possibilities for using biologically-produced sulphur for cultivation of thiobacilli with respect to bioleaching processes.** R. Tichý, Biores. Technol., v. 48, p. 221.

JANSSEN, A.; LETTINGA, G.; KEISER, A., 1999. **Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur: Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles.** Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 15, p. 389-397.

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

JORGENSEN, B.B.; KUEN, J. G.; COHEN, Y., 1979. **Microbial Transformations of sulfur Compounds in a Stratified Lake (Solar Lake, Sinai).** Lymnology and Oceanografym. v. 24, n 5, p. 799-822.

KHAN, A. A.; GAUR, R. Z.; TYAGI, V. K.; KHURSHEED, A.; LEWB, B.; MEHROTRA, I., 2011. **Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: a review. Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 12, p. 1232–51. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.017> Acesso em: 25mai2015.

KRAYZELOVA, L.; BARTACEK,J.; KOLESAROVA, N.; JENICEK, P. 2014. **Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor.** V. 172, p. 297-302. <doi: Http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.056>.

KOSCHORRECK, M., 2008. **Microbial sulphate reductionat a lowpH.** Department of Lake Research, Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ, Brückstr, Magdeburg, Germany.

LENS, P.N.L., 2009. **Sulfur Cycle.** Encyclopedia of Microbiology 3ª ed., p. 361-369.

LIMA, J.F. SOUSA, J.T. LIMA, D.A. HENRIQUE, I.N. SANTOS, E.V.M. **Control and removal of sulfides in anaerobic reactors treating sewage.** DAE, 2015.

LIU,Y.; SHARM, R.K.; FLUGGEN,M.; O'HALLORAN,K.; MURTHY,S.; YUAN,Z., 2015. **Online dissolved methane and total dissolvedsulfide measurement in sewers.** Water research. v. 68, p. 69-118.

LOBATO, L. C. D. S. **Aproveitamento Energético De Biogás Gerado Em Reatores Uasb Tratando Esgoto Doméstic**o, 2011. 186 f. Tese (Doutorado em Saneamento) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

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

METCALF & EDDY INC., 2003. **Wastewater engineering**: treatment, disposal and reuse. 4. ed. New York: McGraw-Hill Books, 1815p.

MORA, M.; LÓPEZ, L. R.; LAFUENTE, J; E OUTROS., 2016. **Respirometric characterization of aerobic sulfide, thiosulfate and elemental sulfur oxidation by S-oxidizing biomass.** Water research. v.. 89, p. 282-292.

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

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

PASSIG, F. H.; CAMPOS, J. R., 2005. **Reator anaeróbio híbrido para o tratamento de esgotos sanitários.** In: *XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*. **Anais eletrônicos**. Campo Grande: ABES, 2005.

PERCHERON, G.; MICHAUD, S.; BERNET, N.; MOLETTA, R., 1998. **Nitrate and nitrite reduction of a sulphide-rich environment.** J. Chem. Technol. Biotechnol., v. 73, p. 213–220.

PRASAD, G.D.; HENRY, S.; HAIK., 1988. **Role of sulfate reducing bacteria in anaerobic treatment of landfill leachate.** Proceedings of the 10th CSCE Annual Canadian Hydrotechnical Conference Vancouver.

REYES-AVILA J.S.; RAZO-FLORES, E.; GOMEZ, J., 2004. **Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification.** Water Res., v. 38, p. 3313–3321.

RUIZ, G.; JEISON, D.; CHAMY, R., 2006. **Development of denitrifying and methanogenic activities in USB reactors for the treatment of wastewater: Effect of COD/N ratio.** Process Biochemistry. v. 41, p. 1338–1342.

SOUZA, C. L., 2010. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB.** Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de engenharia.

SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L.; MELO, G. C. B., 2012. **Methane and hydrogen sulfide emissions in UASB reactors treating domestic wastewater.** Water Science & Technology. v. 65.7, p 1229-1237.

