



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

**UTILIZAÇÃO DE EFLUENTE NITRIFICADO PARA OXIDAÇÃO DE SULFETOS
ORIUNDOS DO EFLUENTE DE TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ESGOTOS
SANITÁRIOS**

LUCIANA LEÔNCIO BERTINO CABRAL

CAMPINA GRANDE – PB

2018

LUCIANA LEÔNCIO BERTINO CABRAL

**UTILIZAÇÃO DE EFLUENTE NITRIFICADO PARA OXIDAÇÃO DE SULFETOS ORIUNDO DO
EFLUENTE DE TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ESGOTOS SANITÁRIOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA/UEPB, em cumprimento aos pré-requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de Pesquisa: Tecnologia de Tratamento de Água e Resíduos.

Professor Orientador: Prof. Dr. José Tavares de Sousa

Co-orientador: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes

CAMPINA GRANDE – PB

2018

É expressamente proibido 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 do trabalho.

C117u Cabral, Luciana Leôncio Bertino.
Utilização de efluente nitrificado para oxidação de sulfetos oriundos de efluente anaeróbio de esgotos sanitários [manuscrito] : / Luciana Leôncio Bertino Cabral. - 2018.
80 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação : Prof. Dr. José de Sousa Tavares, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Remoção de sulfetos. 2. Remoção de nitrogênio. 3. Desnitrificação autotrófica. 4. Tratamento de esgoto.

21. ed. CDD 628.3

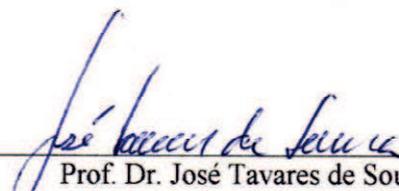
LUCIANA LEÔNCIO BERTINO CABRAL

**UTILIZAÇÃO DE EFLUENTE NITRIFICADO PARA OXIDAÇÃO DE SULFETOS
ORIUNDOS DE EFLUENTE ANAERÓBIO DE ESGOTOS SANITÁRIOS**

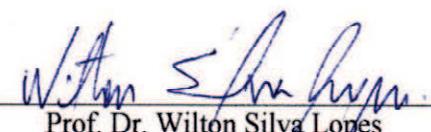
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento as exigências para obtenção do título de mestre.

Aprovado em, 27 de Fevereiro de 2018.

BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Wilton Silva Lopes
(Coorientador – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)



Prof. Dr. Israel Nunes Henrique
(Examinador Externo - Universidade Federal do Oeste do Pará - UFOPA)



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
(Examinador Interno – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma vez, ter me concedido o dom da vida, a oportunidade de ser iluminada com essa experiência tão fabulosa, por ter me favorecido com a luz do aprendizado, por essa equipe espiritual que me auxilia a todo instante. A Ti, meu muito obrigada.

Agradeço ao meu Querido marido, Francisco, por esses 16 anos de convivência, sempre me conduzindo ao progresso, sou teu fruto. Também te sou grata pela compreensão, paciência, ajuda e companheirismo no amplo período de ausência, nas dificuldades administrativas do lar, por aqueles momentos de atropelos emocionais que as intensas atividades acadêmicas causaram.

A minha linda filha, Raissa, só tenho a agradecer, pelo orgulho que tens em cada vitória que alcanço, pela independência e desenvoltura na dinâmica do cotidiano.

Aos pais que me foram escolhidos, com toda peculiaridade necessária para o desenvolvimento desse trabalho, pelo apoio, pela importância e simbologia que a academia representa para vocês, e conseqüentemente, para mim.

Aos irmãos e sobrinhos, que amo incondicionalmente, além de agradecimentos por estarem sempre ao meu lado nos momentos de conflitos, assim como, os de glória, peço-lhes desculpas pelos dias que me esperaram e eu não pude comparecer, durante o desenvolvimento desse estudo.

Agradeço também a tia Suely, por me servir de espelho, me despertando essa necessidade em adquirir novos conhecimentos, torcendo e rezando pelas minhas realizações pessoais. Devo inserir nesse contexto, Sinthya, que apesar da pouca idade, a maturidade é uma característica inerente ao seu eu, me incentivando em cada palavra proferida, me assistindo sempre que foi preciso.

Ao meu admirável orientador, professor José Tavares de Sousa, o senhor foi surpreendente, na receptividade quando entrei no programa, pela aceitação em orientar a pesquisa desenvolvida, pela assistência constante, por sua educação até nos momentos de cobranças, pelo equilíbrio e tolerância que lhe foi característico durante toda jornada de trabalho. Foi através da transmissão do seu conhecimento que me foi permitida a elaboração dessa pesquisa.

Ao professor Wilton, pelo acolhimento ao receber o convite para me co-orientar, pela oferta do inestimável conhecimento científico, pela colaboração em cada momento que precisei. Meu respeito e encantamento.

Ao professor Valderi, suas contribuições, sua paciência, sua disponibilidade, foram fatores fundamentais na desenvoltura desse trabalho. Apesar de não ser única, me sinto favorecida pela oportunidade em trabalhar com o senhor. Durante esse tempo, pude perceber a dimensão da responsabilidade que um professor tem, associando a razão com as questões pessoais de cada aluno.

Aos professores do PPGCTA, principalmente, a Professora Beatriz Ceballos, Professora Mônica, Professor Fernando Fernandes e Professor Rui, estendo esses agradecimentos aos professores da graduação, que também tiveram uma participação

brilhante na minha caminhada. O dom que lhes foi confiado, está sendo utilizado com genialidade, vocês conseguiram perceber o tamanho da responsabilidade na melhoria de vida daqueles que passam por suas mãos.

Aos que além da intensa relação de trabalho, me auxiliando nas atividades de laboratório, também estenderam um vínculo de amizade, contribuindo na manutenção de equilíbrio psíquico e emocional. Muito obrigada, Igor e Wanderley.

As amigas que recebi de presente, Ketyla, Nathália, Suênia e Mariah, cada uma com suas características típicas, se fazendo presente, se comportando como companheiras, me ensinando o verdadeiro sentido da coletividade. Como nada é por acaso, vocês tiveram participação especial nessa conquista.

Aos colegas de EXTRABES e de turma, em especial Silvania, Josivandro, Camila, Martina, Wilza, Virginia, por toda ajuda na parte operacional, correção de trabalho (Silvânia), disposição em colaborar e troca de conhecimentos.

Por fim, agradeço a instituição de ensino (UEPB) e pela EXTRABES, pelo espaço e equipamentos para realização dessa pesquisa e aprimoramento do conhecimento.

*“A alegria de viver, deve ser parte ativa do programa de construção pessoal da criatura
inteligente”*

(Divaldo Pereira Franco, pelo espírito de Joanna de Àngelis)

RESUMO

A presente pesquisa teve por principal objetivo, avaliar a oxidação de sulfetos utilizando efluente nitrificado como acceptor de elétrons em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário. Esse processo foi possível devido as interações entre o ciclo do carbono, nitrogênio e enxofre que permitem a utilização prática dos fundamentos já conhecidos sobre o processo de desnitrificação e oxidação de sulfetos em momentos simultâneos. Os experimentos foram realizados em um Reator Anaeróbio Híbrido – RAH – com volume útil de 60 litros e TDH de 24 horas. O RAH é constituído por um reator UASB na parte inferior e na parte intermediária um Filtro Anaeróbio, com espuma de poliuretano utilizado como meio suporte. Um tanque de equilíbrio, projetado na parte superior do RAH, lançava o efluente em um Filtro de Areia de Fluxo intermitente – FaFint, permitindo a formação do efluente nitrificado, com o propósito de realizar a recirculação desse material para a fase anaeróbia do sistema. A pesquisa foi desenvolvida em quatro fases. Na primeira fase o RAH foi alimentado com 100% de esgotos da cidade de Campina Grande – PB, teve a finalidade de comparar seus resultados com as demais fases, na qual, fora recirculado vazões, distintas em cada fase de operação, do efluente produzido no FaFint. Durante a fase 2, o RAH recebeu uma vazão de 83% de esgoto e 17% de efluente nitrificado, na fase 3 a vazão foi alterada para 64% de esgoto bruto e 33% de efluente recirculado do FaFint. Enquanto que na fase 4, a razão aplicada foi de 50% de esgoto bruto e 50% efluente nitrificado. Foram monitoradas as concentrações de sulfato, sulfeto, enxofre elementar, nitrato, nitrito, nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal, além de outros parâmetros de interesse. Os resultados obtidos mostraram que, as condições operacionais impostas no decorrer da fase 4, possibilitaram o acúmulo de 41% das formas oxidadas de enxofre na fase anaeróbia, sendo 31% na forma de sulfato e 10% na forma de enxofre elementar. A adição de uma maior quantidade de efluente nitrificado no RAH, também favoreceu o processo de desnitrificação, apresentando remoção de 38% das formas de nitrogênio durante a etapa anaeróbia e 46% na eficiência de remoção de nitrogênio no efluente final. Dessa forma, foi concluído que o uso de nitrato e nitrito, podem tratar de forma eficaz os problemas de mal odor gerado pelo tratamento de sistemas anaeróbios de águas residuárias.

Palavras-chave: Remoção de sulfetos, remoção de nitrogênio, nitrato como acceptor de elétrons, desnitrificação autotrófica.

ABSTRACT

The present study had, as main objective, to evaluate the oxidation of sulfides using nitrified effluent as an electron acceptor in anaerobic reactors treating sanitary sewage. This process was possible because the interactions between the carbon, nitrogen and sulfur cycle that allow the practical use of the fundamentals already known about the process of denitrification and oxidation of sulfides at simultaneous moments. The experiments were performed in a Hybrid Anaerobic Reactor (HAR) with a useful volume of 60 liters and TDH of 24 hours. The HAR consists of a UASB reactor in the lower part and in the middle part an Anaerobic Filter, with polyurethane foam used as a support form. An equilibrium tank, designed at the top of the HAR, sent the effluent into an Intermittent Flux of Sand's Filter - FaFint, allowing the formation of the nitrified effluent, with the purpose of recirculating this material to the anaerobic phase of the system. The research was developed in four phases. In the first phase, the HAR nourished with 100% of sewer from the Campina Grande – PB city, with the purpose of comparing its results with the other phases, in which different flows in each phase of the operation recirculated from the effluent produced in the FaFint. During phase 2, the HAR received a flow of 83% of sewer and 17% of nitrified effluent, in phase 3 the flow changed to 64% of raw sewer and 33% of the effluent recirculated from FaFint. While in phase 4, the ratio applied was 50% crude sewer and 50% nitrified effluent. Concentrations of sulfate, sulfide, elemental sulfur, nitrate, nitrite, organic nitrogen and ammoniacal nitrogen were monitored, as well as other parameters of interest. The results showed that the operational conditions imposed during phase 4 allowed the accumulation of 41% of the oxidized forms of sulfur in the anaerobic phase, 31% in the form of sulfate and 10% in the form of elemental sulfur. The addition of a higher amount of nitrified effluent in the HAR also favored the denitrification process, showing 38% of the nitrogen forms removed during the anaerobic stage and a 46% removal of nitrogen in the final effluent. Thus, it was concluded that the use of nitrate and nitrite can effectively treat the stinks generated by the treatment of anaerobic wastewater systems.

Keywords: sulfide removal, nitrogen removal, nitrate as electron acceptor, autotrophic denitrification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da via de degradação anaeróbia, na presença de sulfato, e as possíveis interações de oxidantes no combate ao processo da sulfetogênese.	21
Figura 2: Ilustração esquemática do sistema utilizado na pesquisa.	35
Figura 3: Fluxograma representativo das fases e suas respectivas vazões e tempo de duração.	37
Figura 4: Resultado de sulfato durante as quatro fases do experimento	42
Figura 5: Resultado de sulfeto durante as quatro fases do experimento	44
Figura 6: Resultado de enxofre elementar durante as quatro fases do experimento	45
Figura 7: Resultado de N-NTK durante as quatro fases do experimento.....	48
Figura 8: Resultado de nitrogênio amoniacal durante as quatro fases do experimento	49
Figura 9: Resultado de nitrato durante as quatro fases do experimento.....	50
Figura 10: Resultado de nitrito durante as quatro fases do experimento	51
Figura 11: Representação gráfica dos resultados de DQO durante as quatro fases do experimento	55
Figura 12: Representação gráfica dos resultados de pH durante as fases 2, 3 e 4 do experimento	56
Figura 13: Representação gráfica dos dados de alcalinidade total durante as fases 2, 3 e 4 do experimento	57
Figura 14: Teste Tukey para os resultados de NTK entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.	66
Figura 15: Teste Tukey para os resultados de NTK entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.	66
Figura 16: Teste Tukey para os resultados de N-amoniacal entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB	67
Figura 17: Teste Tukey para os resultados de N-amoniacal entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.	67
Figura 18: Teste Tukey para os resultados de N-amoniacal entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint.	68
Figura 19: Teste Tukey para os resultados de nitrato entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.....	68
Figura 20: Teste Tukey para os resultados de nitrato entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.	69
Figura 21: Teste Tukey para os resultados de nitrato entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint.....	69
Figura 22: Teste Tukey para os resultados de nitrito entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.....	70
Figura 23: Teste Tukey para os resultados de nitrito entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.	70
Figura 24: Teste Tukey para os resultados de nitrito entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint	71
Figura 25: Teste Tukey para os resultados de sulfeto entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB	71

Figura 26: Teste Tukey para os resultados de sulfeto entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH	72
Figura 27: Teste Tukey para os resultados de sulfeto entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint	72
Figura 28: Teste Tukey para os resultados de sulfato entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.	73
Figura 29: Teste Tukey para os resultados de sulfato entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.	73
Figura 30: Teste Tukey para os resultados de sulfato entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint.	74
Figura 31: Teste Tukey para os resultados de enxofre elementar entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.	74
Figura 32: Teste Tukey para os resultados de enxofre elementar entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.....	75
Figura 33: Teste Tukey para os resultados de enxofre elementar entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint.....	75
Figura 34: Teste Tukey para os resultados de DQO entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.....	76
Figura 35: Teste Tukey para os resultados de DQO entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.	76
Figura 36: Teste Tukey para os resultados de DQO entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint.	77
Figura 37: Teste Tukey para os resultados de alcalinidade total entre fases 2, 3 e 4, no EB..	77
Figura 38: Teste Tukey para os resultados de alcalinidade total entre fases 2, 3 e 4, no RAH.	78
Figura 39: Teste Tukey para os resultados de alcalinidade total entre fases 2, 3 e 4, no FaFint.	78
Figura 40: Teste Tukey para os resultados de pH entre fases 2, 3 e 4, no EB	79
Figura 41: Teste Tukey para os resultados de pH entre fases 2, 3 e 4, no RAH.	79
Figura 42: Teste Tukey para os resultados de pH entre fases 2, 3 e 4, no FaFint.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Compostos relacionados ao mau odores no tratamento de esgotos.	17
Tabela 2: Processos físicos, químicos e biológicos de tratamento de compostos odoríferos oriundos do tratamento de águas residuárias.	18
Tabela 3: Configuração do Reator Anaeróbio Híbrido e do Filtro de Areia de Fluxo Intermitente.....	36
Tabela 4: Indicadores de monitoramento do sistema	39
Tabela 5: Conversão das frações de enxofre no RAH e no FaFint.....	47
Tabela 6: Conversão das frações de nitrogênio no RAH e no FaFint	52
Tabela 7: Relação N/S, N/DQO, percentual de remoção das frações de Nitrogênio e remoção de sulfetos para cada fase do experimento.	53
Tabela 8: Estatística descritiva para os dados de NTK no EB, em todas as fases.....	66
Tabela 9: Estatística descritiva para os dados de NTK no RAH, em todas as fases	67
Tabela 10: Estatística descritiva para os dados de N-amoniaco no EB, em todas as fases	67
Tabela 11: Estatística descritiva para os dados de N-amoniaco no RAH, em todas as fases.	68
Tabela 12: Estatística descritiva para os dados de N-amoniaco no FaFint, em todas as fases	68
Tabela 13: Estatística descritiva para os dados de Nitrato no EB, em todas as fases	69
Tabela 14: Estatística descritiva para os dados de Nitrato no RAH, em todas as fases	69
Tabela 15: Estatística descritiva para os dados de Nitrato no FaFint, em todas as fases	70
Tabela 16: Estatística descritiva para os dados de Nitrito no EB, em todas as fases	70
Tabela 17: Estatística descritiva para os dados de Nitrito no RAH, em todas as fases.....	71
Tabela 18: Estatística descritiva para os dados de Nitrito no FaFint, em todas as fases	71
Tabela 19: Estatística descritiva para os dados de Sulfeto no EB, em todas as fases	72
Tabela 20: Estatística descritiva para os dados de Sulfeto no RAH, em todas as fases	72
Tabela 21: Estatística descritiva para os dados de Sulfeto no FaFint, em todas as fases.....	73
Tabela 22: Estatística descritiva para os dados de Sulfato no EB, em todas as fases	73
Tabela 23: Estatística descritiva para os dados de Sulfato no RAH, em todas as fases	74
Tabela 24: Estatística descritiva para os dados de Sulfato no FaFint, em todas as fases.....	74
Tabela 25: Estatística descritiva para os dados de Enxofre Elementar no EB, em todas as fases	75
Tabela 26: Estatística descritiva para os dados de Enxofre Elementar no RAH, em todas as fases	75

Tabela 27: Estatística descritiva para os dados de Enxofre Elementar no FaFint, em todas as fases	76
Tabela 28: Estatística descritiva para os dados de DQO no EB, em todas as fases	76
Tabela 29: Estatística descritiva para os dados de DQO no RAH, em todas as fases.....	77
Tabela 30: Estatística descritiva para os dados de DQO no FaFint, em todas as fases.....	77
Tabela 31: Estatística descritiva para os dados de Alcalinidade Total no EB, fases 2, 3 e 4..	78
Tabela 32: Estatística descritiva para os dados de Alcalinidade Total no RAH, nas fases 2, 3 e 4	78
Tabela 33: Estatística descritiva para os dados de Alcalinidade Total no FaFint, nas fases 2, 3 e 4	79
Tabela 34: Estatística descritiva para os dados de pH no EB, nas fases 2, 3 e 4	79
Tabela 35: Estatística descritiva para os dados de pH no RAH, nas fases 2, 3 e 4	80
Tabela 36: Estatística descritiva para os dados de pH no FaFint, nas fases 2, 3 e 4	80

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CV	Coefficiente de Variação
BRN	Bactérias Redutoras de Nitrato
BRN-OS	Bactérias Redutoras de Nitrato e Oxidadoras de Sulfetos
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EB	Esgoto Bruto
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FaFint	Filtro de Areia de Fluxo Intermitente
N	Nitrogênio
pH	Potencial hidrogeniônico
RAH	Reator Anaeróbio Híbrido
S	Enxofre
ST	Sólidos Totais
SVT	Sólidos Voláteis Totais
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 GERAL	16
2.2 ESPECÍFICOS	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 GERAÇÃO DE ODORES NOS TRATAMENTOS BIOLÓGICOS DE ESGOTOS SANITÁRIOS	17
3.2 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTOS SANITÁRIOS	19
3.2.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA	19
3.2.1.1 UASB.....	23
3.2.1.2 FILTRO ANAERÓBIO.....	24
3.2.2 SISTEMA AERÓBIO DE FILTROS DE AREIA DE FLUXO INTERMITENTE	25
3.3 INTERAÇÕES DOS CICLOS DO CARBONO, NITROGÊNIO E ENXOFRE NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO	26
3.3.1 INTERAÇÃO DO CICLO DO NITROGÊNIO COM O CARBONO.....	26
3.3.2 INTERAÇÃO DO CICLO DO ENXOFRE COM O CARBONO.....	28
3.3.3 INTERAÇÃO DO CICLO ENXOFRE COM O CICLO DO NITROGÊNIO	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1 LOCAL DE INSTALAÇÃO / IMPLANTAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL.....	33
4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL.....	33
4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	36
4.4 ACOMPANHAMENTO E MONITORAMENTO DO SISTEMA.....	38
4.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DAS FRAÇÕES DE ENXOFRE DURANTE OPERAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	41
5.2 COMPORTAMENTO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	47
5.3 COMPORTAMENTO DA INTERAÇÃO DOS COMPOSTOS DE NITROGÊNIO, ENXOFRE E MATERIAL CARBONÁCEO	53
5.4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE DQO	54
5.5 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE PH E ALCALINIDADE TOTAL.....	55
6 CONCLUSÃO	59
7 REFERÊNCIAS	60
APÊNDICE I – TESTE DE TUKEY E ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA DADOS DO EB, RAH E FAFINT DOS PARAMETROS DE SULFATO, SULFETO, ENXOFRE ELEMENTAR, NTK, N-AMONÍACAL, NITRATO, NITRITO, DQO, PH E ALCALINIDADE TOTAL	66

1. INTRODUÇÃO

A otimização dos tratamentos de águas residuárias busca melhorias no campo social, econômico e ambiental. Os estudos contínuos desses processos de tratamento são direcionados a redução dos custos, a capacidade de automanutenção, utilização de pequenas áreas para implantação da estrutura física, além de, solucionar, impedir, mitigar e ou minimizar, ou mesmo, compensar os efeitos negativos das atividades humanas.

A redução da produção de resíduos e dos subprodutos geradores de problemas ambientais, originados do tratamento de águas residuárias, são constantes objetos de pesquisas, na qual pretende-se a viabilidade, econômica e técnica, para implantação nas Estações de Tratamentos de Esgotos descentralizados, tanto no setor industrial quanto possibilitando esses serviços em comunidades de difícil acesso.

Os sistemas anaeróbios de águas residuárias, são conhecidos pela alta desenvoltura na remoção de material carbonáceo, baixo custo, pequena produção de lodo e produção de energia (gás metano). Apesar da amplitude de seus benefícios, o efluente não atende as exigências ambientais. Os sistemas anaeróbios ainda apresentam problema na geração de maus odores, provocados pela produção do gás sulfídrico, o que dificulta a disseminação de tais sistemas e a descentralização das Estações de Tratamento de Esgotos.

Os odores repulsivos são provenientes da produção de sulfetos, formado pela redução do sulfato, através da alteração na rota metabólica da digestão anaeróbia, a sulfetogênese. As Bactérias Redutoras de Sulfatos (BRS), utilizam o sulfato como acceptor final de elétrons, resultando na conversão de sulfetos como produto final. Esse composto também causa grande demanda de oxigênio no efluente, assim como corrosão em tubulações de esgotos feitas em aço e em concreto (SPEECE, 2008). Além dessa, a mistura complexa de moléculas nitrogenadas, fenóis, aldeídos, álcoois e ácidos orgânicos também provocam a formação de odores desagradáveis.