SOUSA, M. S., 2012. **Otimização operacional do descarte de lodo excedente em reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) tratando esgoto doméstico.** Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal do Ceará – Fortaleza, 2012.

SOUSA, J.T.; LIMA. J.F.; SILVA, V.C.; LEITE, V.D.; LOPES,W.S.,2016. **Recovery ofelemental sulphur from anaerobic effluents through the biological oxidation of sulphides**. Environmental Technology. V 38:5, p 529-537, <doi:10.1080/09593330.2016.1201148>.

SUBLETTE K.L.; SYLVESTER. N.D., 1987. **Oxidation of hydrogen sulfide by continuous cultures of Thiobacillus denitrificans.** Biotechnol. Bioeng., v. 29, p. 753–758.

TAN, B.W.; JIANG, Z.; CHEN, C.; YUAN,Y.; GAO, L. F.; WANG, H.F.; CHENG, Y.; LI, W. L.; WANG, A, 2015. **Thiopseudomonas denitrificans gen. nov., sp. nov., isolated from anaerobic activated sludge.** International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, v .65, p. 225–229. Disponível em: <doi: 10,1099 / ijs.0.064634-0>.

VALLERO, M.V.G.; SIPMA J.; ANNACHHATRE, A;LENS, P.N.L; HULSHOFFPOL, L.W., 2003. **Biotechnological treatment of sulfur-containing wastewaters.** In: FingermanM&NagabhushanamR (Eds) Recent Advances in Marine Biotechnology. BioremediationScience. Publishers, Enfield, NH, USA, v. 8, p. 233–268.

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

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

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

VAN HAANDEL, A. C. & Catunda, S.Y.C., 2013. **Respirometria aplicada ao sistema de lodo ativado: teoria e aplicações.** 1 ed. Campina Grande: epgraf.

VISSER, A.; BEEKSMA, I.; VAN DER ZEE,F.; STAMS, A.J.M.; LETTINGA,G., 1993 **Anaerobic degradation of volatile fatty acids at different sulfate concentrations.** Appl Microbiol Biotechnol, v. 40, p. 549–556.

VISSER, A.; HULSHOFF-POL, L. W.; LETTINGA, G., 1996. **Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria.** Water Science and Technology, v. 33, n. 3, p. 99-110. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/0273-1223(96)00324-1>. Acesso em: 01jun2015.

WANG, A. J.; DU, D.Z.; REN, N.Q,; VAN GROENESTIJN, J.W., 2005. **An innovative process of simultaneous desulfurization and denitrification by Thiobacillus denitrificans.** J. Environ. Sci. Health A, v. 40, p. 1939–1949.

XIE, L.; CHEN, J.R.; WANG, R.; ZHOU. Q., 2012. **Effect of carbon source and COD/NO3−–N ratio on anaerobic simultaneous denitrification and methanogenesis for high-strength wastewater treatment.** J. Biosci. Bioeng. v. 113, p. 759–764.

YIN, Z.; XIE, L; ZHOU, Q., 2015. **Effects of sulfide on the integration of denitrification with anaerobic digestion.** Journal of Bioscience and Bioengineering. v.120, p. 426–431.

ZITOMER, D, H.; SHROUT, J, D**. High sulfate oxygen demand wastewater aerated methanogenic fluidized beds.** Water Environmental Research, v. 72, n.1, p. 90-97, 2000.