A inibição das bactérias que reduz os íons sulfato à sulfetos em ambientes anaeróbio, são alternativas pouco explorada por representar alto custo, como é o caso da aplicação de molibdato. A nanofiltração para dessulfatação e a esterilização com radiação ultravioleta, também são técnicas promissoras, no entanto, o custo elevado, por vezes, inviabiliza sua implantação (ENERGY INSTITUTE, 2003). A microaeração é uma intervenção química que consiste na injeção de oxigênio, deste modo as comunidades microbianas, capazes de oxidar

parcialmente o sulfeto, se desenvolvem utilizando O_2 como aceptor de elétrons, entretanto, a falta de controle dessa aeração pode afetar os microrganismos responsáveis pela metanogênese, tendo em vista que a microbiota responsável pela produção de metano realiza respiração anaeróbia. Uma alternativa de menor custo de aplicação é a produção de nitrato, como agente oxidante, obtido através de processos biológicos (SOUSA, 2009).

A oxidação de sulfetos utilizando nitrato como aceptor de elétrons, apresenta como as vantagens de menor produção de lodo durante o tratamento de esgotos, utilização de compostos nitrogenados provenientes da própria água residuárias, promovendo a remoção simultânea dos compostos de enxofre e nitrogênio.

No intuito de avançar na compreensão e aplicação de sistemas de tratamento de esgoto, busca-se verificar a viabilidade de produzir efluente nitrificado, em um filtro de areia de fluxo intermitente (FaFint) utilizando efluente de um Reator Anaeróbio Híbrido (RAH). O nitrito e nitrato gerados na nitrificação pode ser recirculado para a fase anaeróbia do tratamento, com a finalidade de promover simultaneamente a oxidação de sulfetos e a desnitrificação de nitratos. Essa concepção vem sendo explorada para tratamento de efluentes industriais, entretanto, existem poucas informações no uso de FaFint para nitrificar efluentes de RAH, fato que ressalta a importância da investigação neste segmento (MORAES, 2009; SOUSA, 2009; NANDA et al., 2013; REYES-AVILA et al., 2004).

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a remoção de sulfetos, originados de tratamento anaeróbio de esgotos sanitários, utilizando efluente nitrificado de filtro de areia de fluxo intermitente.

2.2 Específicos

- Avaliar a viabilidade técnica da aplicação de efluente nitrificado na remoção de sulfetos nos tratamentos anaeróbios de esgotos domésticos;
- Verificar a relação N/S e N/DQO que propicie melhor remoção de Sulfetos em tratamentos anaeróbios de esgotos domésticos, através da recirculação do efluente nitrificado oriundo de um filtro de areia de fluxo intermitente em um RAH (Reator Anaeróbio Híbrido);

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Geração de odores nos tratamentos biológicos de esgotos sanitários

O odor é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos. Os limites de detecção olfatórias variam devido a concentração e natureza química dos compostos envolvidos

Os odores produzidos nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) tem origem na decomposição de matéria orgânica presente em águas residuárias que contém compostos odoríferos. A detecção e percepção olfativos desses compostos, apresentam concentrações muito baixas, como pode ser visto na Tabela 1. Os compostos de enxofre apresentam destaque tanto na variedade de produtos, quanto na proeminência do baixo limite de sensibilidade, sendo constatado em quantidades mínimas no meio.

Tabela 1: Compostos relacionados ao mau odores no tratamento de esgotos.

Compostos	Limites de sensibilidade (ppm)
Amônia	0,035-53
Cloro	0,0095-4,7
Crotil Mercaptana	0,00003
Dimetil Sulfeto	0,0001-0,02
Difenil Sulfeto	0,00005-0,005
Dioxido de Enxofre	0,009-5,0
Etilmercaptana	0,000009-0,03
Escatol	0,00000007-0,05
Indol	0,0001-0,0003
Sulfeto de Hidrogênio	0,00007-1,4
Metilamina	0,02-8,7
Metil Mercaptanas	0,00002-0,04
Tiocresol	0,00006-0,001

Fonte: METCALF & EDDY (2016)

O controle da emissão desses gases pode ser feito através de processos físicos, químicos e/ou biológicos. A Tabela 2 apresenta os principais tratamentos de gases odoríferos encontrados nos sistemas de gerenciamento de efluentes. Os métodos funcionam tanto na prevenção, quanto na eliminação ou diminuição, da volatilização dos gases.

Tabela 2: Processos físicos, químicos e biológicos de tratamento de compostos odoríferos oriundos do tratamento de águas residuárias.

PROCESSO	TRATAMENTOS	DESCRIÇÃO
FÍSICO	Adsorção	Os gases odoríferos passam através de leitos porosos, para que ocorra a transferência de massa da fase gasosa para fase sólida, sendo removidos, esses leitos podem ser preenchidos por carvão ativado, areia, solo, biossólidos (METCALF & EDDY, 2016).
	Absorção	Consiste na transferência de massa, mediante a dissolução de um meio líquido com o gasoso.
QUÍMICO	Incineração	A oxidação térmica ocorre através da mistura do gás odorante ao gás de combustão, sendo aquecido a uma temperatura entre 800 e 1400°C (METCALF & EDDY, 2016). Na oxidação catalítica são utilizados além da temperatura entre 400° e 800°C, os catalizadores com paládio, platina, níquel, cromo, manganês, atuam no processo de incineração (METCALF & EDDY, 2016).
	Adição de reagentes sintéticos	Adicionando produtos que tenham a capacidade de atuar como inibidores dos microrganismos presente naquele meio, como o molibdato e o ozônio. Uma outra alternativa é o uso de sais de metais, auxiliando na precipitação de determinados compostos como os sulfetos metálicos. A microaeração consiste na adição de pequenas quantidades de oxigênio, nos digestores anaeróbios dando condições para promover a inibição do H ₂ S formado a partir da redução do sulfato (JENICEK et al., 2010).
BIOLÓGICO	Biolavadores	São lavadores de gases, que emprega a absorção do poluente da fase gasosa para fase líquida numa coluna de troca, seguida pela oxidação por agentes biológicos para possibilitar a remoção dos odores num biorreator (BURGES, 2001).
	Biopercolação	Funcionam de modo semelhante aos biofiltros, diferenciando-se pela circulação contínua de uma fase líquida, a favor ou contracorrente ao ar. O líquido é recirculado, favorecendo o desenvolvimento da biomassa e, frequentemente, é feita a adição de nutrientes no sistema.
	Biofiltros	São filtros com leitos empacotados, empregando partículas porosas de base orgânica biologicamente ativa. Os compostos são absorvidos no material de enchimento degradando os gases odorizantes por bioconversão e simultaneamente ocorre a adsorção física dos poluentes ao meio suporte. Os microrganismos aderidos, oxidam os compostos absorvidos e renovam a capacidade de tratamento do material de enchimento (WU, 1998).

A inovação de processos bioquímicos que utilizem microrganismos de forma estratégicas, vem sendo estudada por muitos pesquisadores. O uso de rotas metabólicas para promover a oxidação do sulfeto utilizando oxidantes como oxigênio, nitrato e ou nitrito está traçando caminhos promissores na otimização do tratamento anaeróbio, reduzindo os problemas de mau odor, de corrosão e toxicidade nesse tipo de efluente.

3.2 Tratamento biológico de esgotos sanitários

O tratamento de águas residuárias ocorre através da interação simultânea e ou sequencial de diversos organismos. A dinâmica populacional dos ecossistemas microbianos é tal que enquanto algumas espécies estão rapidamente se proliferando, outras estão em declínio inibidas pelas suas excretas. A remoção da matéria orgânica por processos biológicos pode ser por respiração aeróbia ou anaeróbia.

Os organismos presentes no tratamento aeróbio de efluentes convertem material orgânico em biomassa microbiana, através da síntese e incorporação na massa celular, e em dióxido de carbono, oxidando esse substrato como fonte de energia aos processos metabólicos. O nitrogênio orgânico é convertido à nitrato, enquanto que o fósforo orgânico é transformado em ortofosfato. Os principais agentes de despoluição em ambientes aeróbios são as bactérias.

Nos sistemas de tratamento anaeróbios, as condições são favoráveis aos organismos adaptados à ausência de oxigênio, convertendo o carbono orgânico biodegradável presente nas águas residuárias, em gás metano e dióxido de carbono.

O processo anaeróbio apresenta algumas vantagens quando comparadas com o aeróbio, de modo geral, se trata do tratamento que produz menor quantidade de biomassa, reduz o consumo energético (por não necessitar de aeração), produz menor quantidade de nutrientes (grande parte foi utilizado nos processos metabólicos), gera o gás metano (combustível de alto valor agregado pelo seu alto poder calorífico), entre outras vantagens.

3.2.1 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo biológico de decomposição da matéria orgânica, através da associação de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio molecular, promovendo a transformação de compostos orgânicos complexos em produtos mais estáveis como o metano e dióxido de carbono. De acordo com Van Haandel e Lettinga, 1994, a decomposição anaeróbia de efluentes oriundo de esgotos acontece por meio de quatro etapas:

Hidrólise – o material particulado é convertido a compostos solúveis que podem ser hidrolizados a compostos simples, as bactérias fermentativas hidrolíticas excretam enzimas extracelulares para biodegradação das macromoléculas, nessa etapa as proteínas são transformadas em aminoácidos, os lipídeos em ácidos de menor cadeia carbônica e os aminoácidos em monossacarídeos.

Acidogênese – Nessa fase os substratos formados na etapa de hidrólise, são transportados para o interior da célula da massa microbiana servindo tanto como receptor como acceptor de elétrons, tendo como principais produtos o acetato, o proprionato, o butirato, o dióxido de carbono e o hidrogênio.

Acetogênese – se refere a continuidade da fermentação por bactérias para converter produtos intermediários da acidogênese, sendo seus produtos finais acetato, hidrogênio e CO₂. A maioria das bactérias acetogênicas que produzem e excretam acetato no metabolismo energético são gran-positiva e são das espécies *Clostridium* e *Acetobacterium*.

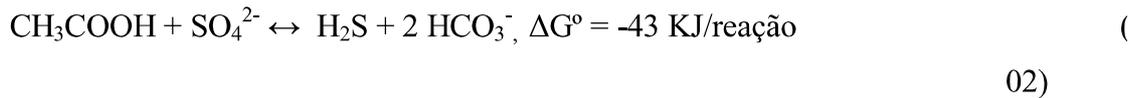
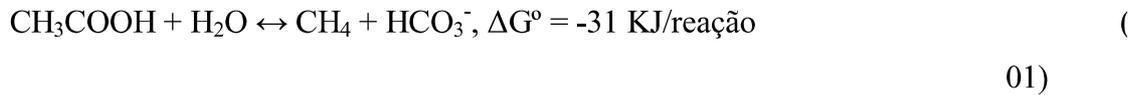
Metanogênese – esta etapa é realizada pelas Arqueas, organismos anaeróbios estritos, as bactérias que utilizam hidrogênio como acceptor de elétrons e CO₂ como receptor formando metano são as hidrogenotróficas, enquanto que as acetoclásticas dividem o acetato em metano e dióxido de carbono.

As arqueas metanogênicas são microrganismos responsáveis pela produção do gás metano, porém a temperatura maior que 35°C e menor que 28°C pode provocar a inibição desses organismos, assim como, pH inferior a 6,6 e superior a 7,4, concentração do íon amônio superior a 150 mg/L e a presença de sulfato no meio, são tóxicas as bactérias metanogênicas.

Além dos processos fermentativos que levam a produção de biogás, ocorre também o desenvolvimento de bactérias que fazem catabolismos oxidativos, na presença de sulfato como receptores de elétrons, a sulfetogênese, como mostra a Figura 1. Esses organismos podem reduzir sulfato a sulfeto, que em altas concentrações são tóxicas as bactérias metanogênicas, deixando como produto final gás sulfídrico, que é corrosivo e confere odor desagradável tanto na fase líquida como no biogás (CAMPOS et al., 1999).

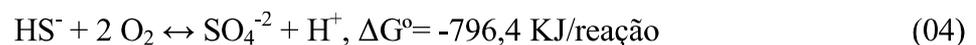
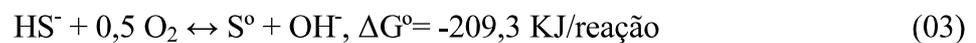
O sulfato é a forma mais oxidada das frações de enxofre, encontra-se dissolvido nos esgotos e quando tratado por processos anaeróbios é reduzido a sulfetos. Essa conversão é realizada pelas Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). Na redução dissimilativa do sulfato há a excreção do H₂S formado, e na redução assimilativa do sulfato, o sulfeto produzido é

comparada com as BRSs que só precisam de 0,67mg de DQO por mg de sulfato para convertê-lo a sulfeto (SPEECE, 2008). As Equações 1 e 2 mostram a energia de Gibbs para as reações de metanogênese e sulfetogênese, de modo respectivo, confirmando a preferência da degradação orgânica pelas BRSs.

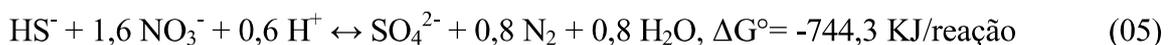


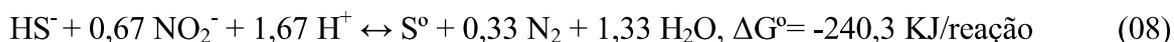
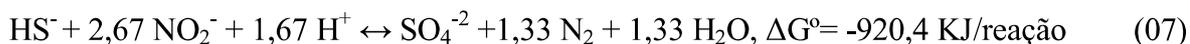
O resultado dessa competição é importante pois determinará, a concentração resultante de sulfeto e metano, os principais produtos do processo de biodegradação anaeróbia. Quando o objetivo dessa conversão é o gás metano, a produção do gás sulfídrico apresenta alguns impactos negativos ao tratamento, como por exemplo: toxicidade aos humanos, quando combinado com o ferro do citocromo, causa bloqueio da respiração; a corrosividade, em atmosfera úmida se transforma em ácido sulfúrico, bem como a despolarização do ferro, mesmo em concentrações baixas (0,1 – 0,5 mg/L); a redução na quantidade de oxigênio dissolvido na massa líquida; o acúmulo de materiais inertes no lodo, como os sulfetos metálicos; o decréscimo na qualidade do biogás gerado no tratamento anaeróbio e conseqüentemente, menor geração de metano; geração de maus odores (CHERNICARO, 2007; MANDIGAN et al., 2016; METCALF & EDDY, 2016).

A estratégia de combate aos sulfetos utilizando oxidantes, está em aplicar condições microaeróbias (Equação 3 e Equação 4) ou inserir nitrato ou nitrito tornando um ambiente anóxico, conforme demonstra as Equações 5, 6, 7 e 8 (HANSELMANN apud CIRNE et al., 2008). Esses compostos atuam na oxidação química dessa substância, convertendo o sulfeto em enxofre elementar e ou sulfato.



O tipo do produto está relacionado com a concentração de oxidante inserido ao sistema, de forma que, a termodinâmica aponta uma maior estabilidade na formação de sulfato. No entanto, diversos estudos conseguiram obter enxofre elementar como produto dessa interação (CIRNE et al., 2008; CHEN et al., 2014; MORAES et al., 2012; WANG et al., 2015).





As energias de Gibbs para as equações de oxidação de sulfeto utilizando nitrato como acceptor final de elétrons, demonstram que o sulfato é o produto formado, termodinamicamente mais favorável para essa reação. Entretanto, algumas pesquisas obtiveram produto de formação intermediária, como o S^0 , como principal produto ou acompanhado do sulfato (CHEN et al., 2014; HUANG et al., 2016; MORAES et al., 2012; REYES-AVILA et al., 2004; WANG et al., 2015).

O uso de oxidantes na remoção de sulfetos deve obedecer alguns pré-requisitos, como a oxidação paralela do material orgânico e a oxidação do sulfeto, assim como, as condições necessárias para evitar a re-redução das espécies de enxofre oxidadas (CIRNE et al., 2008).

As condições de microaeração, apresenta limitações no gerenciamento da concentração de oxigênio inserido no sistema de tratamento, não devendo afetar o desenvolvimento das bactérias metanogênicas, que são anaeróbias estritas.

Sousa et al., (2016), obtiveram 72% de remoção de sulfetos e apenas 5% da fração de enxofre afluente permaneceu em sua forma mais reduzida, durante o tratamento de esgoto sanitário, usando um reator anaeróbio com condições de microaeração.

Enquanto que, para o uso de nitrato e ou nitrito, é importante estabelecer uma relação entre a quantidade de matéria orgânica, S e N, para obtenção do produto desejado. Esse tipo de oxidante, também atuará como acceptor de elétrons, promovendo também a desnitrificação autotrófica de nitrito e a desnitrificação heterotrófica.

3.2.1.1 UASB

O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo – UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) - é caracterizado por ter o crescimento e sustentação de biomassa dispersa em meio líquido, formando flocos que agregam em sua constituição microrganismos, matéria orgânica adsorvida e material inerte dos esgotos. É um sistema que trata as águas residuárias por via anaeróbia, em alta taxa, com baixo tempo de detenção hidráulica (TDH) e elevado tempo de permanência de lodo, com baixo crescimento celular (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

Segundo Van Haandel e Lettinga (1994), os reatores UASB se destacam por ter uma constituição interna dividida em três zonas, na parte inferior encontra-se a zona de digestão,

onde há uma manta de lodo e ocorrem os processos de degradação do material orgânico, geração de lodo e produção de biogás. Na parte intermediária, zona de convergência, onde há o desprendimento do biogás. A parte superior é constituída por uma zona de sedimentação, onde ocorre a separação entre as fases sólida (lodo), líquida (efluente tratado) e gasosa (biogás). Além da configuração do reator, a eficiência de remoção de matéria orgânica é maior que 70%, a um custo de instalação, operação e manutenção bem inferior aos sistemas aeróbios.

Pesquisas direcionam seus estudos para otimização desse tipo de reator, com o objetivo de melhorar não só a eficiência na remoção de material carbonáceo, mas também a emissão de mau odores provocados pela produção de gás sulfídrico. A remoção de compostos nitrogenados também é parte dessa busca. Huang et al. (2016), estudaram a influência da altura de projeção do reator, ao reduzir sua medida na metade, foi possível recuperar 78,8% de enxofre elementar, e remover toda a carga orgânica, nitrato e sulfeto inserido no reator UASB.

Souza, (2010) buscando soluções para maximizar o potencial combustível do metano e a remoção de maus odores característicos por esse tipo de tratamento em esgoto doméstico, inseriu uma caixa de dissipação após o reator UASB, obtendo a remoção de 40% de gás sulfídrico, ao investigar o processo de formação, movimentação, desprendimento e consumo de metano e sulfeto de hidrogênio resultante de tratamento anaeróbio de esgoto domésticos em reatores UASBs,

3.2.1.2 Filtro anaeróbio

Os filtros anaeróbios são sistemas de tratamento de efluentes, utilizado principalmente para tratar esgotos domésticos, porém apresenta elevada aplicabilidade devido sua simplicidade e baixo custo de construção e operação. São reatores de biomassa aderida, preenchido com materiais inertes como suporte para o crescimento do biofilme.

Segundo Van Haandel et al. (2006), a estratégia de tratamento dos filtros anaeróbios é representada pelo contato direto e grande retenção a biomassa bacteriana. A importância no biofilme está na coexistência de ambientes aeróbios, anaeróbios e anóxicos, tendo sua taxa de oxigênio reduzida de fora para dentro do biofilme, essas condições favorece o crescimento de uma variedade maior de organismos no reator.

O sucesso no desempenho do filtro anaeróbio está no emprego do material de preenchimento, sendo esse o responsável pela imobilização da biomassa ativa, que está

diretamente associada ao tempo de retenção de sólidos, a concentração da biomassa e diversidade da microbiota no reator.

A reutilização de material vem sendo bastante aplicado no preenchimento dos filtros anaeróbios, desde que seja de fácil obtenção, baixo custo e promova bom desempenho na remoção de carbono orgânico biodegradável, como por exemplo: aparas de eletroduto corrugado, anéis de bambus, enxofre elementar na forma de chips ou lentilhas, espuma de poliuretano, casca de coco, entre outros (BRAHMACHARIMAYUM et al., 2014; CRUZ et al., 2013; LIMA et al., 2015; SOARES, 2002; SOUSA et al., 2016; TONETTI et al., 2012; WANG et al., 2016;

Tonetti et al. (2012), realizaram pesquisas com filtros anaeróbios, com volume total de 500 litros, adotando um TDH de nove horas, constituído por bambus como material suporte, tratando esgoto bruto real, obtiveram 98% de remoção de matéria orgânica.

Brahmacharimayum et al., (2014), utilizaram filtro anaeróbio, em escala de laboratório, com preenchimento de espumas de poliuretano, variando a relação DQO/sulfato inserida no reator e o TDH, obtendo 90% de remoção de matéria orgânica, aplicando uma concentração de 1500 mg de sulfato/L, com o TDH de 24 horas e 97% de remoção com o THD de 30 horas e a relação DQO/sulfato entre 0,67 e 0,70.

Um estudo realizado por Cruz et al., (2013), avaliando a resistência e degradação da casca de coco, material usado para imobilização da biomassa em um reator de 500 litros, tratando esgoto bruto, obtiveram eficiência média de remoção de 73% de DQO. Segundo os autores, a casca de coco apresenta alta resistência a degradação biológica, resultando em mais uma opção de material suporte a ser utilizado nesse tipo de tratamento.

3.2.2 Sistema Aeróbio de filtros de Areia de fluxo intermitente

Os filtros de areia atuam na filtração de esgoto através da camada de areia, onde se processa a depuração por meio físico, através da adesão e sedimentação, por meio químico, na qual ocorre a adsorção e oxidação química e por meio biológico (NBR 13969, 1997).

Os microrganismos atuam formando biofilme sobre a superfície das partículas de areia.

Os filtros de areia de fluxo intermitente, tratam seus efluentes por intermédio da aplicação intermitente do afluyente sobre a superfície de um leito de areia. Esse processo favorece o desenvolvimento de organismos aeróbio, anóxicos e anaeróbio, ampliando a capacidade de tratamento, quando comparado com filtro anaeróbio. Essa configuração de

reator atua tanto na oxidação de matéria orgânica, quanto no processo de conversão da oxidação do nitrogênio amoniacal presente no afluente.

O desempenho na remoção de poluentes, depende das condições aeróbias aplicadas, devendo ser suficiente para oxidar o material carbonáceo presente nos esgotos e alcançar uma elevada taxa de remoção de amônia (FORQUET et al., 2009).

O crescimento da biomassa é reduzido nesse tipo de tratamento devido a intermitência do fluxo, favorecendo a oxigenação do meio, na qual ocorre o consumo do oxigênio pelos microrganismos, levando a queda de concentração e saturação de O₂ (PETITJEAN et al., 2012).