APÊNDICE A- Métodos Volumétricos para medir vazão de ar

MÉTODO A

MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- Béquer de 2000 mL (Dimensões e volume similares ao compartimento de onde é realizada a microaeração no reator R3)
- Peso;
- Balão de 100 mL;
- Boyu Compressor de Ar ACQ-001 (aerador utilizado);
- Tubo de 6 mm com 2 m de comprimento;
- Cronômetro;
- Fita adesiva;

SEQUÊNCIA E EXECUÇÃO DO MÉTODO

Preparação e execução do método

1. Adicionar 2000 mL de água ao béquer;
2. Regular o compressor para as condições idênticas a utilizada na microaeração no reator;
3. Prender o peso no balão de 100 mL e encher com água.
4. Inserir e prender o tubo de 6 mm (que está ligado ao compressor) no interior do balão e posicioná-lo no interior do béquer com abertura direcionada para o fundo;
5. Zerar o cronômetro e acionar o compressor;
6. Acompanhar e anotar o tempo (X) gasto para que toda a água do interior do balão seja substituída por ar;
7. Para repetir o teste, basta reiniciar do ponto 3.

Obs: Para que este teste tenha validade, todas as condições de microaeração, devem serem o mais próximo possível das condições que a microaeração acontece no reator microaerado.

Cálculos:

$$Q_{ar} = \frac{V}{t}$$

Onde:

V → Volume (100mL)

t→ tempo

MÉTODO B

MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- Béquer de 2000 mL (Dimensões e volume similares ao compartimento de onde é realizada a microaeração no reator R3);
- Peso;
- Seringa de 25 mL;
- Boyu Compressor de Ar ACQ-001;
- Tubo (A) de 6 mm e comprimento de 2m, com pedra porosa acoplada (A mesma utilizada no reator);
- Tubo (B) de 2 mm e comprimento de 1m.
- Cronômetro;
- Fita adesiva;

SEQUÊNCIA E EXECUÇÃO DO MÉTODO

Preparação e execução do método

1. Adicionar 2000 mL de água ao béquer;
2. Regular o compressor para as condições idênticas a utilizada na microaeração no reator;
3. Inserir e prender (com fita adesiva) o tubo (A) (que está ligado ao compressor) no interior da seringa de 25 mL e preenchê-la com água, medir o volume de vazio na seringa. Este será o volume útil no teste;

4. Encaixar a tubo (B) na ponta da seringa, este tubo será utilizado para regular a pressão no interior dela possibilitando o enchimento com água quando aberto;
5. Prender o peso de metal na seringa com fita adesiva e introduzi-la no interior do béquer com abertura direcionada para o fundo, com tubo (B) aberto, ela será preenchida com água;
6. Zerar o cronômetro, obstruir o tubo (B) e acionar o compressor;
7. Acompanhar e anotar o tempo gasto para que toda a água do interior da seringa seja substituída por ar.
8. Para preencher a seringa com água e repetir o teste, basta desobstruir o tubo (B), aguardar 30 segundos e repetir a partir do ponto 6.

Obs: Para que este teste tenha validade, todas as condições de microaeração no reator microaerado devem se repetir no teste, com o máximo de similaridade possível.

Cálculos:

$$Q_{ar} = \frac{V}{t}$$

Onde:

V→ Volume útil

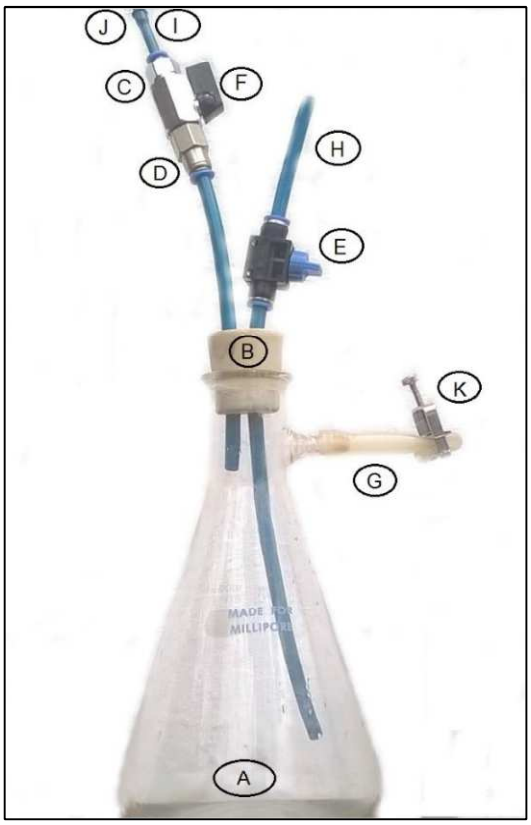
t→ Tempo

APÊNDICE B- Método para construção do KitaGás

MATERIAIS

A. Kitassato de 1000 mL ;
B. Rolha de borracha antiácida nº 11;
C. Conector pneumático Macho com saída de 6 mm;
D. Conector pneumático fêmea com saída de 8 mm;
E. Registro de plástico 08 x ¼.
F. Registro sextavado pneumático de aço;
G. Mangueira de silicone de 16 mm (15 cm);
H. Tubo pneumático de 8 mm (50 cm);
I. Tubo pneumático de 6 mm (5 cm);
J. Conector de plástico de 6 mm ou um puch in conector peneumático de encaixe de 6 mm;
K. Clip prensa;
L. Furadeira e Broca;

KitaGás



SEQUENCIA DE EXECUÇÃO:

1. Furar em (A) dois orifícios (7-8 mm) com espaçamento mínimo entre eles de 5 mm, utilizando furadeira e broca adequadas (L);
2. Partir o tubo (H) em 3 partes, com comprimentos de 30 cm, 20 cm e 10 cm.
3. Inserir 25 cm dos 30 cm no orifício da rolha de borracha (A);
4. Inserir 7 cm dos 20 cm no orifício da rolha de borracha (A);
5. Conectar a parte de 30 cm no registro (E) e posteriormente a parte de 10 cm;
6. Conectar (F) em (C) e posteriormente (D) em (F);
7. Conectar tubo peneumático de 6 mm (I) em (D);
8. Conectar a mangueira de silicone de 16 mm na saída do kitassato e obstruí-la com um clip prensa;

Obs: A mangueira de silicone deve ser substituída continuamente, dependendo da frequência de utilização do equipamento, objetivando diminuir a possibilidade de vazamentos;

APÊNDICE C- Método para qualificação do biogás

MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- GasAlertMax XT II;
- Kitagás (Diluidor de gás);
- Seringa de 60 mL;
- Bomba a vácuo;
- Cronômetro;

SEQUÊNCIA E EXECUÇÃO DO MÉTODO:

A. Lavar o KitaGás com ar durante 5 min, utilizando uma bomba a vácuo.
B. Utilizar a seringa com agulha para coletar 60 mL de biogás do reator;
C. Inserir no Kitagás através da mangueira de silicone, perfurando-a com a agulha e injetando suavemente;
D. Aguardar 30 min para a homogeneização;
E. Ligar o Gasalert e realizar procedimento padrão de teste em local arejado, posteriormente fazer a qualificação do biogás diluído.

Cálculo da concentração de sulfeto de hidrogênio real no biogás

Para o cálculo da concentração de H_2S existente na amostra de biogás, utiliza-se a equação abaixo:

$$\%V = \left[\frac{(V_a + V_k) \times C_k}{V_a}\right]$$

Onde:

V_a → Volume da Amostra (mL)

V_K → Volume do kitagás (1000 mL)

C_K → Concentração medida da mistura (ppm)

C_{Real} → Concentração real de H_2S contido na amostra de biogás (ppm)

Cálculo da concentração de metano real no biogás

Para o cálculo da concentração volumétrica de Metano existente na amostra de biogás, utiliza-se a equação abaixo:

$$V\ (\%) = \frac{\left[\left(\frac{(V_a + V_k)}{V_a}\right) \times LEL\ (\%)\right]}{20}$$

Onde:

V_a → Volume da Amostra (mL)

V_K → Volume do kitagás (1000 mL)

LEL (%) → Limite inferior de explosividade medido com o GásAlertMax XTII

%V → Concentração de metano em porcentagem volumétrica (%)