Andrade et al., (2014), realizaram o pós-tratamento do efluente de um reator UASB, utilizando um filtro de areia de fluxo intermitente e avaliaram a diminuição de organismos patogênicos, bem como, a remoção de material orgânico e o comportamento da nitrificação. O sistema conseguiu atender as condições de lançamento proposto pelo CONAMA 430/2011, quanto a remoção de DQO, com remoção de 90% e nitrogênio amoniacal, com uma concentração média de 19 mg/L. Quanto aos patógenos, houve eficiência de remoção de 98%, tanto para os termotolerantes, quanto para ovos de helmintos.

Nakhla e Farroq (2003), utilizaram filtros de areia de fluxo intermitente, tratando esgoto doméstico, avaliando a nitrificação e desnitrificação simultânea, empregando granulometria de areia grossa e areia fina em reatores distintos. Seus resultados apontaram para um melhor desempenho no filtro preenchido com areia fina, com uma taxa de remoção de carbono orgânico de fácil degradação variando entre 99,6% e 71%, enquanto que, o processo de desnitrificação, apresentou uma eficiência de 75,8% alcançando 85,4%, essa configuração também contribuiu no aumento da taxa de aplicação e uma maior estabilidade de funcionamento. O autor justifica esse desempenho, devido a maior disponibilidade da área de superfície e conseqüentemente, uma maior densidade de biomassa, melhorando a atividade biológica do meio.

3.3 Interações dos ciclos do carbono, nitrogênio e enxofre no tratamento de esgoto doméstico

3.3.1 Interação do ciclo do nitrogênio com o carbono

As frações de nitrogênio presente nos esgotos são provenientes da decomposição dos compostos orgânicos nitrogenados, como aminoácidos e nucleotídeos.

A metabolização das proteínas, excretada através da urina, ocorre em condições aeróbias ou anaeróbias, pela ação de enzima gerando nitrogênio amoniacal e gás carbônico.

Enquanto que, as proteínas não assimiladas, excretadas nas fezes, são convertidas a moléculas mais simples, peptídeos ou aminoácidos, pela ação de enzimas extracelulares produzidas por bactérias.

O processo biológico convencional de remoção de nitrogênio, utiliza carbono orgânico como fonte doadora de elétrons e de energia, sendo seguida de duas etapas, a nitrificação autotrófica e a desnitrificação heterotrófica. A amonificação é o processo responsável pela conversão do nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal, essa etapa precede as demais.

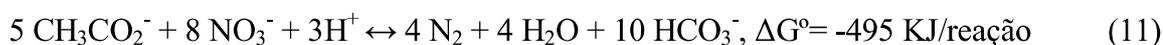
A ação de bactérias autotróficas aeróbias, utilizando CO_2 como fonte de carbono, oxidando amônia a nitrato é chamado de nitrificação, esse processo ocorre em duas etapas, a nitrificação (Equação 09) e a nitratação (Equação 10) (HENZE et al., 1997). Os estágios envolvidos na nitrificação ocorrem devido a ação de gêneros distintos de organismos. Na nitrificação o gênero mais comum é *Nitrosomonas*, sendo responsáveis pela reação de oxidação da amônia em nitrito, enquanto que, a conversão de nitrito a nitrato é executada principalmente pelo gênero das *Nitrobacter*.



A desnitrificação convencional é uma parte componente da remoção biológica do nitrogênio, esse processo pode utilizar dois mecanismos, a assimilação de nitrato para síntese celular, ocorre na ausência de nitrogênio amoniacal e independe da concentração de oxigênio disponível no meio ou a redução dissimilativa de nitrato, quando nitrato e nitrito são aceptores de elétrons na cadeia respiratória, sendo reduzidos a NO , N_2O e N_2 , utilizando carbono como doador de elétrons.

O desenvolvimento dessas etapas está condicionado a fonte de carbono, concentração de oxigênio dissolvido, substâncias tóxicas, valores adequados de temperatura e pH do meio (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Os organismos desnitrificantes que utilizam carbono orgânico como fonte de carbono são os quimiorganotróficos, como por exemplo os *Paracoccus* e *Pseudomonas*, crescem em ambiente anaeróbio, na presença de nitrato e nitrito, produzindo N_2O e N_2 . A reação de desnitrificação está representada pela Equação 11.



Embora essa seja a técnica mais utilizada para realizar a remoção de nitrogênio durante os tratamentos de águas residuárias, esse processo necessita de uma adição extra de

doadores de elétrons orgânicos, de alto consumo de oxigênio e a formação de lodo em excesso.

Como alternativa, a desnitrificação autotrófica remove o nitrogênio presente no meio, com uma menor geração de lodo, em condições anóxicas e sem a necessidade de fontes exógenas de carbono.

As condições necessárias para que os microrganismos autotróficos realizem a desnitrificação, são: Carbono mineral como fonte de carbono, nitrato ou nitrito como fonte receptora de elétrons e compostos reduzidos de enxofre ou gás hidrogênio como fonte de energia.

3.3.2 Interação do ciclo do enxofre com o carbono

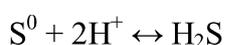
Os compostos sulfurosos presentes nas águas oriundas do esgoto bruto são basicamente sulfato, enxofre elementar e sulfetos. De acordo com Garcia (2014) esses compostos químicos são originários das excretas humanas, dos detergentes e do sulfato presente nos corpos d'águas naturais. Em condições anaeróbias, aminoácidos contendo enxofre são degradados a compostos de enxofre ou a mercaptanas (compostos de enxofre odorantes) (BITTON, 2005).

As BRSs representam os microrganismos capazes de realizar a redução dissimilativa do sulfato, na qual o íon sulfato atua como agente oxidante no metabolismo da matéria orgânica. Devido ao excesso de matéria orgânica em relação a concentração de sulfato das águas residuárias, esse processo deve ocorrer em sintrofia com a metanogênese.

A obtenção de elétrons para redução do sulfato se dá através da oxidação do acetato à CO_2 por algumas BRSs, como as *Desulfobacterium*, *Desulfofarculus* (conforme a Equação 02 e 03). Enquanto outras, não necessitam de uma fonte de carbono, crescem autotroficamente, utilizando H_2 como doador de elétrons (MANDIGAN et al., 2016).

As BRSs são capazes de crescer através de reações fermentativas ou acetogênicas, portanto, as BRSs competem pelo mesmo substrato, matéria orgânica, não somente com arqueas metanogênicas, mas também com as bactérias produtoras de hidrogênio. O resultado dessa competição determinará a composição do biogás.

Outros organismos capazes de sintetizar H_2 são as bactérias redutoras de enxofre elementar, esses produzem H_2S durante a respiração anaeróbia, conforme a reação descrita na Equação 12.



Em condições anóxicas, o processo de oxidação do sulfeto produzindo S^0 (Equação 13), se dá pela ação das Bactérias Púrpuras Sulfurosas (*Thiorhodaceae*), elas armazenam enxofre elementar internamente e depois oxidam esse composto a sulfato, enquanto que as Bactérias Verdes Sulfurosas (*Chlorobiacea*) se diferenciam pela liberação do enxofre em sua forma sólida no meio (MANDIGAN et al., 2016).



13)

O H_2S é um gás incolor, solúvel em água (na ordem de 2650 mg/L a 35°C), é também a forma de enxofre resultante da atividade vulcânica e do metabolismo microbiano (BITTON, 2005). O sulfeto de hidrogênio não pode ser formado na presença de oxigênio, pois a microbiota decompositora de compostos orgânicos sulfurosos é majoritariamente anaeróbia, sua formação também se dá pela redução de sulfitos minerais ou sulfatos.

As formas de sulfetos gerados no tratamento anaeróbio de esgotos são subdivididas em S^{2-} , HS^- , H_2S , quando em solução e em equilíbrio dinâmico. Essa distribuição ocorre em função do pH. A forma não dissociada H_2S é predominante em pH 7,0, a fração de HS^- aparece no intervalo de pH 7 e 12, enquanto que a variação para pH alcalino (acima de 12) direciona a formação do S^{2-} (METCALF & EDDY, 2016).

Os compostos reduzidos de enxofre como sulfetos, sulfitos, tiosulfatos e enxofre elementar são capazes de serem oxidados, pela ação de bactérias quimiolitotróficas, ao mesmo tempo em que reduzem nitrato a nitrogênio gasoso.

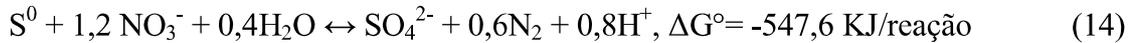
3.3.3 Interação do ciclo enxofre com o ciclo do nitrogênio

O processo de oxidação das formas reduzidas de enxofre simultaneamente com a desnitrificação autotrófica de nitrato ou nitrito, é um ponto relevante da interação do ciclo do enxofre com o ciclo do nitrogênio, tendo em vista a conversão dos compostos nitrogenadas em nitrogênio gasoso, paralelo com a produção de enxofre elementar e ou, a oxidação completa dos compostos de enxofre.

A energia obtida da oxidação de compostos inorgânicos de enxofre reduzido pelas bactérias redutoras de nitrato oxidantes de enxofre (BRN-OS), são capazes de remover sulfetos gerado pelas atividades de BRS. Nesses condições, o nitrato funciona como fonte aceptora de elétrons e o dióxido de carbono como fonte de carbono. A reação (Equação 05), exemplifica a ação das BRN-OS na reoxidação completa do sulfeto.

A ação de organismos autotróficos, como os *Thiobacillus* e *Thiomicrospira denitrificans*, *Arcobacter*, também podem produzir enxofre elementar e realizar a

desnitrificação do meio em processo sintrofico (Equação 6). O produto dessa reação também pode ser usado como fonte de energia para o processo de re-oxidação do sulfeto, como apresentado pela Equação 15.



A aplicação de nitrato favorece a atividade das Bactérias Redutoras de Nitrato (BRN), estimulando seu crescimento e inibindo as atividades metabólicas das BRSs, esta ativação se dá quando a quantidade de BRN é maior que a BRS no meio, devido a competição por compostos orgânicos que servem de doadores de elétrons. Uma outra situação é quando as BRS utilizam nitrato como acceptor de elétrons, ocorre o decaimento na produção do sulfeto (BØDTKER et al, 2008).

Reyes-Ávila (2004), utilizaram um reator anaeróbio de fluxo contínuo, em condições estáveis de desnitrificação, com uma relação de C/N igual a 1,45 e inserção de cargas de sulfeto que variaram um intervalo de 0,042 a 0,294 Kg S²⁻/m³d, os autores afirmaram ter alcançado a conversão de sulfeto a enxofre elementar e remoção de 100% dos compostos de nitrogênio, com desnitrificação autotrófica em conjunto com a desnitrificação heterotrófica.

Wang et al. (2016), produziram chips composto por enxofre elementar, para ser utilizado como material suporte e agregar maior quantidade de biomassa, esse material foi introduzido em um reator anaeróbio de mistura completa e monitorados o comportamento da desnitrificação e da formação do biofilme. Observou-se que a produção de sulfato relativa com a redução de nitrato e nitrito, sem formação de produtos intermediários.

Wang et al. (2015) estudaram os microrganismos dominantes para remoção de sulfetos e redução de nitrato, operando um reator de fluxo contínuo em condições microaeróbia combinado com uma torre de absorção de NO_x, para oxidação de sulfetos, redução de nitrato e recuperação de enxofre elementar, simultaneamente. Foi utilizado uma razão de DQO/S/N de 10: 2: 1. As espécies de maior abundância no reator, responsáveis pela alta eficiência de remoção de sulfetos e nitrato foram *Thauera* e *Clostridium*, que realizam a desnitrificação autotrófica, enquanto que, os microrganismos *Sulfurospirillum*, *Paracoccus*, *Arcobacter* e *Azoarcus*, são organismo facultativos, que realizam a desnitrificação em condições aeróbias e anaeróbias. Constatou-se também, que o *Arcobacter*, oxida sulfeto anaerobiamente, usando nitrato com acceptor de elétrons.

Sousa et al. (2016), pesquisaram a recuperação das frações de enxofre, bem como, a eficiência de remoção do sulfeto, utilizando um Reator Anaeróbio Híbrido (RAH), tendo como material suporte espumas de poliuretano. Em resposta, obtiveram uma produção de

90% das frações de enxofre, enquanto que, apenas 4,3% estava na forma de sulfeto, conseguindo minimizar os fatores negativos provocados por essa forma reduzida de enxofre em mais de 95%.

A busca por novos processos que utilizem outros aceptores de elétrons está sendo estudada com a intenção de otimizar os recursos já consolidados. O processo SANI (Sulfate Reduction, Autotrophic Denitrification and Nitrification Integrated) consiste na redução do sulfato seguido da nitrificação integrada e a desnitrificação autotrófica. Dessa forma, essa série opera com a forma mais oxidada de enxofre (sulfato) para atuar como transportador de elétrons oxidando carbono orgânico a CO_2 e reduzindo nitrito e nitrato à nitrogênio gasoso. Esse processo além de proporcionar a remoção do nitrogênio e oxidação do enxofre, reduz o lodo de excesso em até 90% (LAU et al, 2006).

Pokorna et al. (2013), estudaram a concentração inibitória de sulfeto no processo de desnitrificação autotrófica e da desnitrificação heterotrófica, simulando efluentes sem carga orgânica e a relação DQO/N de 6, em lodo ativado. Concluíram que em até 200 mg de S^{-2} , o efeito sob a desnitrificação autotrófica é positivo, acima dessa concentração observa-se o acúmulo de nitrato no meio reacional. Também foi visto que ao adicionar a carga orgânica juntamente com o sulfeto (em qualquer concentração), os efeitos inibitórios na remoção de nitrogênio aparecem. Seus resultados indicaram que a carga orgânica tem preferência na desnitrificação autotrófica, até que cessem as condições para que esse processo aconteça.

Gusseme et al. (2008), realizaram testes, removendo sulfetos, tratando esgoto sintético e esgoto real, usando um consórcio microbiano de bactérias autotróficas redutoras de nitrato e oxidadoras de sulfeto (BRN-OS). Esse estudo revelou que a desnitrificação em paralelo com a oxidação de sulfetos, se trata de um mecanismo de predominância biológica, já que, ao inativar as culturas e mantendo as condições químicas e físicas do ambiente reacional, a remoção de sulfetos decresceu significativamente.

Yamamoto-Ikemoto e Komori (2003), utilizaram um sistema composto por dois reatores, sendo o primeiro alimentado por esgoto doméstico sintético, com características anaeróbias e com a função de reduzir sulfato a sulfeto. O segundo reator, recebeu o efluente do primeiro, na parte inferior, e sendo adicionado nitrato para oxidação de sulfetos. Os autores afirmaram que além da oxidação de sulfetos, observou-se a ocorrência da desnitrificação heterotrófica no primeiro reator, enquanto que, no segundo reator, a desnitrificação autotrófica e heterotrófica coexistia. Gussem et al. (2008) também admitiram a ocorrência de desnitrificação heterotrófica em paralelo com a autotrófica.

Avaliando o efeito da concentração de sulfetos na desnitrificação autotrófica, Moraes et al. (2012), reafirmaram a remoção de nitrogênio, utilizando carbono orgânico e sulfetos como doadores de elétrons simultaneamente, essa condição favoreceu a produção de enxofre elementar. Foi constatado que a desnitrificação heterotrófica complementou a remoção dos compostos oxidados de nitrogênio, através da desnitrificação autotrófica.

Chen et al. (2014), confirmaram a presença de BRSs e bactérias redutoras de nitrato que realizam respiração autotrófica e heterotróficas, no mesmo reator. Nesse experimento também foi testado a proporção das concentrações de DQO:SO₄⁻², . Chegando a conclusão que a proporção de 1,5:1 é a ideal para evitar a competição entre as BRSs e as BRNs, pelo mesmo substrato, possibilitando uma maior produção de nitrogênio gasoso.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local de instalação / implantação do sistema experimental

Os experimentos foram realizados na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitário – EXTRABES, localizado na cidade de Campina Grande (PB), 7°, 14', 23,26''S, 35°, 53', 03,23''O, e elevação de 502 m.

O laboratório da EXTRABES é destinado as pesquisas de discentes e docentes do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental – PPGCTA da UEPB.

O esgoto bruto utilizado para alimentar os sistemas de tratamentos é proveniente da rede coletora de esgoto, especificamente do interceptor leste, responsável por coletar 60% dos esgotos da cidade de Campina Grande, gerenciado pela Companhia de Água e Esgoto da Paraíba – CAGEPA.

A alimentação do sistema operacional, na primeira e quarta fases, foi direcionado do interceptor, que passa por dentro da área da EXTRABES para um poço úmido, com o uso de uma bomba submersa foi lançado em um tanque de equalização. Para as fases 2 e 3, foi introduzido a bomba submersa diretamente no interceptor e canalizada para o tanque de equilíbrio do sistema em estudo.

As análises para monitoramento do sistema, foram realizadas três vezes por semana, sendo em um dia, durante a falta de abastecimento de água da cidade, enquanto os outros dois dias se dava quando tinha o fornecimento de água nas residências.

4.2 Sistema experimental

O monitoramento do sistema constituído por um Reator Anaeróbio Híbrido (RAH) seguido de um Filtro de Areia de Fluxo Intermitente (FaFint)(Figura 2) foi realizado durante 170 dias, considerando-se 30 dias como tempo de adaptação do inóculo. Foi adotado três pontos de coleta no sistema experimental, conforme enumerado na Figura 3, sendo o esgoto bruto, o efluente do RAH e por fim o efluente final do FaFint.

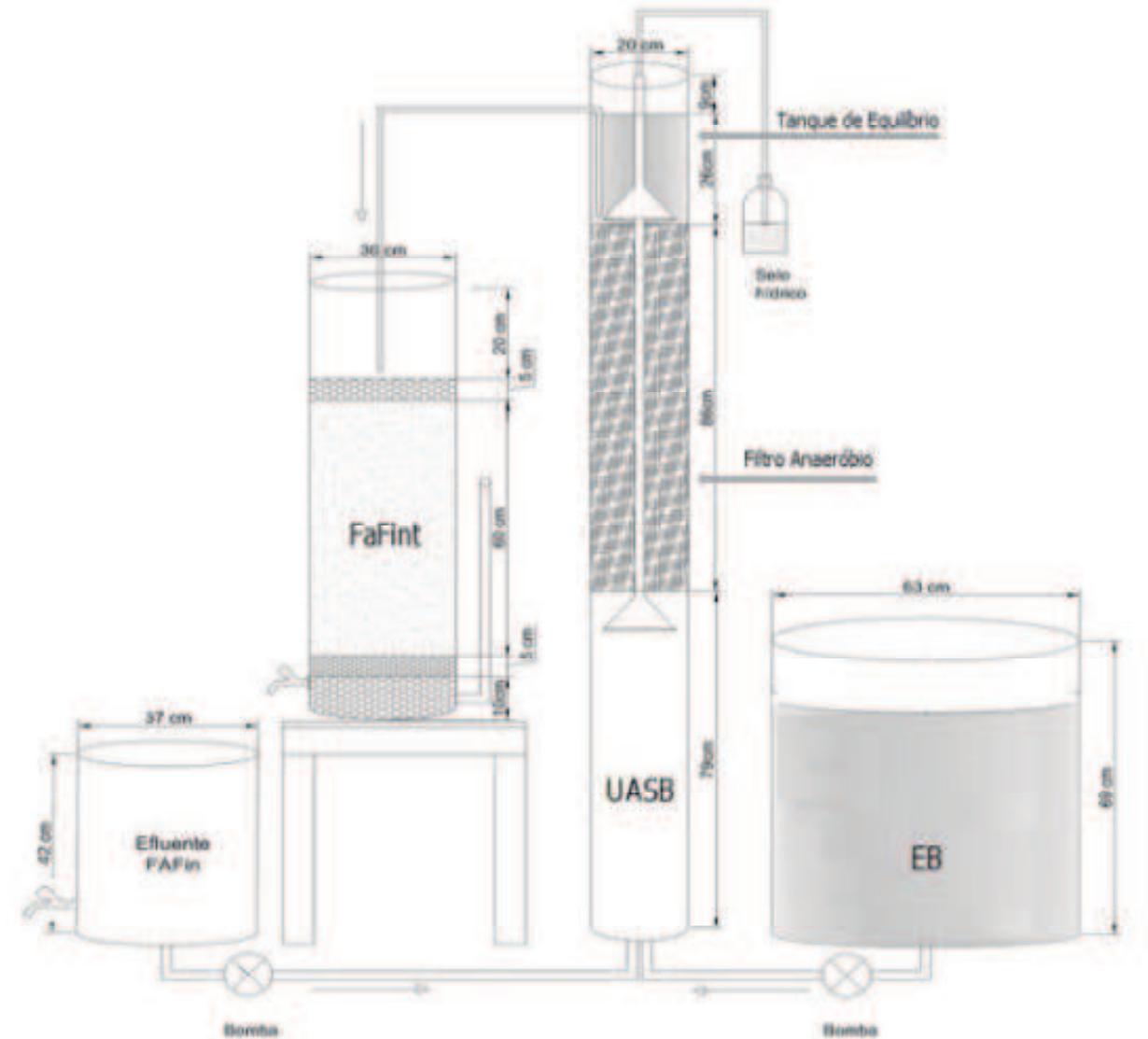
O esgoto bruto foi armazenado em um tanque de equalização, equipado por um agitador mecânico de rotação leve com uma frequência de funcionamento de 15 minutos e o mesmo tempo de repouso, promovendo a homogeneização da massa líquida, mantendo o material particulado do esgoto bruto, em suspensão.

O sistema de tratamento anaeróbio era constituído por um Reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) na parte inferior, acoplado a um Filtro Anaeróbio e um tanque de equilíbrio, intitulado por Reator Anaeróbio Híbrido (RAH).

O Filtro Anaeróbio foi preenchido com espumas de poliuretano, utilizada como meio suporte para agregar biofilme, este material foi cortado em cubos com arestas de 2 cm e apresenta volume de vazios de aproximadamente 97%.

No tanque de equilíbrio, localizado na parte superior do reator, era acumulado oito litros de efluente, e teve a finalidade de promover a intermitência no filtro de areia. A descarga desse efluente no FaFint foi desempenhada por sifonamento, como demonstra a Figura 2.

Figura 2: Ilustração esquemática do sistema utilizado na pesquisa.



FONTE: Próprio autor.

As principais características dos reatores utilizados na pesquisa são apresentadas nas Tabelas 3.

O FaFint dispõe de uma configuração geométrica cilíndrica, composta por quatro camadas a partir da base do reator, sendo distribuída da seguinte maneira: na camada inferior continha 10 cm de profundidade de brita 4, nas camadas intermediárias, 5 cm de brita 2 - esses materiais teve o propósito de impedir que partículas fossem arrastadas para fora do sistema - e 60 cm de areia que apresentava o diâmetro de 0,48 mm (tipo: areia grossa), com índice de vazios em torno de 76% , coeficiente de uniformidade de 0,24. Por fim, na parte

superior uma camada de 5 cm de brita 4, com o intuito de uniformidade da distribuição do afluente.

Um tubo de aeração manteve a captação do ar de forma natural, sem a necessidade de um equipamento mecânico. O efluente final era canalizado através de uma tubulação conectado a uma torneira.

Tabela 3: Configuração do Reator Anaeróbio Híbrido e do Filtro de Areia de Fluxo Intermitente

Características	Reator Anaeróbio	Filtro de Areia de Fluxo
	Híbrido – RAH	Intermitente - FaFint
Diâmetro	0,2 m	0,3 m
Material Construtivo	PVC	PVC
Altura	2,00 m	1,00 m
Altura útil	1,91 m	0,80 m
Volume do Reator UASB	25 L	-----
Volume do Filtro Anaeróbio	27 L	-----
Volume do Tanque de Equilíbrio	8 L	-----
Volume do FaFint		43L
Tempo de Detenção Hidráulica Total	24 h	-----
Número de Ciclos por Dia	6	6
Taxa de Aplicação	-----	428 L/m ² dia
Vazão Afluente	60 L/d	60 L/dia

A areia utilizada foi classificada como areia grossa, em concordância com a NBR 6502 (1995), na qual são partículas com diâmetros entre 0,6 e 2,0 mm.

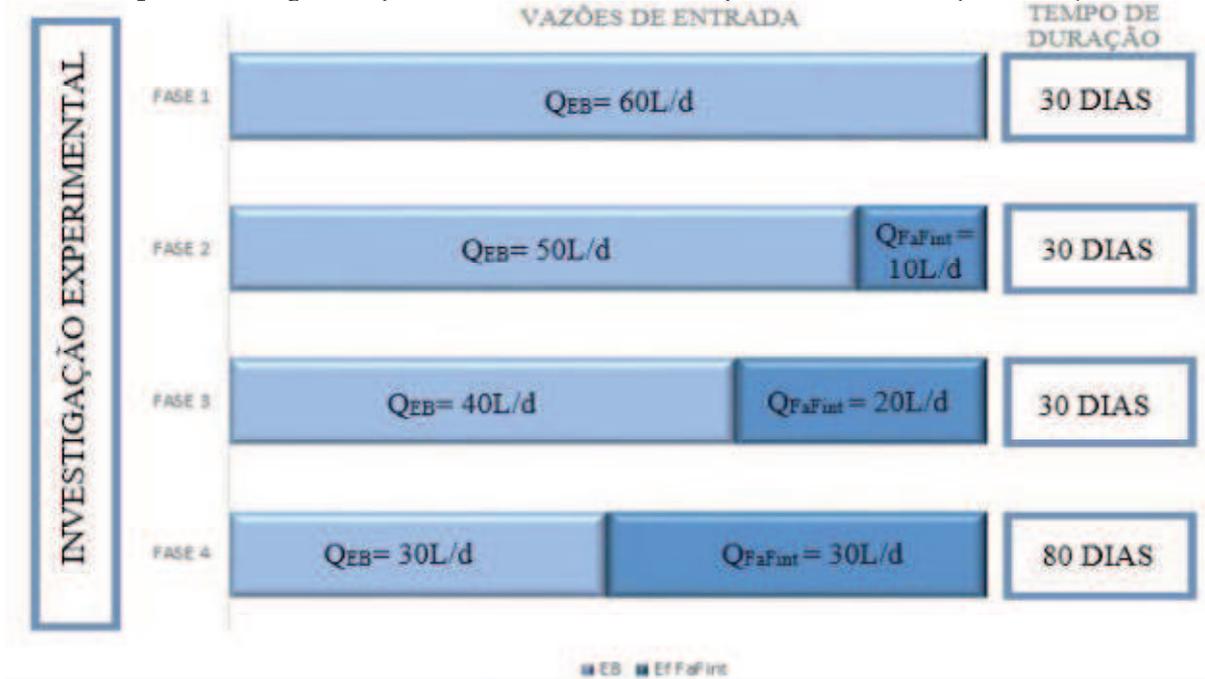
4.3 Delineamento experimental

O fluxograma apresentado na Figura 3, retrata a estratégia utilizada em cada fase de operação, mostrando as vazões de alimentação para o esgoto bruto e para a recirculação com efluente nitrificado, inserido no Reator Anaeróbio Híbrido, assim como, o tempo de duração de cada fase. O experimento foi dividido em quatro fases. Pode-se observar que em cada fase

foi aplicada uma proporção distinta entre esgoto bruto e efluente nitrificado, oriundo da recirculação do efluente final do sistema constituído pelo RAH e o FaFint, essa relação foi baseada em análises preliminares da literatura e estudos exploratórios em laboratório.

A partida do Reator Anaeróbio Híbrido (RAH) foi dada utilizando esgoto bruto como substrato e o efluente tratado foi lançado no Filtro de Areia de Fluxo Intermitente (FaFint). Esse procedimento objetivou promover a nitrificação do efluente do RAH. Após 20 dias, tempo suficiente para o crescimento da massa microbiana responsável pela nitrificação desse efluente, realizou-se a recirculação com efluente do FaFint para o RAH, cada fase com proporções distintas de esgoto bruto e recirculação do efluente nitrificado produzido pelo FaFint.

Figura 3: Fluxograma representativo das fases e suas respectivas vazões e tempo de duração.



FONTE: Próprio autor.

O efluente do RAH era direcionado para o FaFint, como o objetivo de oxidar as frações de nitrogênio, através da intermitência do fluxo, produzindo o efluente nitrificado.

A biomassa de partida do reator foi oriunda de um Reator Anaeróbio Híbrido (RAH), com 52 L de volume útil. As concentrações do inóculo em termos de sólidos totais e sólidos totais voláteis foram de 83g ST/L e 43 g SVT/L, respectivamente. O tempo para estabilizar as atividades metabólicas dos microrganismos foi estimada em 30 dias, após esse período deu-se início as análises de monitoramento.

Durante toda a pesquisa, a cidade de Campina Grande vivenciou o período de racionamento, sendo de quatro dias consecutivos da semana, sem abastecimento de água e três dias da semana o fornecimento de água era restabelecido, conseqüentemente, o esgoto da região tem suas características alteradas, tanto no aumento da concentração dos compostos que o constitui, quanto na variabilidade dos seus valores.

FASE 1 – Nesta etapa o RAH foi alimentado com 100% de esgoto bruto, para verificar a ocorrência da oxidação do nitrogênio amoniacal e oxidação do sulfeto no FaFint, assim como, quantificar a concentração de nitrato. A alimentação e recirculação foi realizada através de uma bomba dosadora com uma vazão média de 60 L.d⁻¹.

Com os ensaios das fases dois, três e quatro, pretendeu-se avaliar a oxidação de sulfetos no interior do RAH, a medida que se aumentou a quantidade de efluente nitrificado ao sistema anaeróbio, o nitrato oriundo da oxidação de nitrogênio amoniacal no FaFint foi utilizado como acceptor de elétrons na oxidação de sulfetos.

FASE 2- Nesta etapa foi inserida na alimentação do RAH um percentual de 83,36% de esgoto bruto e 16,7% de efluente nitrificado através da recirculação do líquido tratado no FaFint. Para isso, foi utilizado uma bomba dosadora com uma vazão média de 50L de esgoto bruto/dia e 10L recirculado/dia.

FASE 3 - Foi inserido ao sistema anaeróbio 67% de esgoto bruto e 33% foi recirculado oriundo do efluente nitrificado do FaFint, bombas dosadoras foram utilizadas para lançar esgoto bruto e efluente do FaFint ao RAH, com vazões média de 40L/d e 20L/d, respectivamente.

FASE 4 - Para a última fase, a proporção utilizada foi de 1:1 sendo esgoto bruto e efluente do FaFint, com vazões médias de alimentação de 30L/d para cada efluente.

4.4 Acompanhamento e monitoramento do sistema

Os parâmetros analisados durante a fase experimental, basearam-se em testes físico-químico. As metodologias e referências utilizadas encontram-se na Tabela 4, exceto as análises do nitrato. Quanto a amostragem, foram coletadas no afluente (EB), efluente do RAH e do FaFint, possibilitando o estudo e a supervisão dos objetivos da pesquisa.

As análises do íon nitrato presentes nas amostras foram determinados por Cromatografia de Íons, em um equipamento Dionex – Thermo Scientific, modelo ICS – 1100. Foi utilizada uma coluna aniônica Dinex Ion Pac AG23 e uma pré-coluna Dionex Ion Pac

AG23, com supressora ASRS300 de 2mm. Para a coluna cromatográfica catiônica, foi uma Dionex Ion Pac CS 12A, pré-coluna CS CG 12A, com supressora ASRS 300 2mm. O eluente da fase móvel constituiu de uma solução de Carbonato e Bicarbonato de Sódio.

Tabela 4: Indicadores de monitoramento do sistema

Variáveis	Métodos Analíticos	Referência
DQO	Titulométrico Refluxação Fechada	Seção 5220 C. / APHA et al. (2012)
Sulfato	Método Turbidimétrico	Seção 4500 E. / APHA et al. (2012)
Sulfeto	Método Iodométrico	Seção 4500 B / APHA et al. (2012)
Enxofre Elementar	Método do Cloreto de Bário	JORGENSEN et al. (1979)
pH	Potenciométrico	Seção 4500 / APHA et al. (2012)
Alcalinidade	Kapp	Seção BUCHAUER (1998)
NTK	Semi-micro Kjeldahl	Seção 4500 – NTK / APHA et al. (2012)
Nitrogênio Amoniacal	Semi-micro Kjeldahl	Seção 4500 – NH ₃ / APHA et al. (2012)
Nitrito	Colorimétrico Diazotização	Seção 4500 – NO ₂ B / APHA et al. (2012)

4.5 Análises estatísticas

A análise estatísticas, como a análise descritiva, o teste de Tukey, assim como, a análise visual de gráficos, foram realizadas utilizando o software Minitab 17.

A estatística descritiva foi realizada nos resultados obtidos durante as quatro fases de funcionamento do sistema operacional, para cada parâmetro examinado, de forma a proporcionar medidas de tendência central e medidas de variabilidade, conforme o Apêndice I.

Foram utilizados, na análise exploratória de dados quantitativos, a análise visual de gráficos do tipo box-plot. O gráfico de caixa, “box-plot”, é utilizado para permitir a visualização da tendência central e da variabilidade da série de dados durante o experimento.

Objetivando verificar múltiplas comparações e a diferença significativamente entre os resultados obtidos nas fases 1, 2, 3 e 4, de todos os indicadores de monitoramento estudados, utilizou-se o teste Tukey, com nível de significância de 5%, que estão apresentados no Apêndice I. As comparações foram realizadas entre os dados obtidos do afluente, efluentes do RAH e efluente do FaFint.

Para interpretação dos gráficos de intervalo de confiança de 95% de Tukey, deve-se observar a linha tracejada em zero, caso um intervalo não contiver zero, as médias correspondentes são significativamente diferentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os dados experimentais da primeira, segunda, terceira e quarta fases, contemplando os valores das frações de enxofre, das frações de nitrogênio, o pH, a alcalinidade total e a DQO. As relações entre as frações de enxofre e nitrogênio, nitrogênio e DQO, e as remoção de sulfeto e nitrogênio também estão expostas nesse item.

Foram utilizadas amostras de três pontos de coleta, sendo no esgoto bruto, no efluente RAH e no FaFint. Essa amostragem específica se fez necessária para compreender a proposta da pesquisa, o processo de oxidação de sulfetos, a nitrificação da amônia e a desnitrificação do nitrato.

5.1 Avaliação dos resultados das frações de enxofre durante operação do sistema experimental

Os dados das frações de enxofre foram analisados com base nas Figuras 4, 5 e 6 e na Tabela 5.

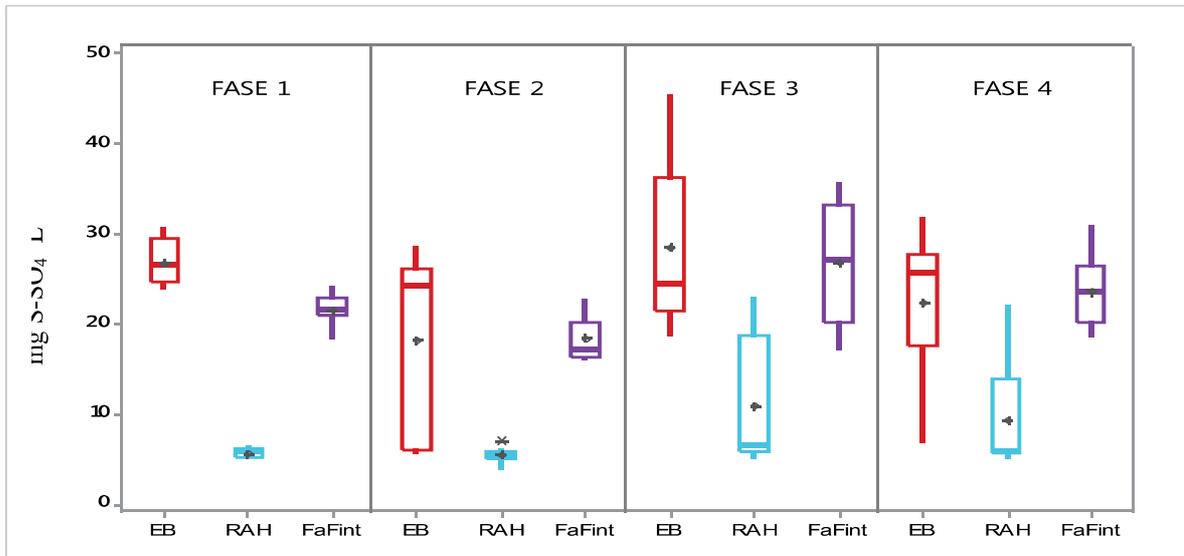
As concentrações de enxofre na forma de sulfato detectadas nas quatro fases de operação do sistema operacional, estão representadas na Figura 4.

Na fase 1, é observado um decaimento da concentração de sulfato – de 26,66 mg de $S-SO_4^{-2}/L$ para 5,65 mg de $S-SO_4^{-2}/L$ - após passar pelo tratamento anaeróbico. Esse comportamento é previsível, tendo em vista, que os compostos oxidados presentes no meio tendem a serem utilizados como aceptor final de elétrons na degradação da matéria orgânica. Essa concentração volta a aumentar – para 21,59 mg de $S-SO_4^{-2}/L$ - ao final da filtração de fluxo intermitente, sendo justificado pelo processo de oxidação da fração de enxofre a sulfato, na presença de oxigênio molecular advindo do FaFint.

Na fase 2, observou-se uma tendência semelhante à da fase 1, na qual apresentou uma diminuição média de 18,18 mg de $S-SO_4^{-2}/L$ no EB para 5,4 mg de $S-SO_4^{-2}/L$ no RAH. No entanto, volta a aparecer no efluente do FaFint, uma concentração média de 18,3 5,4 mg de $S-SO_4^{-2}/L$. Nessa fase, houve a recirculação de 10L/d do efluente nitrificado oriundo do FaFint, é possível que a fração de nitrato inserida, bem como a de sulfato, tenham sido consumidas durante o processo de desnitrificação, assim como, pelo material carbonáceo presente no esgoto.

Os resultados referentes a concentração de sulfato no afluente, nas fases 2, 3 e 4, foram responsáveis pelos maiores valores de dispersão. Os resultados relativos ao RAH nas fases 1 e 2 indicam uma pequena dispersão dos dados e conseqüentemente, médias bem mais próximas das medianas, não apresentando diferenças significativas, conforma a Figura 30 no Apêndice I.

Figura 4: Resultado de sulfato durante as quatro fases do experimento



FONTE: Próprio autor

Na fase 3 e 4, adicionou-se, no RAH, uma quantidade maior de efluente nitrificado – sendo aplicado uma vazão de 20L/d e 30 L/d, respectivamente. Essa condição promoveu a conversão parcial da fração de enxofre, na qual 33% foi a sulfato na fase 3, enquanto que na fase 4, obteve-se um percentual de 31%. Esse resultado revela uma anormalidade em ambientes anaeróbios, tendo em vista que os compostos oxidados serão utilizados na decomposição da matéria orgânica. No entanto, a inserção do efluente nitrificado pode ter colaborado para que o sulfato não tenha sido convertido totalmente para sua forma reduzida.

É também nessas fases (3 e 4) que a dispersão dos dados tem um aumento significativo. Apesar da maior quantidade de efluente nitrificado inserido, o teste de Tukey, apresentado na Figura 30, confirma que não houve diferenças significativas para esse tipo de efluente, quanto a concentração de SO_4^{-2} na fase anaeróbia.

Ao analisar as concentrações de sulfatos no FaFint, é notório uma efetiva oxidação dos compostos de enxofre nas quatro fases, mostrando que o nível de oxigênio presente neste ambiente foi o responsável pela oxidação dos compostos reduzidos de enxofre. O teste

paramétrico de Tukey (**Apêndice I**), mostra que não houve diferença significativa entre as fases 1 e 2, conseqüentemente, a quantidade de nitrato inserida no sistema não apresentou interferência durante essa etapa do tratamento.

Com relação a concentração de sulfato no FaFint, constatou-se um aumento no percentual de oxidação, esse comportamento foi observado a partir do aumento da concentração de nitrato e nitrito inserido ao sistema. Ao relacionar esse resultado com os da fase 1 e 2, julga-se que a fração de sulfato acumulada na fase anaeróbia, durante as fases 3 e 4, favoreceu o acréscimo na concentração de sulfato no efluente final.

Apesar do aumento na dispersão dos dados das fases 3 e 4, dos resultados de sulfato no FaFint, é explicado pelo aumento na concentração das frações de nitrogênio e enxofre inserida ao sistema, entretanto, os valores de média e da mediana se encontram bem próximos.

Na Figura 5, tem-se a concentrações de sulfetos, nas as quatro fases de funcionamento do sistema experimental, e durante a fase 1 e fase 4 do afluente, pode-se observar valores de dispersão maiores quando comparados com as fases 3 e 4. Esse comportamento é explicado pelo esgoto que alimentou o sistema, esse foi oriundo do poço úmido, que ao ser armazenado ocorre o acúmulo de lodo em excesso, promovendo a redução do sulfato, antes mesmo desse material entrar no reator. Enquanto que nas fases 2 e 3, pode-se verificar uma diminuição na concentração de sulfetos, bem como, na dispersão dos dados, tendo em vista que o esgoto utilizado advinha diretamente do interceptor leste da cidade.

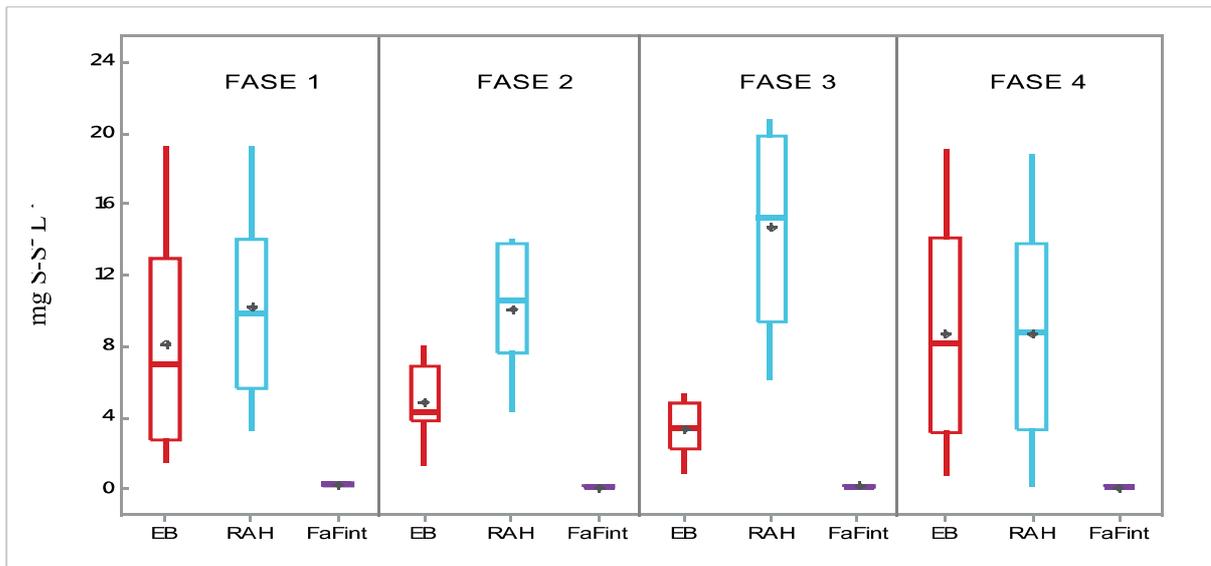
O aumento na concentração de sulfetos na fase 2 (em 52%) e na fase 3 (em 75%), revela que apesar da ocorrência de um acúmulo de sulfato no RAH, a quantidade de efluente nitrificado inserida ao sistema fora ineficiente para remover sulfetos em reatores anaeróbios. Enquanto que, a fase 4 apresenta uma menor formação do composto reduzido de enxofre, mantendo inalterada a concentração de sulfeto no afluente e no RAH, conforme a Figura 5.

Sabendo-se que a utilização de nitrato como oxidante predomina ao de sulfato, no entanto, a presença de nitrato em ambiente anaeróbio pode desencadear a competição entre as BRS e BRN por compostos orgânicos. Com base na energia de ativação mostrada nas Equações 02 e 12, pode-se afirmar, que o ganho energético pela redução de nitrato é aproximadamente 10 vezes maior que a redução do sulfato, e tem como consequência a queda na produção de sulfeto. A análise estatística, através do teste de Tukey, apresentado na Figura 28 (**Apêndice I**), confirma que houve diferença significativa entre a fase 1 (em que não houve

a recirculação do efluente do FaFint) e as fases que foram aplicadas a recirculação do efluente nitrificado.

Quanto a alta dispersão dos dados de sulfeto no RAH e identificando um comportamento semelhante em todas as fases estudadas nessa pesquisa, relacionou-se essa interação com o despendimento do gás presente na massa líquida para a massa gasosa, no entanto, esse não foi um parâmetro estudado.

Figura 5: Resultado de sulfeto durante as quatro fases do experimento



FONTE: Próprio autor

A utilização do filtro de fluxo intermitente é um sistema eficaz na remoção de sulfetos em pós-tratamentos de efluentes anaeróbios. Os resultados de sulfetos no FaFint, na fase 1, registraram uma concentração média de 0,2 mg de S-S²/L, nas demais fases foi possível observar um decaimento em mais de 50%, chegando a uma concentração de 0,08 2 mg de S-S²/L na fase 4. Esse processo é justificado pela disponibilidade de oxigênio molecular no meio reacional.

Ao examinar o gráfico da Figura 5, percebeu-se que além da pequena quantidade de sulfetos produzidos durante o tratamento no FaFint, em todas as fases operacionais, o grau de dispersão foi irrelevante, para esse indicador.

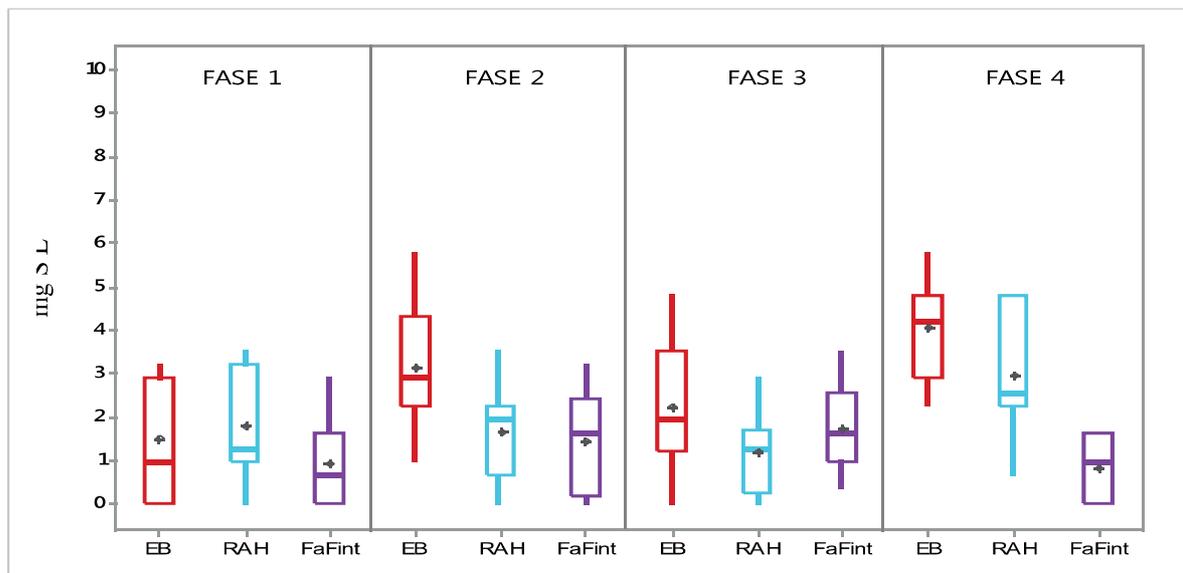
Na Figura 6, encontram-se as concentrações de enxofre elementar no esgoto bruto, no efluente do RAH e FaFint, nas quatro fases de operação. Os resultados revelam que houve um declínio na produção de enxofre elementar no RAH, nas fases que houve a injeção do efluente nitrificado. Ao correlacionar com os dados de sulfato e sulfeto (nas Figuras 4 e 5), respectivamente, pode-se ter ocorrido a redução do mesmo à sulfeto, visto que o enxofre

elementar é um composto de formação intermediária, além das condições anaeróbias do ambiente.

No efluente do FaFint, é possível observar uma diminuição na concentração de enxofre elementar, esse fato aponta para a conversão do enxofre elementar à sulfato, pois a intermitência do fluxo favorece a oxigenação do meio.

O teste de Tukey, conforme a Figura 26, do Apêndice I, revelaram que não há diferença significativa entre as fases, no efluente final do tratamento aplicado, portanto, as vazões de recirculados do efluente nitrificado, não foi representativa na formação de enxofre elementar.

Figura 6: Resultado de enxofre elementar durante as quatro fases do experimento



FONTE: Próprio autor

Há uma diferença estatística significativa, nos dados de enxofre elementar da fase 4 e as demais fases, tanto no esgoto bruto quanto no RAH, esses pontos podem ter sido influenciados pela forma de alimentação, que se deu do esgoto que vinha do poço úmido. O poço úmido acumula efluente oriundo do interceptor, para ser distribuído aos experimentos do laboratório, em contrapartida, dependendo do tempo que passe, alguns compostos passam por reações bioquímicas, devidos as interações entre os elementos, bem como a massa microbiana presentes no esgoto. Em consequência, é provável que o sulfato existente na composição do esgoto advindo da rede coletora de esgoto, tenha sido reduzido a enxofre elementar, devido as atividades metabólicas das BRSs.

A Tabela 5, apresenta os valores, em mg de S/d, das conversões das frações de enxofre entre a entrada do sistema, o RAH e FaFint. Permitindo examinar a interferência da inserção dos compostos oxidados de nitrogênio, que fora recirculado, na conversão dos compostos de enxofre presente no esgoto. O cálculo da concentração de enxofre, na fase 1 é baseado na Equação 15, e nas fases 2, 3 e 4, foi utilizada a Equação 16.

$$S = Q_{affl}(S - SO_4^{-2} + S - S^{-2} + S - S^0) \quad (15)$$

$$S = Q_{ENT} SO_4^{-2} + S^{-2} + S^0 + Q_{REC}(SO_4^{-2} + S^{-2} + S^0) \quad (16)$$

Onde:

Q_{affl} : vazão afluyente

Q_{REC} : vazão de recirculação (entrada do FaFint)

Ao analisar a Tabela 5, também é verificado que uma parcela da fração de enxofre permaneceu ausente no RAH, em todas as fases, de acordo com o resultado obtido em outras pesquisas, observou-se a produção de tiosulfato como produto intermediário no processo simultâneo de oxidação se sulfetos e desnitrificação em presença de carbono orgânico. Portanto, na presente pesquisa não foi possível analisar a concentração de tiosulfato, dessa forma, fica impossibilitado a realização de um balanço material dos compostos de enxofre para o sistema estudado (REYES-AVILA et al., 2004, MORAES et al., 2012 e CHEN et al., 2014).

Quanto a recuperação das frações de enxofre, percebeu-se que não foi possível recuperar 100% desses compostos, conforme é mostrado na Tabela 5. Na fase 1, houve uma perda de 37,38%, enquanto que na fase 2, essa perda foi diminuída para 21%, durante as fases 3 e 4, pode-se observar uma maior recuperação de enxofre, sendo 88,45% na fase 3 e 82, 3% na fase 4. Entretanto, três hipóteses podem ser consideradas para a ocorrência desse fenômeno, sendo: (1) Adesão do enxofre elementar formado no biofilme do material suporte do RAH, (2) partículas de enxofre elementar agregada ao lodo no RAH e (3) parte do sulfeto formado no interior do RAH foi perdido no biogás, afim de manter o equilíbrio entre a fração solúvel e gasosa.

A ocorrência da sulfetogênese fica visível, com o decréscimo dos valores de sulfato no e a ascensão dos sulfetos no RAH, para as fases 1, 2 e 3. Observou-se a formação de sulfetos no RAH durante a fase 1, isto é previsto no tratamento anaeróbio de águas residuárias que contém compostos de enxofre, tendo em vista a ação da Bactéria Redutoras de Sulfato (BRSs)

neste meio. Durante a fase 2, o comportamento é repetido, mesmo com a inserção de 10L/d de efluente nitrificado, a diferença entre sulfato e sulfeto é de 53,17%. Enquanto que na fase 3, a sulfetogênese ocorre com menor intensidade, apenas 26% de diferença entre sulfato e sulfeto. Na fase 4, encontra-se uma maior quantidade de sulfato que não fora convertido a sulfeto.

Tabela 5: Conversão das frações de enxofre no RAH e no FaFint

	Fase 1		Fase 2		Fase 3		Fase 4	
Entrada (mg de S/d)	2092,8		1508		1946,8		1788,6	
Conversão	RAH	FaFint	RAH	FaFint	RAH	FaFint	RAH	FaFint
S - SO ₄ ⁻²	339,2	1295,4	323,5	1098,5	651	1612,2	562,4	1418,4
S - S ²⁻	670,8	12,6	608,4	5,4	881,4	6,0	520,8	5,1
S - S ₀	106,8	2,6	99,0	87,0	70,8	103,8	192	48,6
Total	1116,8	1310,6	1030,9	1190,9	1603,2	1722,0	1275,2	1472,1

Gusseme et al. (2008), relataram que a presença de S, N e carbono orgânico, favorece a competição entre as desnitrificantes autotróficas e heterotróficas promovendo o decaimento na remoção de sulfato.

5.2 Comportamento das formas de nitrogênio durante a operação do sistema experimental

A finalidade da análises das frações de nitrogênio foi acompanhar o processo de nitrificação no FaFint e o processo simultâneo de desnitrificação e oxidação de sulfetos no RAH.

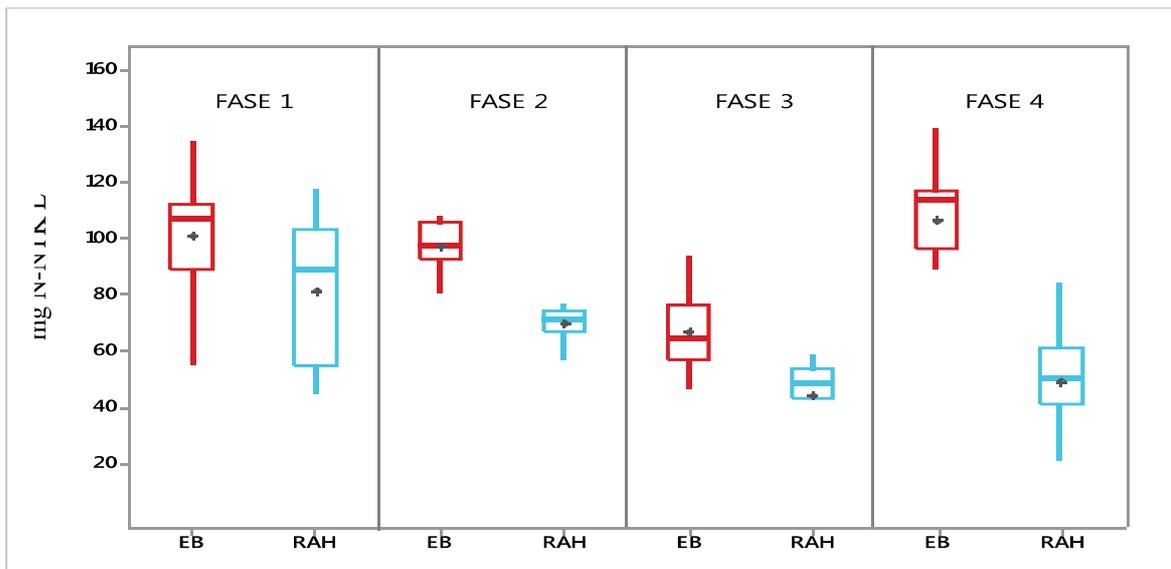
O método utilizado para quantificar o nitrogênio orgânico e amoniacal (Método semi micro Kjeldahl) não estava adequado para avaliar essas concentrações no efluente do FaFint, pois o nitrato acima de 10mg/L se comporta como interferente nesse método. Dessa forma, não será possível fazer o balanço de massa das frações de nitrogênio, nem analisar as frações de N-NTK no efluente do FaFint. Em contrapartida, considerar-se-á que não houve evolução da fração de nitrogênio orgânico.

De acordo com a Figura 7, um declínio na fração de N-NTK é apresentado nas 4 fases de operação do sistema, sendo progressivo da 1ª a 4ª fase.

Durante a fase 2 e fase 3, a remoção de N-NTK foi de 28% e 27%, de modo respectivo, entretanto, a eficiência de remoção de N-NTK foi maior, quando comparada com a fase 1 (20%), sendo explicada pela não introdução de NO_3^- e NO_2^- , no RAH. Admite-se que essa fração fora convertida a nitrogênio gasoso.

Em contrapartida, a fase 4 se destaca pelo aumento desse percentual, para 58%, sendo acentuado pelo aumento na vazão do efluente nitrificado e a presença do sulfeto.

Figura 7: Resultado de N-NTK durante as quatro fases do experimento



FONTE: Próprio autor

O resultado da análise de N-amoniaco do efluente oriundo do tratamento anaeróbio, comprova que na fase 1, ocorreu o processo de amonificação (Figura 8), isso é uma reação comum para esse tipo de tratamento, tendo em vista que o nitrogênio orgânico foi hidrolisado, sendo transformado em nitrogênio amoniaco. No FaFint ocorreu o consumo de 73% do nitrogênio amoniaco, conforme está demonstrado na Figura 8, devido ao efluente ter passado pela filtração de fluxo intermitente.

A amonificação não é vista nas demais fases, sendo justificado pela adição de nitrato ao sistema anaeróbio, através da recirculação do efluente do FaFint.

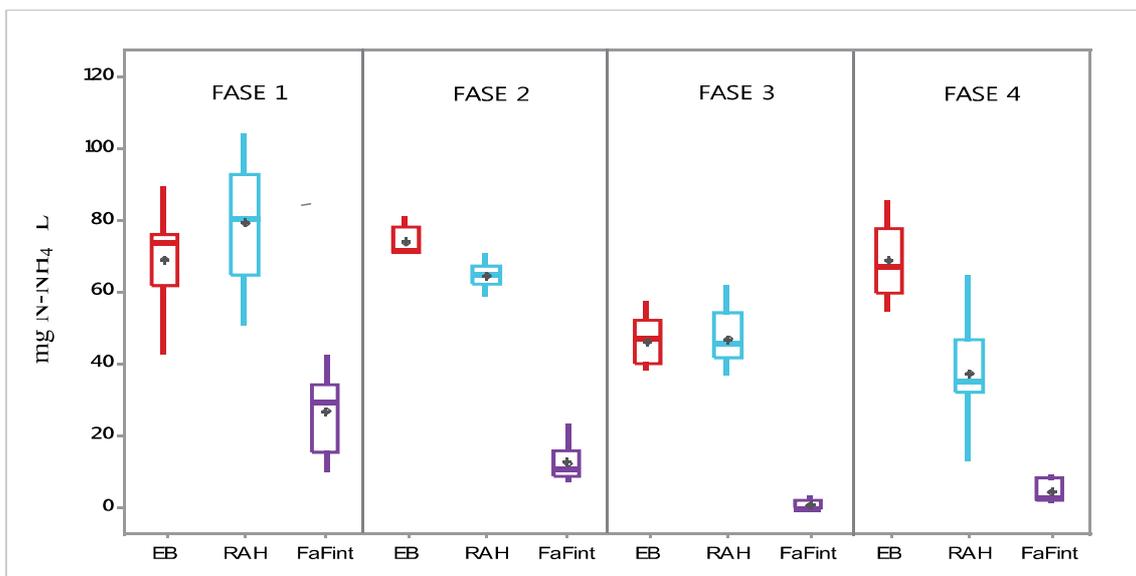
Na fase 2, no RAH, é observado que não houve formação do íon amônio, permanecendo 73% em sua forma reduzida, comparando com a fase 1, pode-se confirmar que a introdução de nitrato na fase anaeróbia teve influência na remoção desse composto. No FaFint, foi mantido um percentual de apenas 14% em nitrogênio amoniaco.

Na fase 3, no RAH, não foi observado processo de amonificação e nem remoção de nitrogênio, sendo mantido a concentração do íon amônio. Em contrapartida, foi nessa fase que houve a maior remoção de nitrogênio amoniacal durante o tratamento, chegando a 98,7% na FaFint, é possível que o período de operação do sistema tenha influenciado no desempenho dessa fase, julgando que fora um intervalo chuvoso, conseqüentemente, obtendo um percentual menor em todos os elementos do esgoto de alimentação.

Constatou-se no RAH na fase 4, uma remoção de 56% de nitrogênio amoniacal, pressupondo-se que a inserção do nitrato promoveu o processo de desnitrificação autotrófica concomitante com a desnitrificação heterotrófica, haja vista, que as condições eram favoráveis para ocorrência desse processo, pois o pH encontrava-se entre 7,0 e 8,0, abundância em matéria orgânica e disponibilidade de receptores de elétrons (nitrato).

De acordo com alguns pesquisadores, a presença de sulfeto, nitrato e carbono orgânico no mesmo afluente, promove o crescimento de organismos capazes de realizar a desnitrificação autotrófica e heterotrófica ao mesmo tempo. Gusseme et al. (2008) e afirmam que o acetato inserido no sistema foi completamente consumido no processo heterotrófico de redução de nitrato à nitrogênio gasoso, enquanto que as frações de enxofre foi transformada em enxofre elementar, polissulfetos e sulfatos.

Figura 8: Resultado de nitrogênio amoniacal durante as quatro fases do experimento



FONTE: Próprio autor

Souza et al (2013), relataram o aumento da eficiência da desnitrificação quando organismos heterotróficos, responsáveis pela remoção das frações de nitrogênio, durante o pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbico, coexistem com receptores de elétrons para

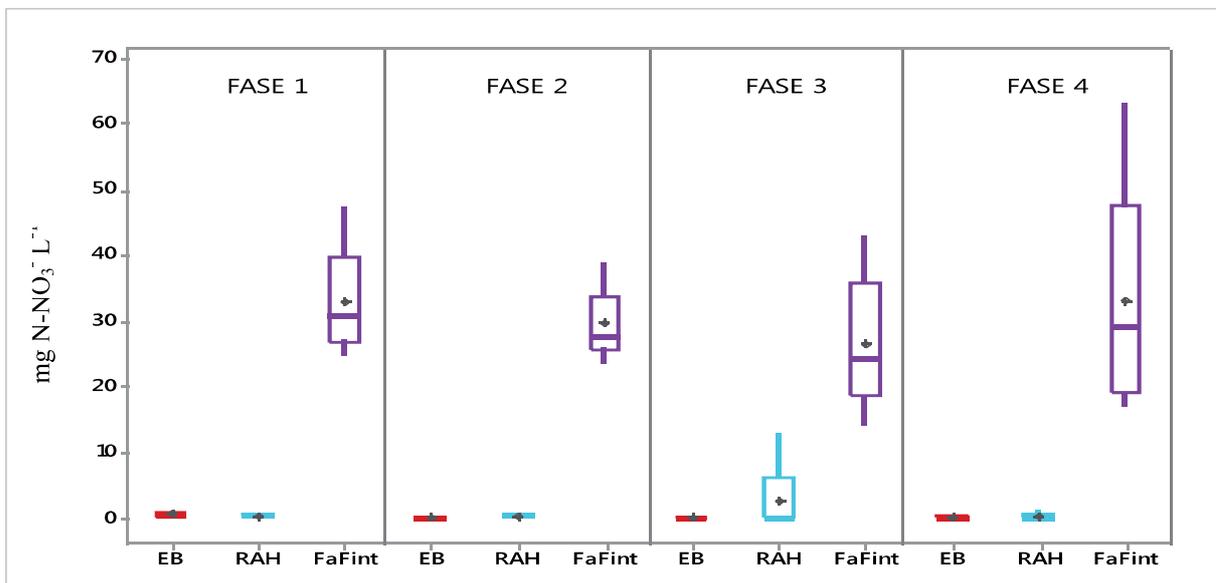
realizar a desnitrificação autotrófica. Essa pesquisa alcançou o consumo total de sulfeto produzindo sulfato e 92% de desnitrificação.

O efluente do FaFint, na fase 4, apresentou uma remoção de N-amoniacal de 86,6%, esse resultado evidencia a eficiência do filtro de fluxo intermitente, bem como, a ocorrência da desnitrificação, com 54% de remoção da carga nitrogenada.

Examinando as figuras 9 e 10, analisa-se os resultados de nitrato e nitrito, respectivamente. Quanto ao efluente do RAH, é perceptível a presença de uma pequena quantidade desses óxidos de nitrogênio, tanto no esgoto bruto, quanto no reator anaeróbico, em todas as fases, esse resultado é esperado, porque o meio não apresenta condições para oxidação e ou manter compostos oxidados.

A eficiência na oxidação do nitrogênio reduzido no FaFint, também são apresentadas nas figuras 9 e 10. Pode-se lê que na fase 1, fase em que não houve inserção do efluente nitrificado, 58% dos compostos nitrogenados, mantido no sistema, permaneceu na forma oxidada, sendo 7,1% dessa fração na forma de nitrito.

Figura 9: Resultado de nitrato durante as quatro fases do experimento



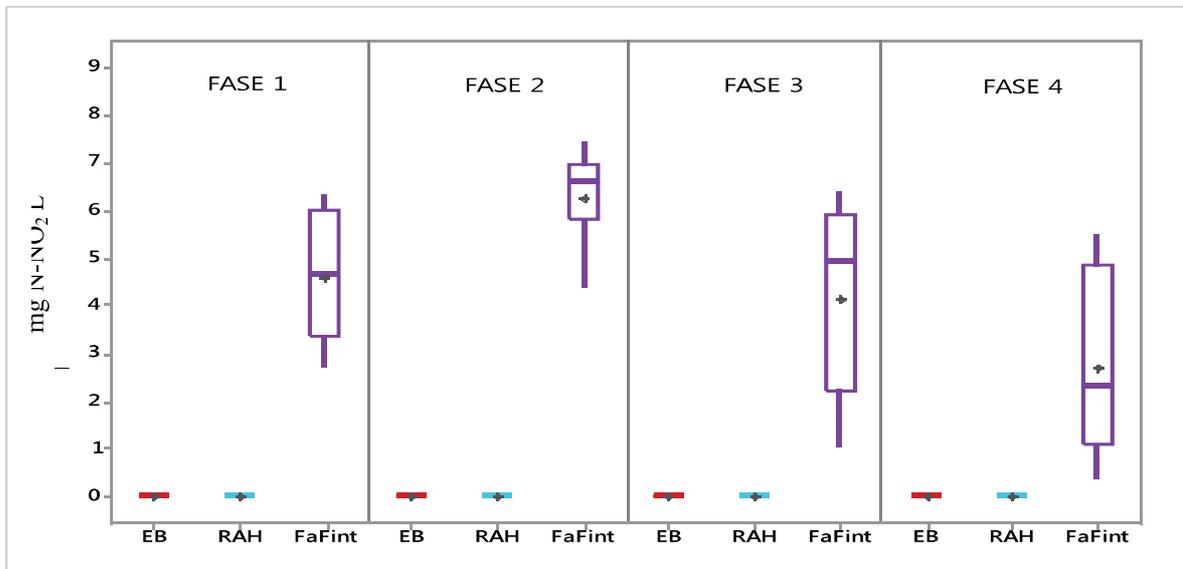
FONTE: Próprio autor

Na fase 2, na qual foi recirculado 10L/d do efluente do FaFint, 12,9 % se manteve na forma de nitrito e 61,4% na forma de nitrato.

Nas fases 3 e 4, não houve diferença significativa no processo de oxidação formando nitrato, tendo um percentual de 82,9% na fase 3 e 82,3% na fase 4. Nessas fases carga

nitrogenada inserida ao sistema foi bem menor, devido aumento nas vazões de recirculação, aumentando a eficiência de oxidação do FaFint, quando comparada com as fases 1 e 2.

Figura 10: Resultado de nitrito durante as quatro fases do experimento



FONTE: Próprio autor

O nitrito é um produto intermediário, normalmente, sua formação advém da oxigenação insuficiente do meio. Apesar da sua pequena quantidade (entre 4 e 7%), foi identificado sua presença em todas as fases, apresentando diferenças significativas entre a fase 2 com a 3 e 4, demonstrando que o tempo de uso do FaFint, pode ter influenciado no processo de formação desse composto.

Na Tabela 6, são apresentados os valores, em mg de N/dia, das conversões das frações de nitrogênio entre o afluente, o efluente do RAH e do FaFint. Permitindo examinar a interferência da inserção dos compostos de nitrogênio, que fora recirculado, na conversão dos compostos de nitrogênio presentes nos esgotos. A estimativa da concentração de nitrogênio, na fase 1 é baseado na Equação 17, e nas fases 2, 3 e 4, foi utilizada a Equação 18.

$$N = Q_{afl} (N - NTK + N - NO_3^- + [N - NO_2^-]) \quad (17)$$

$$N = Q_{afl} (N - NH_4^+ + N - NO_3^- + [N - NO_2^-]) + Q_{REC} (N - NH_4^+ + N - NO_3^- + [N - NO_2^-]) \quad (18)$$

Examinando a Tabela 6, pode-se verificar as concentrações das frações de nitrogênio que adentraram no sistema operacional e as conversões a nitrogênio orgânico, nitrogênio

amoniaco, nitrato e nitrito, realizadas durante o processo de tratamento em cada fase. Observou-se remoções entre 36 e 46%.

Esse comportamento também é visível no efluente do RAH, julga-se que os microrganismos heterotróficos com ações desnitrificantes, foram atuantes no ambiente de anaerobiose. Souza (2011), experimentou a retirada de sulfeto como fonte doadora de elétrons, e observou a ocorrência de 26% na eficiência da desnitrificação, afirmando que a complexidade do meio existente no reator, favorece as atividades de organismos heterotróficos responsáveis pela desnitrificação.

Tabela 6: Conversão das frações de nitrogênio no RAH e no FaFint

	Fase 1		Fase 2		Fase 3		Fase 4	
Entrada (mg de N/d)	6088,8		5347,3		3395,8		4535,34	
Conversão	RAH	FaFint	RAH	FaFint	RAH	FaFint	RAH	FaFint
N-org	124,8	-----	318,0	-----	175,2	-----	786,6	-----
N-NH ₄ ⁺	4209,6	1618,2	3883,8	752,4	2835,6	45,6	1990,8	265,8
N-NO ₃ ⁻	23,7	1986,0	20,4	1794,0	53,0	1591,8	22,2	2002,2
N-NO ₂ ⁻	0,78	277,2	0,6	376,2	0,9	246,0	0,3	163,2
Total	4358,8	3881,4	4222,8	2922,6	3064,7	1883,4	2799,9	2431,2

Yang et al. (2016), demonstraram em sua pesquisa, quando avaliaram a emissão de N₂O empregando sulfeto na desnitrificação autotrófica, que o processo aplicado pode reduzir significativamente os males causados pelos gases do efeito estufas dos efluentes do tratamento anaeróbio, à medida que as frações de nitrogênio é transformada em nitrogênio gasoso.

As fases que tiveram maior remoção dos compostos nitrogenados, foram as que receberam efluente nitrificado na fase anaeróbia, esse fato confirma que é possível a ocorrência da desnitrificação autotrófica, em paralelo com a desnitrificação heterotrófica (na presença de carbono orgânico).

O nitrato e nitrito adicionado ao sistema foram utilizados como doador de elétrons no processo de desnitrificação, assim como, receptor de elétrons na oxidação de sulfeto. Esse

fato é comprovado pelo desaparecimento das frações de nitrogênio do sistema e do acúmulo de sulfato no interior do RAH nas fases 3 e 4.

5.3 Comportamento da interação dos compostos de nitrogênio, enxofre e material carbonáceo

Na Tabela 7, está apresentada a relação molar N/S, N/DQO, a remoção das frações de nitrogênio e a remoção de sulfeto em cada fase estudada.

Para calcular a relação N/S, utilizou-se a concentração de nitrato inserido dividido pela fração de enxofre total na entrada do sistema, assim, avaliou-se a oxidação do sulfeto e a desnitrificação no sistema anaeróbio.

Para a relação N/DQO, levou-se em consideração a fração total de nitrogênio inserido no sistema dividido pela DQO total de entrada.

A fase 3, que apresentou melhor remoção de nitrogênio, também se detectou a menor remoção de sulfetos totais, utilizando a relação N/S=0,73.

A energia de Gibbs para redução de sulfato ($\Delta g^\circ = -47 \text{ KJ/mol SO}_4^{-2}$) é menos favorável do que para a reação de redução de nitrato produzindo nitrogênio molecular na presença de matéria orgânica ($\Delta g^\circ = -495 \text{ KJ/mol NO}_3^-$). Apesar da concentração de nitrato inserida ao sistema ter sido insuficiente para promover a oxidação total do sulfeto gerado no tratamento anaeróbio, é possível observar, através do acúmulo de sulfato no RAH, que o processo é favorável as Bactérias Redutoras da Nitrato (BRNs).

Gusseme et al. (2009), após testarem a oxidação de sulfetos simultaneamente com a desnitrificação de nitrato, concluíram que, o êxito da remoção de sulfetos e nitrogênio está nas condições ambientais que favorecem a microbiota responsável pela coexistência do processo de desnitrificação autotrófica e heterotrófica durante o processo de tratamento aplicado.

Tabela 7: Relação N/S, N/DQO, percentual de remoção das frações de Nitrogênio e remoção de sulfetos para cada fase do experimento.

	RELAÇÃO N/S	RELAÇÃO N/DQO	REMOÇÃO FRAÇÕES N	REMOÇÃO S ⁻²
FASE 1	-----	-----	35%	98,12%
FASE 2	0,55	0,13	47%	99,11%

FASE 3	0,73	0,15	49%	99,32%
FASE 4	1,39	0,21	48%	98,96%

Algumas pesquisas realizadas nas últimas décadas apresentaram alta eficiência na remoção de sulfetos, bem como, no processo de desnitrificação. Moraes et al. (2012), ao avaliar o efeito da concentração de sulfeto no processo de oxidação de compostos de enxofre e simultaneamente a desnitrificação autotrófica de nitrato, utilizando esgoto doméstico sintético, obteve uma maior produção de sulfato, com consumo total de sulfeto, e 98,5% de eficiência na remoção de nitrogênio, ao aplicar uma razão molar de N/S igual a 0,8.

Souza et al. (2013) aplicaram relações molares de N/S no intervalo de 0,8 e 4,6, no pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios, obtiveram 92% de desnitrificação e consumo completo da concentração de sulfeto aplicada formando sulfato, quando operado com uma relação de 2,1.

Em contrapartida, Yang et al. (2016), testaram concentrações de sulfeto - entre 0 e 5g de S/L - para promover o processo de desnitrificação autotrófica, concluíram o consumo total das frações de nitrato e sulfeto, convertendo as frações de enxofre para sua forma mais oxidada (sulfato) e zerando a emissão de N_2O , com uma relação N/S de 0,2, sendo controversa, a estequiometria do processo em estudo.

De forma antagônica, Beristain-Cardoso et al. (2008), utilizando uma relação N/S de 7,7, obtiveram remoção de 100% de nitrato, sulfeto e acetato produzindo nitrogênio gasoso, sulfato e carbono orgânico.

Os resultados dessa pesquisa, reafirmam o parecer dos autores consultados, em que a relação carbono/nitrogênio é um parâmetro importante que pode ser utilizado para controlar o destino da oxidação de sulfeto (BERISTAIN-CARDOSO et al., 2008; ZHU, I., 2012).

5.4 Avaliação dos resultados de DQO

Os valores encontrados de DQO para cada fase, são mostrados na forma de gráficos box-plot, conforme a Figura 11.

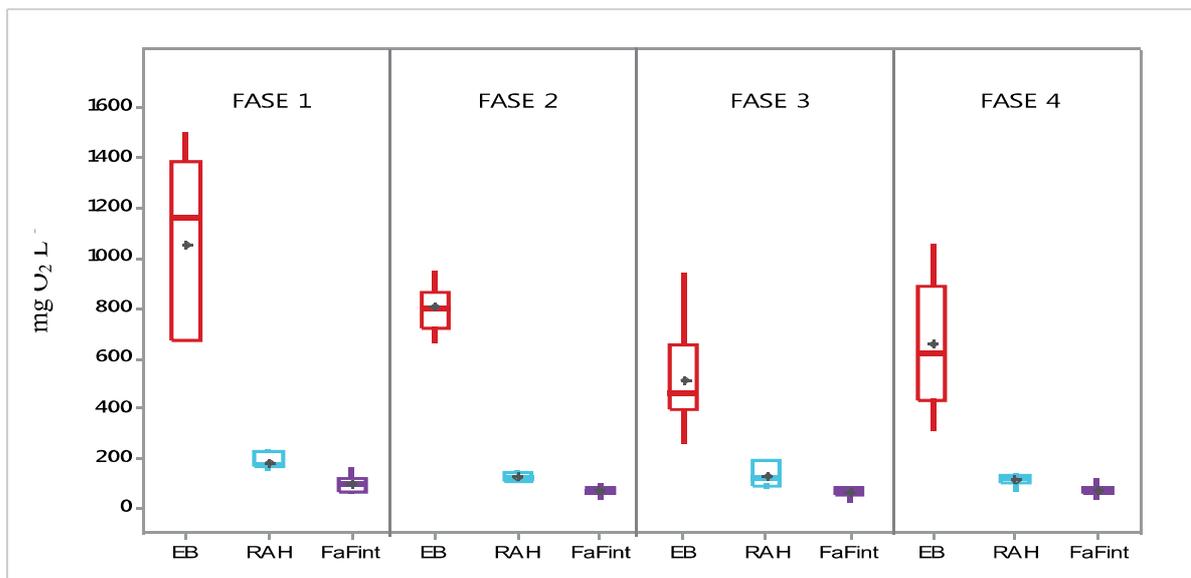
Durante a fase 1, atingiu-se uma remoção de matéria orgânica maior que 90%, na fase 2, 91% e as demais fase 86% e 89%. Tal fato demonstra que a adição de efluente nitrificado não teve uma participação efetiva na remoção de matéria orgânica. Essa qualidade no efluente

final, se dá pela projeção do sistema experimental, combinando tratamento anaeróbio ao tratamento aeróbio.

O efluente do RAH, nas fases 3 e 4, período em que se aumentou a vazão de recirculação do efluente nitrificado, apresentou uma diminuição na remoção de DQO, em comparação com a fase 1. Chen et al. (2014) e por Reyes-Avila et al. (2008), também observaram esse comportamento quando empregaram carbono orgânico, sulfeto e nitrato no mesmo reator, no entanto, a remoção de sulfeto e nitrogênio tem sua eficiência aumentada.

Analisando o sistema anaeróbio isoladamente, tem-se uma remoção de até 82%, na fase 2. Essa tendência também é vista quando o reator recebe uma carga maior de DQO (média de 1051 mg O₂/L). Quando a carga de entrada de DQO foi reduzida em 50%, na fase 3, foi reduzido o percentual de remoção para 74%, essa situação é típica devido a maior taxa de crescimento da biomassa celular quando há contribuições de carbono maior.

Figura 11: Representação gráfica dos resultados de DQO durante as quatro fases do experimento



FONTE: Próprio autor

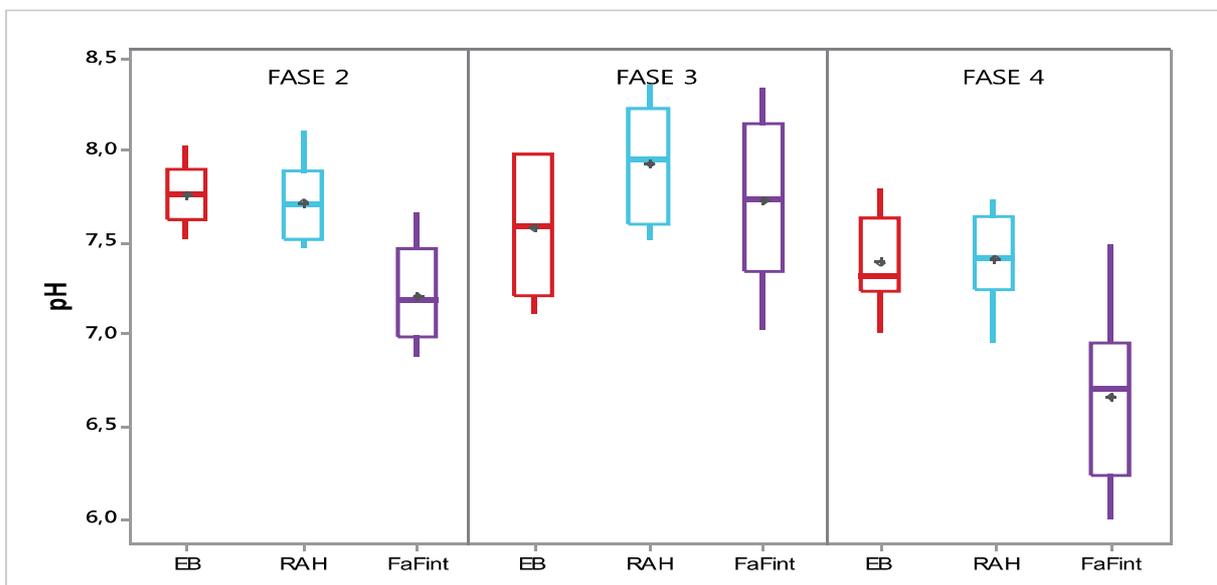
5.5 Avaliação dos resultados de pH e alcalinidade total

Os resultados de pH nas fases 2, 3 e 4 estão expressos graficamente, na Figura 13. Nota-se que os valores indicados no EB, variaram entre 7,4 e 7,8. No RAH, esses valores tiveram uma leve inclinação para o aumento do pH, representando fenômenos característicos do tratamento utilizado, como a conversão de matéria orgânica em metano (conforme a Equação 01), o processo de sulfetogênese (como mostra a Equação 02) e a desnitrificação heterotrófica (de acordo com a Equação 12).

O controle da concentração de íons hidrogênio em sistemas anaeróbios, é importante pois as atividades metanogênicas podem ser completamente inibidas em meio ácido (menor que 5,0) e em meio muito alcalino ocorre a desintegração dos grânulos microbianos. Por isso, a faixa de pH considerada ótima para digestão anaeróbia é entre 6,5 e 7,5 (LEITÃO et al., 2006).

De acordo com Appels et al (2008), em valores de pH baixo, ocorre a produção de ácido acético e ácidos butíricos, enquanto que em $\text{pH} = 8,0$ ocorre a conversão à ácido propiônico. Baseado nisso, a fase 2, pode-se perceber que os ácidos voláteis gerados nesse sistema, estava com uma predisposição na produção de ácidos propiônicos.

Figura 12: Representação gráfica dos resultados de pH durante as fases 2, 3 e 4 do experimento



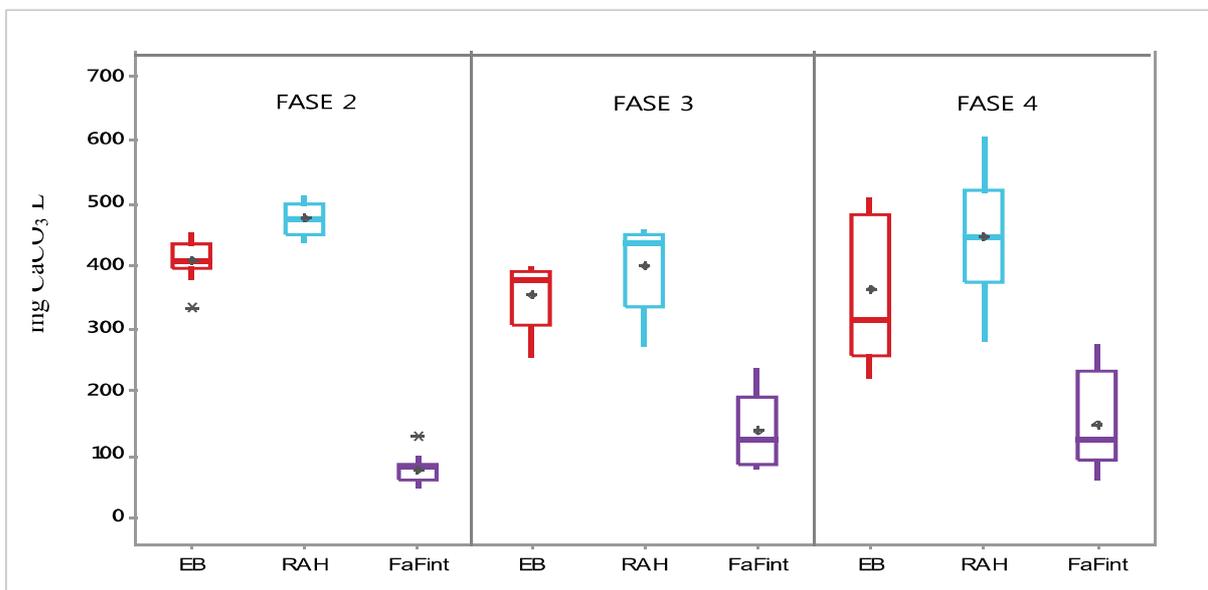
FONTE: Próprio autor

O pH no sistema aeróbio apresentou um declínio, principalmente, na fase 4 (de $7,39 \pm 0,25$ para $6,66 \pm 0,46$), esse processo é comum no tratamento de efluentes contendo nitrogênio em sua forma reduzida, utilizando filtro de fluxo intermitente. O fenômeno é justificado pela produção de prótons de hidrogênio durante o processo de nitrificação, consequentemente, ocorre o consumo da alcalinidade. Na fase 2, o pH medido foi $7,21 \pm 0,25$, e $7,73 \pm 0,47$ na fase 3, a pouca variação do potencial hidrogeniônico, nessas duas fases, demonstra que a influência do processo de nitrificação não causou desequilíbrio das comunidades microbiológicas.

O processo de desnitrificação heterotrófico em simbiose com o processo de nitrificação, consumindo todo o nitrogênio amoniacal, pode ter mantido o equilíbrio entre os ácidos gerados e o carbonato consumido na fase 3 do FaFint.

Com relação a alcalinidade total, foram medidas as fases 2, 3 e 4, observa-se na Figura 14 que ocorreu uma geração de alcalinidade em todas as fases medidas, no RAH, esse evento é característico do tratamento anaeróbico devido a liberação de CO_2 e íons carregados positivamente durante o consumo de matéria orgânica, devido a produção de alcalinidade. Além disso, a combinação do íon amônio promove a formação de bicarbonato de amônio, no decorrer da digestão anaeróbia. O processo de desnitrificação heterotrófica, mostrado na Equação 8, também produz alcalinidade.

Figura 13: Representação gráfica dos dados de alcalinidade total durante as fases 2, 3 e 4 do experimento



FONTE: Próprio autor

Como as bactérias metanogênicas tem suas atividades metabólicas otimizadas em meio com pH entre 6,5 e 7,8, o tamponamento do pH na degradação anaeróbia deve ser suficiente para neutralizar os ácidos voláteis advindo da degradação do carbono orgânico, mantendo o meio em equilíbrio dinâmico.

Quanto ao filtro de areia de fluxo intermitente, percebe-se um consumo de alcalinidade de acordo com as considerações feitas por van Haandel e Marais (1999), que afirmam, para cada mg de amônio oxidado durante o processo de nitrificação tem-se 7,14 mg de CaCO_3/L consumido, dessa forma, faremos algumas observações sobre os resultados encontrados nessa pesquisa:

- Na fase 2, houve o consumo de 399 mg/L de alcalinidade total, fazendo a relação supracitada, percebe-se uma remoção de 52,2 mg de N-NH_4^+ /L. Quando confrontada com as concentrações de nitrato e nitrito, temos um déficit de 16 mg de N/L, considera-se que essa fração foi convertida a nitrogênio gasoso e processos assimilativos de biomassa.
- Na fase 3, verifica-se o consumo de 261 mg de alcalinidade total /L, formando uma média de 30 mg de N/L na forma de nitrato e nitrito, resultando em consumo de 6mg de CaCO_3 /L para as atividades metabólicas e processo de desnitrificação autotrófica.
- Na fase 4, o consumo foi de 296 mg de alcalinidade total/L, removido uma média de 29 mg de N-NH_4^+ /L e oxidado a nitrato e nitrito 36,09 mg de N/L.

Sabendo-se que o processo de desnitrificação autotrófica também consome alcalinidade, como é mostrado nas Equações 5, 6, 7 e 8, pode-se afirmar que o decréscimo no potencial de tamponamento no FaFint, foi ocasionado pelo processo de nitrificação, desnitrificação autotrófica e assimilação da microbiota desse meio. Nessa fase, interpreta-se que o restante da fração de nitrogênio oxidada, deve ter se transformado a nitrogênio amoniacal, pelo processo de desnitrificação.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu avaliar o uso de efluente nitrificado em reatores anaeróbios, para oxidar sulfetos, tratando esgoto doméstico, permitindo também, ampliar o conhecimento sobre o processo de nitrificação em Filtro de Areia de Fluxo Intermitente como pós-tratamento, bem como, a remoção de matéria orgânica e remoção de compostos nitrogenados em um sistema composto por um Reator Anaeróbio Híbrido e um Filtro de Areia de Fluxo Intermitente. Com base nos resultados obtidos pode-se destacar as seguintes conclusões principais:

Quanto a conversão dos compostos de enxofre. O desempenho do sistema compacto (RAH+FaFint), proporcionou uma eficiência de remoção de sulfetos variando de 94% a 99,8%. Na quarta fase, o sistema apresentou um maior desempenho na oxidação de sulfetos, sendo constatado 31% na forma de sulfato e 10% na forma de enxofre elementar, viabilizando a recirculação de efluente nitrificado em reatores anaeróbios.

Quanto a remoção dos compostos de nitrogênio. O processo de desnitrificação ocorre nos dois reatores. Na fase 1, ocorreu remoção das frações de nitrogênio de 36%, sendo 28% na etapa do sistema anaeróbio. Enquanto que na fase 4, esse percentual aumenta para 46%, sendo 38% no RAH, confirmando a utilização de nitrato e nitrito como aceptores de elétrons.

Quanto a relação entre o nitrogênio e o enxofre. A avaliação da relação molar N/S igual a 0,73, representou a maior remoção de sulfetos e das frações de nitrogênio, contribuindo para minimizar o mau odor durante o tratamento.

Quanto a remoção de material carbonáceo. O sistema compacto (RAH+FaFint) tratando esgotos sanitários, proporcionou um percentual de remoção de DQO variando de 87 a 91% de remoção.

A fase 4, que foi alimentada usando a proporção de 1:1 de esgoto bruto e efluente nitrificado, a eficiência de remoção do material carbonáceo foi 90%, mostrando que, para esse parâmetro, a recirculação do efluente nitrificado não apresentou alterações significativas, no entanto, a combinação de sistemas alternados de tratamento, além de contribuir na remoção de nitrogênio do meio, reduz significativamente as frações de carbono e o mau odor.

7 REFERÊNCIAS

ANDRADE, C. C., SOUSA, J. T., HENRIQUE, I. N., JÚNIOR OLIVEIRA, J. L., MELO, J. K. A. Sistema compacto de tratamento descentralizado de esgoto doméstico na região semiárida do Brasil. **Saneamento Ambiental**, p. 16-21, 2014.

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

APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 755-81, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13969**: Tanques sépticos-unidades de tratamento complementar e disposição final de efluentes líquidos: projetos, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997.

BRAHMACHARIMAYUM, B.; GHOSH, P. K. Sulfate bioreduction and elemental sulfur formation in a packed bed reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 1287-1293, 2014.

BERISTAIN – CARDOSO, R., TEXEIR, A., SIERRA-ALVAREZ, R., FIELD, J. A., RAZO-FLORES, E., GÓMEZ, J. Simultaneous sulfide and acetate oxidation under denitrifying conditions using an inverse fluidized bed reactor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 1197-1203, 2008.

BITTON, G. **Wasterwater Microbiology**. 3^a ed. John Wiley & Sons. 2005, 746 p.

BURGES, J. E.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. Developments in odour control and waste gas treatment biotchnology: a review. **Biotechnogy Advences**, v. 19, p. 35-63, 2001.

BØDTKER, G., THORSTENSON, T., LILLEBØ, B. P., THORBJØRNSSEN, B. E., ULVØEN, R. H., SUNDE, E., TORSVIK, T. The effect of long-term nitrate treatment on SRB activity, corrosion rate and bacterial communit composition in offshore water injection systems. **Journal Industrial Microbiology Biotechnology**, v. 35, n. 12, p. 1625-1636, 2008.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, Projeto PROSAB. 1999. 464p.

CIRNE, D. G., VAN DER ZEE, F. P., FERNANDEZ-POLANCO, M., FERNANDEZ-POLANCO, F. Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. **Rev Environ Sci Biotechnol**, p. 93-105, 2008.

CHEN, C., LIU, L., LEE, D., GUO, W., WANG, A., XU, X., ZHOU, X., WU, D., REN, N. Integrated simultaneous desulfurization and denitrification (ISDD) process at various COD/sulfate ratios. **Bioresource Technology**, p. 161 – 169, 2014.

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

CRUZ, L. M. O., STEFANUTTI, R., FILHO CORAUCCI, B., TONETTI, A.L. Coconut shells a filling material for anaerobic filters. **Springer plus**, 2013.

ENERGY INSTITUTE. The stimulation of nitrate-reducing bacteria (NRB) in oilfield systems to control sulphate-reducing bacteria (SRB), microbiologically influenced corrosion (MIC) and reservoir: an introductory review. London: Energy Institute, 2003. 24p.

FORQUET, N.; WANKO, A.; MOSÉ, R.; SADOWSKI, A. Diphasic modelling of vertical flow filter. **Ecological Engineering**. v. 35, p. 47-56, 2009.

GARBOSSA, L. H. P., **Avaliação de sistemas anaeróbio-aeróbio com biomassa imobilizada para remoção de matéria carbonácea e nitrogênio de esgoto e uso de biogás na desnitrificação**, 2006, p. 125 (Tese de Doutorado). Programa de Pós Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2006.

GARCIA, G. P. P. **Estudo do desempenho e da comunidade microbiana de biorreatores tratando efluente anaeróbio contendo sulfeto**, 2014, 120p. (Tese de Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

GUSSEME, B., SCHRYVER, P., COOMAN, M., VERBEKEN, K., BOECKX, P., VERSTRATE, W., BOON, N. Nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacteria as microbial oxidants for rapid biological sulfide removal. **FEMS Microbiol Ecol**, v. 67, p. 151-161, 2008.

HENZE, M., HARREMÖES, P., JANSEN, J. L. C., ARVIN, E., **Wastewater treatment: biological and chemical processes**. Lyngby: Springer, ed 2, 1997, 383 p.

HUANG, C., LI, Z., CHEN, F., LIU, Q., ZHAO, Y. GAO, L., CHEN, C., ZHOU, J., WANG, A. Efficient regulation of elemental sulfur recovery through optimizing working height of upflow anaerobic sludge blanket reactor during denitrifying sulfide removal process. **Bioresource Technology**, p. 1019 – 1023, 2016.

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

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

LAU, G. N., SHARMA, K.R., CHEN, G.H., VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Integration of sulfate reduction, autotrophic denitrification and nitrification to achieve low-cost excess sludge minimization for Hong Kong sewage. **Water Science & Technology**, v. 53 n. 3, p. 227-235, 2006.

LEITÃO, R.C., VAN HAANDEL, A.C., ZEEMAN, G., LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1105-1118, 2006.

LIMA, D. A., SOUSA, J. T., LIMA, J. F., SOUSA, T. A. T., HENRINQUE, I. N. Tratamento de esgotos domésticos em reator anaeróbio híbrido seguido de reator com algas imobilizadas. **Revista AIDIS**, v. 8, n. 2, p. 270-285, 2015.

MANDIGAN, M.T., MARTINKO, J. M., BENDER, K. S., BUCKLEY, D. H., STAHL, D. A. *Microbiologia do Brock*. Porto Alegre: ARTMED, ed 14, 2016, 1032 p.

METCALF & EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Porto Alegre: AMGH, ed 5, 2016, 1980 p.

MORAES, B. S., SOUZA, T. S. O, FORESTI, E. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. **Process Biochemistry**, v. 46, p. 1395-1401, 2012.

MORAES, B. S., ORRÚ, J. G. T., ANDRADE, C. C., FONSECA, D. F., FORESTI, E. Shortcut nitrification-denitrification coupled with sulfide oxidation in a single reactor. **Microbial & Biochemical Technology**, v. 6, p. 87-95, 2014.

NAKHLA, G. e FARROQ, S. Simultaneous nitrification-denitrification in slow sand filters. **Journal Hazardous Materials**, p. 291-303, 2003.

NANDA, J., WHITELEY, C. G., CHANG, J., LEE, D. Production of elemental sulfur from sulfide and nitrate-laden wastewaters by methanogenic culture via sulfide denitrifying removal process. **Biochemical Engineering Journal**, v. 78, p. 128-131, 2013.

PETITJEAN, A.; FORQUET, N.; WANKO, A.; LAURENT, J.; MOLLE, P.; MOSÉ, R.; SADOWSKI, A. Modelling aerobic biodegradation in vertical flow sand filters: Impact of operational considerations on oxygen transfer and bacterial activity. **Water Research**. v. 46, 2270-2280, 2012.

POKORNA, D., MACA, J. ZABRANSKA, J. Combination of hydrogen sulphide removal from biogas and nitrogen removal from wastewater. **Journal of Residuals Science & Technology**, v. 10, p. 41 – 46, 2013.

REYES-AVILA, J., RAZO-FLORES, E., GOMEZ, J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. **Water Research**, 38, p. 3331-3321, 2004.

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

SIERRA-ALVAREZ, R., BERISTAIN-CARDOSO, R., SALAZAR, M., GÓMEZ, J., RAZO-FLORES, E., FIELD, J. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. **Water Research**, v. 41, p. 1253-1262, 2007.

SPEECE, R. E. Anaerobic Biotechnology and Odor/Corrosion Control for Municipalities and Industries. EUA: Vandubijt University, 2008. 586 p.

SOARES, M. I. M. Denitrification of ground water with elemental sulfur. **Water Research**, p. 1392 – 1395, 2002.

SOUSA, K. A. **Avaliação da biogênese de sulfeto sob diferentes concentrações de bactérias redutoras de nitrato, bactérias redutoras de sulfato e nitrato**, 2009, p. 141 (Tese de Doutorado) Programa de Pós Graduação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

SOUSA, J. T., LIMA, J. F., SILVA, V. C., LEITE, V. D., LOPES, W. S. Recovery of elemental sulphur from anaerobic effluents through the biological oxidation of sulphides. **Environmental Technology**, v. 38, n. 5, p. 529-537, 2016.

SOUSA, T.S., FORESTI, E. Sulfide-oxidizing autotrophic denitrification: an evaluation for nitrogen removal from anaerobically pre-treated domestic sewage. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, p. 1094-1103, 2013.

SOUZA, T. S.O. **Desnitrificação autotrófica usando sulfeto como doador de elétrons para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores anaeróbios utilizados no tratamento de esgotos sanitários**, 2011, p. 167 (Tese de Doutorado) Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2011.

TONETTI, A. L., CORAUCCI FILHO, B., NICOLAU, C. E., BARBOSA, M., TONON, D. Tratamento de esgoto e produção de água de reuso com o emprego de filtros de areia. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 17, p. 287-294, 2012.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). **Onsite Wastewater Treatment Systems Technology Fact Sheet 10: Intermittent Sand/Media Filters**. Office of Wastewater Management and Office of Water, Washington, DC, 2002.

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

VAN HAANDEL, A. C. & MARAIS. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. 1 ed. Campina Grande: Egraf, 1999.

VAN HAANDEL, A., SANTOS, S. L., CHAVES, S. R. M., COSTA, J. W. N. Influência do projeto de separador de fases sobre o desempenho do reator UASB no tratamento de águas residuárias municipais. **Revista DAE**, p. 64 – 75, 2015.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452 p.

WANG, X., ZHANG, Y., ZHOU, J., ZHANG, T., CHEN, M. Regeneration of elemental sulfur in a simultaneous sulfide and nitrate removal reactor under different dissolved oxygen conditions. **Bioresource Technology**, 182, p. 75-81, 2015.

WANG, Y., BOTT, C., NERENBERG, N. Sulfur-based denitrification: Effect of biofilm development on denitrification fluxes. **Water Research**, 100, p. 184-193, 2016.

WU, G.; CHABOT, J. C.; CARON, J. J.; HEITZ, M. Biological elimination of volatile organic compounds from waste gases in a biofilter. **Water, Air and Soil Pollution**, 101, p. 69-78, 1998.

YAMAMOTO-IKEMOTO, R., KOMORI, T. Effects of C/N, C/S and S/N ration on TOC and nitrogen removal in the sulfate reduction-sulfur denitrification process. **Journal of Water and Environment Technology**, v. 1, 2003.

YANG, W., ZHAO, Q., LU, H. DING, Z., MENG, L. CHEN, G. Sulfide-driven autotrophic denitrification significathy reduces N₂O emissions. **Water Researche**, v. 90, p. 176-184, 2016.

ZHU, I. A review of nitrate reduction using inorganic materials. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, p. 46-58, 2012.

APÊNDICE I – TESTE DE TUKEY E ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA DADOS DO EB, RAH E FaFint DOS PARAMETROS DE SULFATO, SULFETO, ENXOFRE ELEMENTAR, NTK, N-AMONIACAL, NITRATO, NITRITO, DQO, pH E ALCALINIDADE TOTAL.

Figura 14: Teste Tukey para os resultados de NTK entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.

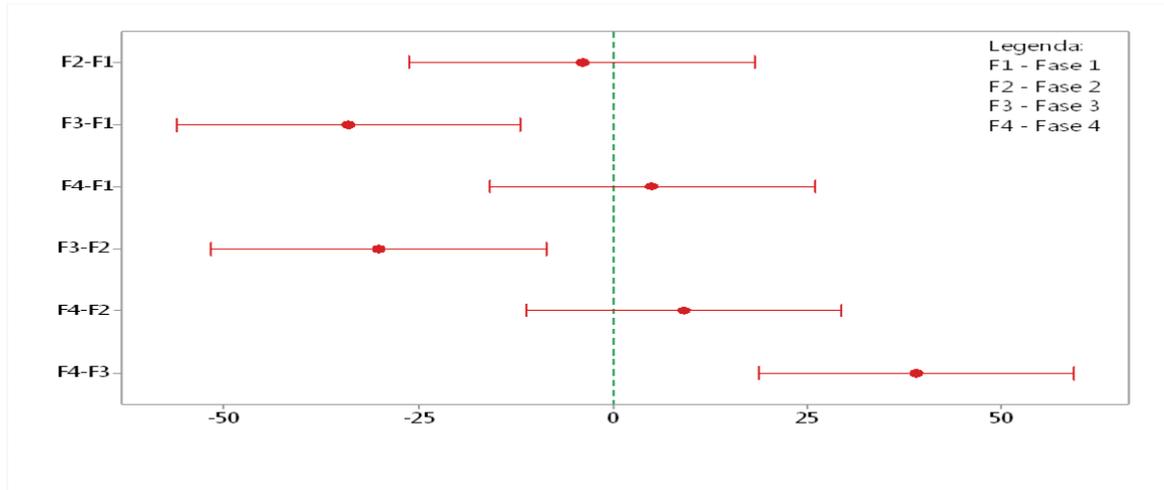


Tabela 8: Estatística descritiva para os dados de NTK no EB, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	101,08	97,09	66,99	106,14
Máxima	134,12	107,94	93,66	138,88
Mínima	55,02	80,64	47,46	47,88
Desvio Padrão	22,00	8,33	14,08	22,37
Coefficiente	21,77	8,58	21,02	21,08
Variação				
Nº Dados	09	10	10	13

Figura 15: Teste Tukey para os resultados de NTK entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.

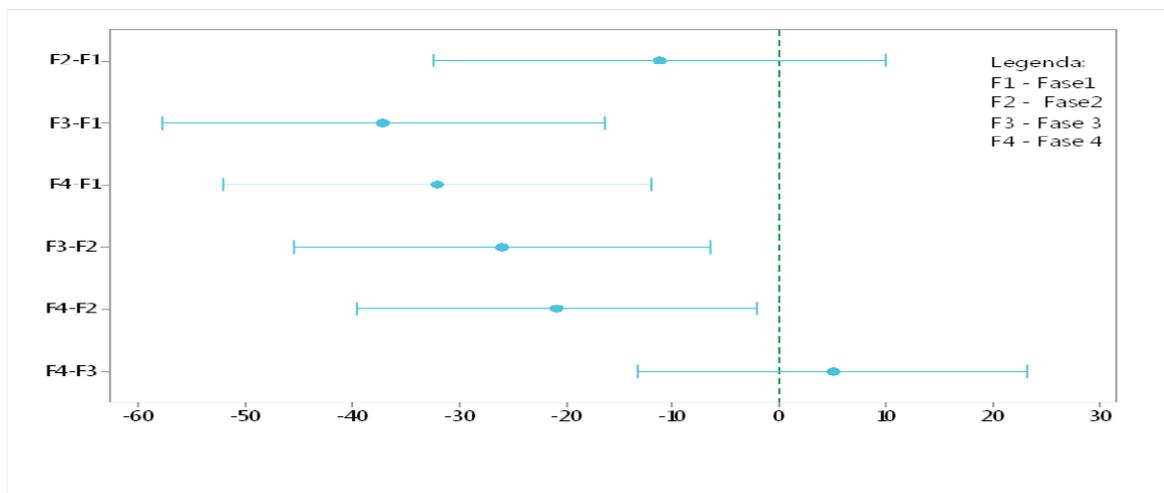
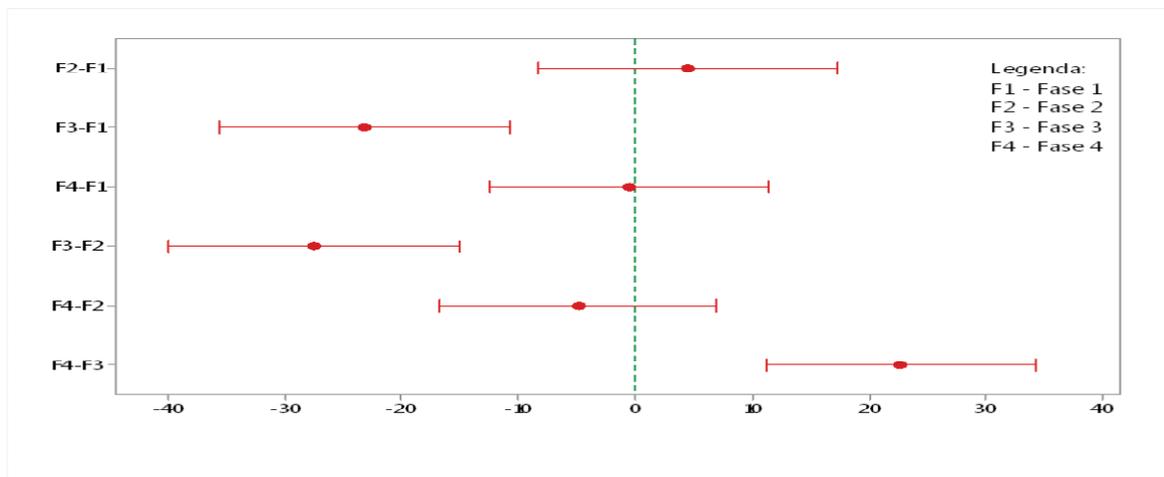


Tabela 9: Estatística descritiva para os dados de NTK no RAH, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	81,24	70,03	44,11	49,19
Máxima	116,62	76,44	58,52	84,00
Mínima	44,80	57,40	11,06	21,28
Desvio Padrão	26,00	5,59	14,48	16,74
Coefficiente	32,00	7,98	32,82	34,03
Variação				
Nº Dados	08	10	11	13

Figura 16: Teste Tukey para os resultados de N-amoniaco entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB**Tabela 10:** Estatística descritiva para os dados de N-amoniaco no EB, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	69,32	73,71	46,09	68,78
Máxima	88,62	80,64	56,56	85,14
Mínima	42,42	70,56	38,36	54,91
Desvio Padrão	13,70	3,95	6,71	10,37
Coefficiente	19,76	5,36	14,57	15,08
Variação				
Nº Dados	08	08	09	11

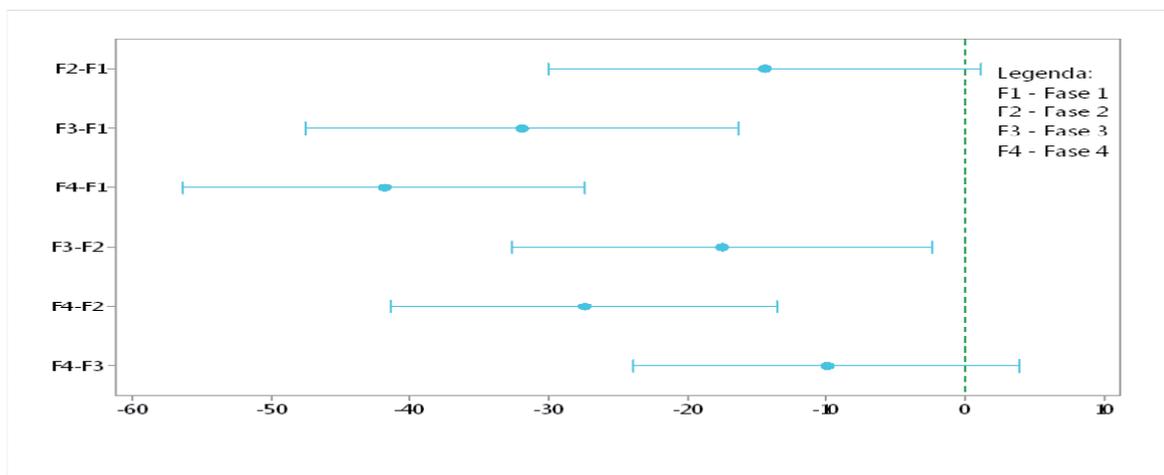
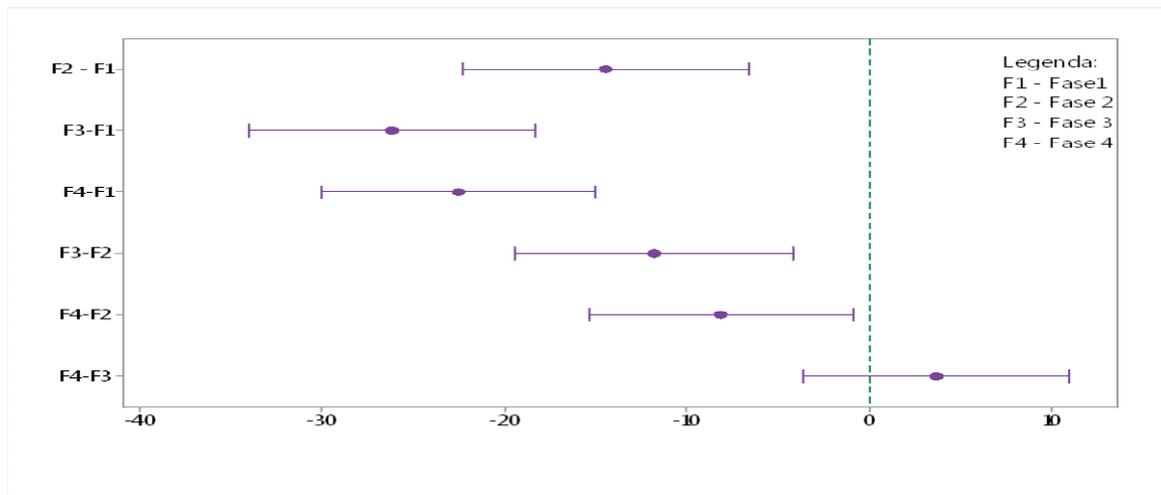
Figura 17: Teste Tukey para os resultados de N-amoniaco entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.

Tabela 11: Estatística descritiva para os dados de N-amoniaco no RAH, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	79,16	64,73	47,26	37,27
Máxima	103,60	70,42	61,74	64,60
Mínima	51,38	58,66	37,24	12,92
Desvio Padrão	16,98	3,49	8,06	14,02
Coefficiente	21,45	5,39	58,66	70,42
Variação				
Nº Dados	08	09	09	13

Figura 18: Teste Tukey para os resultados de N-amoniaco entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint.**Tabela 12:** Estatística descritiva para os dados de N-amoniaco no FaFint, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	26,97	12,54	0,76	4,43
Máxima	42,14	22,68	2,8	9,23
Mínima	9,94	7,28	0,00	1,38
Desvio Padrão	11,10	5,13	1,17	3,03
Coefficiente	41,16	40,89	153,43	68,54
Variação				
Nº Dados	08	09	09	11

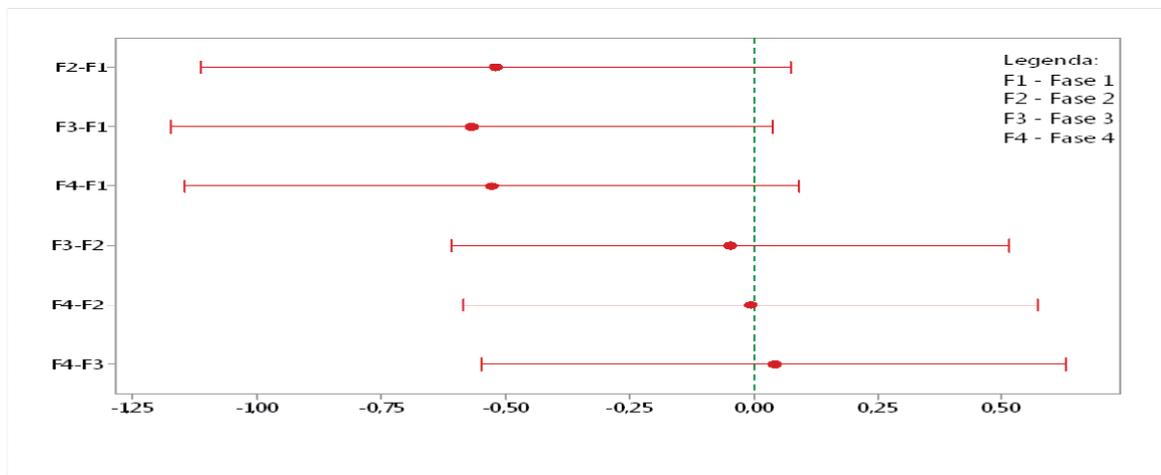
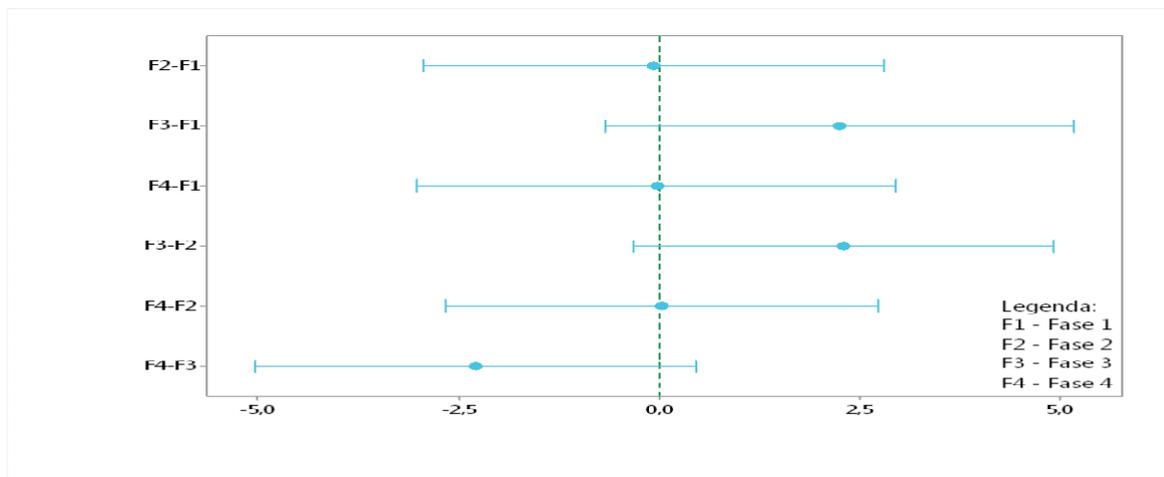
Figura 19: Teste Tukey para os resultados de nitrato entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.

Tabela 13: Estatística descritiva para os dados de Nitrato no EB, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	0,74	0,21	0,17	0,21
Máxima	3,50	0,31	0,33	0,48
Mínima	0,06	0,03	0,00	0,03
Desvio Padrão	1,07	0,07	0,11	0,14
Coefficiente	145,84	32,56	68,57	68,95
Variação				
Nº Dados	09	12	11	10

Figura 20: Teste Tukey para os resultados de nitrato entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.**Tabela 14:** Estatística descritiva para os dados de Nitrato no RAH, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	0,39	0,33	2,65	0,37
Máxima	0,65	0,43	12,73	0,97
Mínima	0,27	0,24	0,02	0,03
Desvio Padrão	0,14	0,06	4,49	0,31
Coefficiente	34,37	16,45	169,30	82,80
Variação				
Nº Dados	08	12	11	10

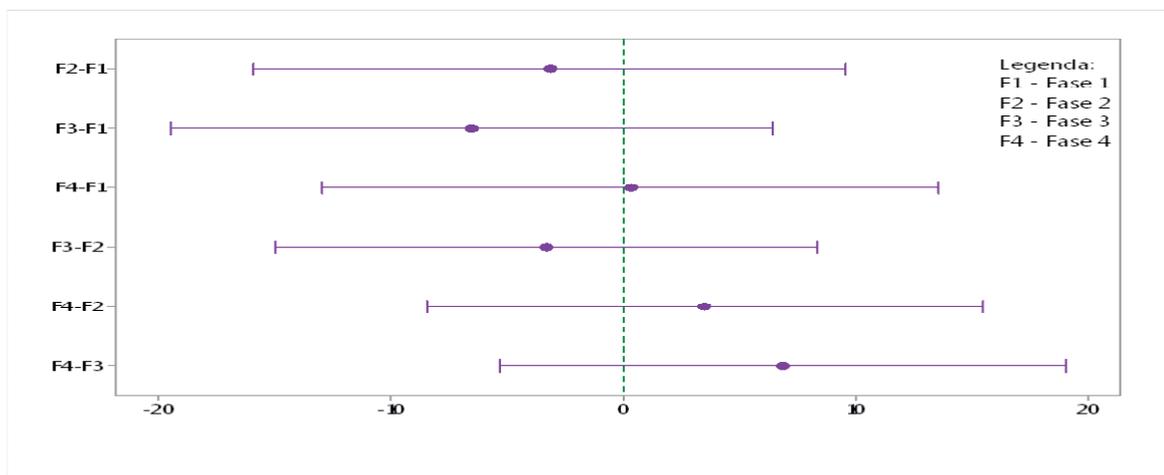
Figura 21: Teste Tukey para os resultados de nitrato entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint.

Tabela 15: Estatística descritiva para os dados de Nitrito no FaFint, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	33,10	29,90	26,53	33,37
Máxima	47,21	38,92	42,89	63,13
Mínima	24,65	23,49	14,33	17,19
Desvio Padrão	7,99	5,27	9,37	16,22
Coefficiente	24,15	17,63	35,32	48,60
Variação				
Nº Dados	08	12	11	10

Figura 22: Teste Tukey para os resultados de nitrito entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.

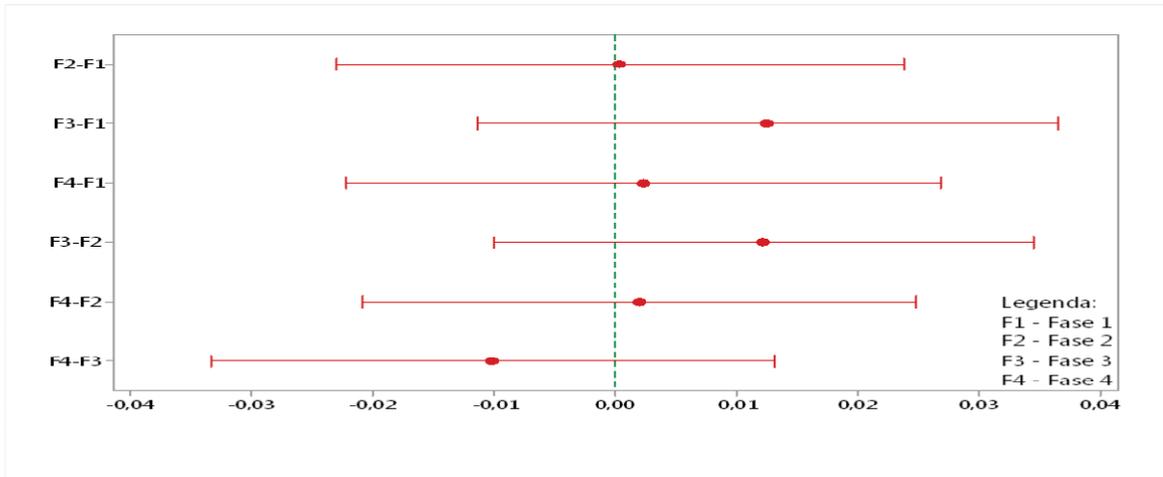


Tabela 16: Estatística descritiva para os dados de Nitrito no EB, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	0,01	0,01	0,02	0,01
Máxima	0,01	0,01	0,10	0,05
Mínima	0,00	0,00	0,00	0,00
Desvio Padrão	0,004	0,004	0,04	0,01
Coefficiente	43,34	35,82	158,34	120,71
Variação				
Nº Dados	09	12	11	10

Figura 23: Teste Tukey para os resultados de nitrito entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.

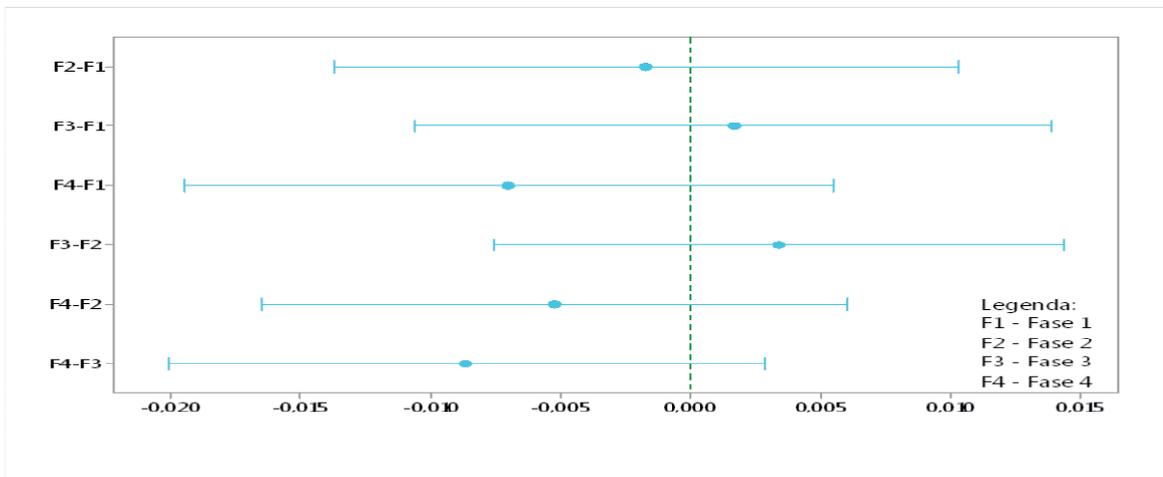
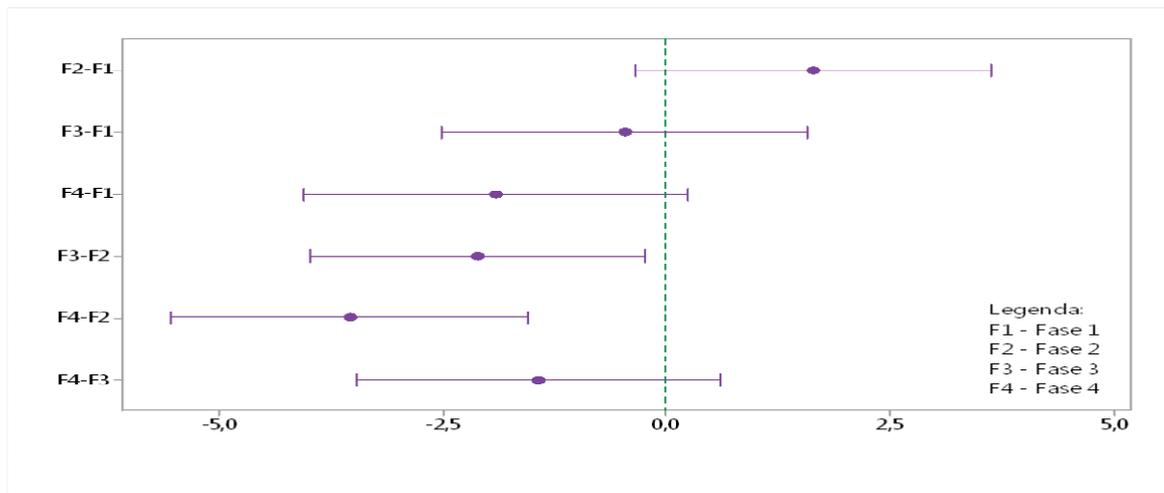


Tabela 17: Estatística descritiva para os dados de Nitrito no RAH, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	0,01	0,01	0,01	0,00
Máxima	0,02	0,02	0,06	0,01
Mínima	0,00	0,00	0,00	0,00
Desvio Padrão	0,007	0,006	0,02	0,003
Coefficiente	53,29	51,85	113,52	48,33
Variação				
Nº Dados	08	12	11	10

Figura 24: Teste Tukey para os resultados de nitrito entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint**Tabela 18:** Estatística descritiva para os dados de Nitrito no FaFint, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	4,62	6,26	4,15	2,72
Máxima	6,32	7,47	6,40	5,52
Mínima	2,71	4,39	1,04	0,38
Desvio Padrão	1,34	1,01	1,96	1,91
Coefficiente	29,03	16,10	47,03	70,13
Variação				
Nº Dados	08	11	10	08

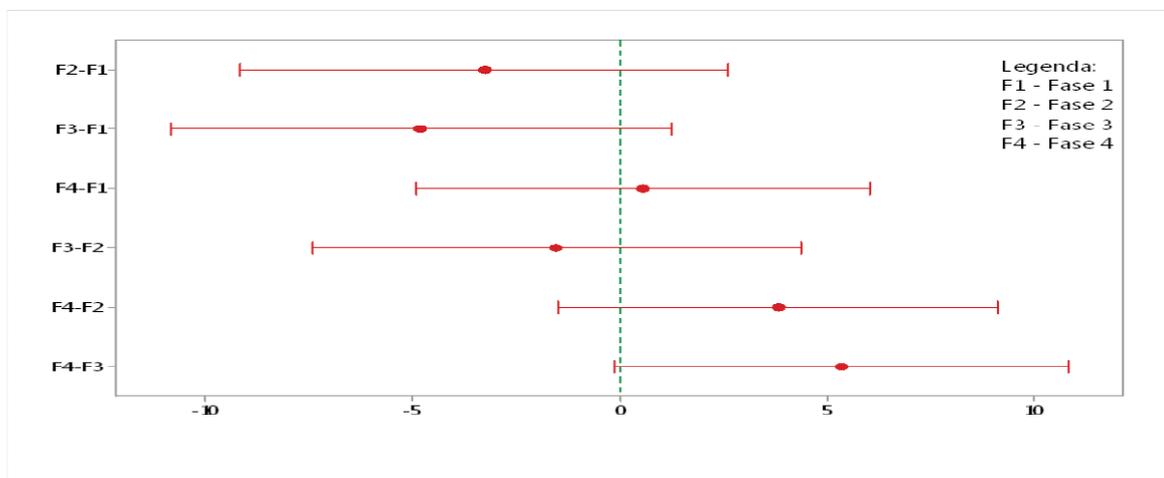
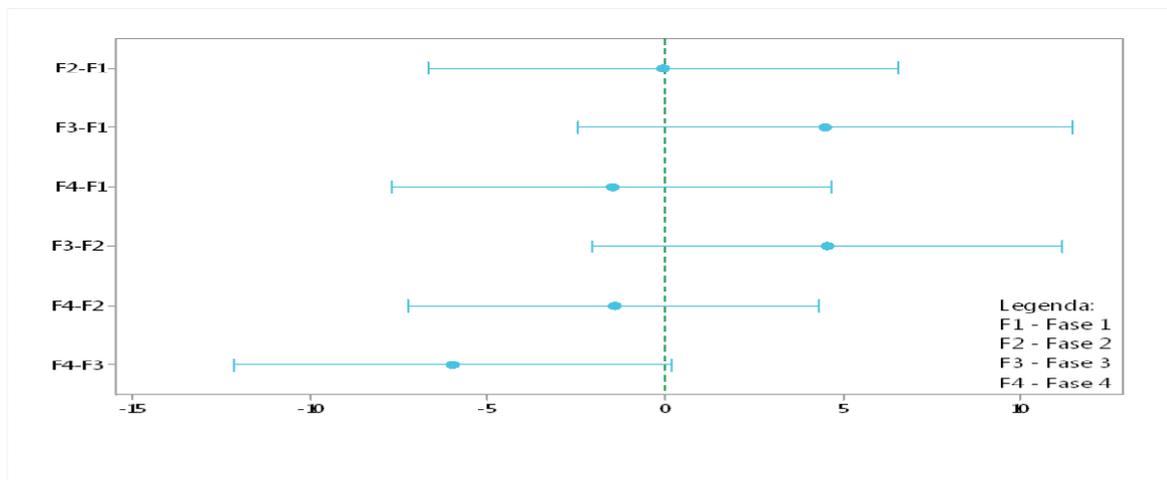
Figura 25: Teste Tukey para os resultados de sulfeto entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB

Tabela 19: Estatística descritiva para os dados de Sulfeto no EB, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	8,17	4,89	3,34	8,70
Máxima	19,15	7,92	5,29	19,10
Mínima	1,46	1,27	0,87	0,62
Desvio Padrão	6,06	2,05	1,48	6,32
Coefficiente	74,20	41,95	44,34	72,63
Variação				
Nº Dados	09	10	09	14

Figura 26: Teste Tukey para os resultados de sulfeto entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH**Tabela 20:** Estatística descritiva para os dados de Sulfeto no RAH, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	10,19	10,14	14,69	8,68
Máxima	19,18	13,97	20,75	18,81
Mínima	3,27	4,26	6,16	0,10
Desvio Padrão	5,21	3,28	5,39	6,03
Coefficiente	51,14	32,35	36,73	69,49
Variação				
Nº Dados	08	10	08	14

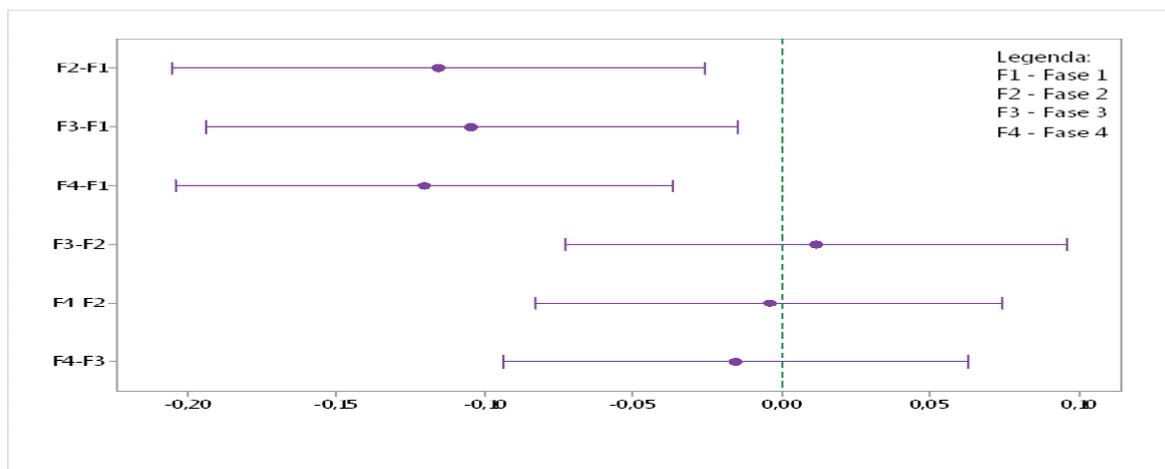
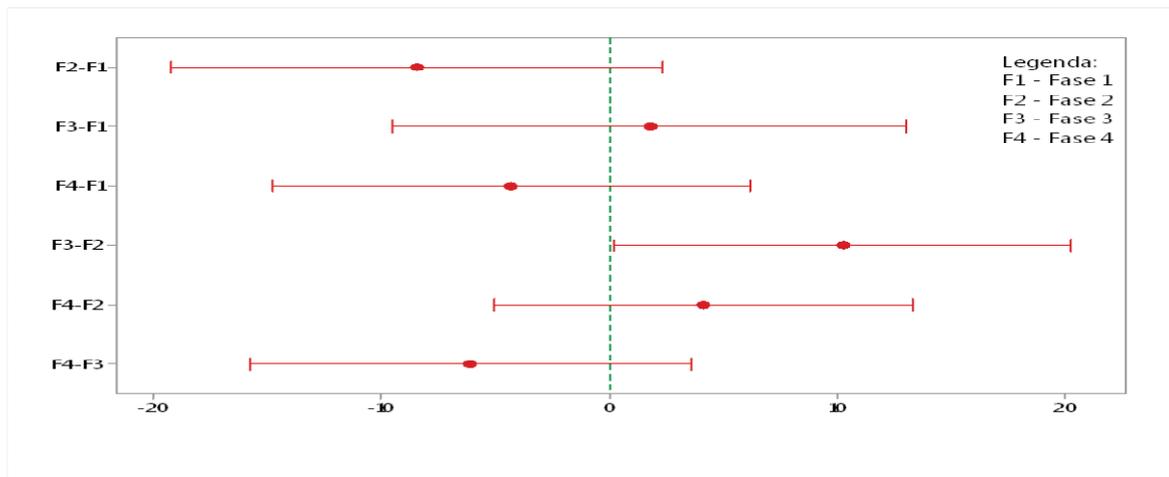
Figura 27: Teste Tukey para os resultados de sulfeto entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint

Tabela 21: Estatística descritiva para os dados de Sulfeto no FaFint, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	0,21	0,09	0,10	0,09
Máxima	0,35	0,17	0,26	0,19
Mínima	0,11	0,00	0,00	0,00
Desvio Padrão	0,09	0,05	0,08	0,06
Coefficiente	44,94	55,88	83,85	65,72
Variação				
Nº Dados	08	10	10	14

Figura 28: Teste Tukey para os resultados de sulfato entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.**Tabela 22:** Estatística descritiva para os dados de Sulfato no EB, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	26,67	18,18	28,43	22,31
Máxima	30,58	28,44	45,28	31,65
Mínima	23,90	5,46	18,42	6,80
Desvio Padrão	2,51	9,91	9,36	7,96
Coefficiente	9,44	54,50	32,91	35,70
Variação				
Nº Dados	07	11	09	13

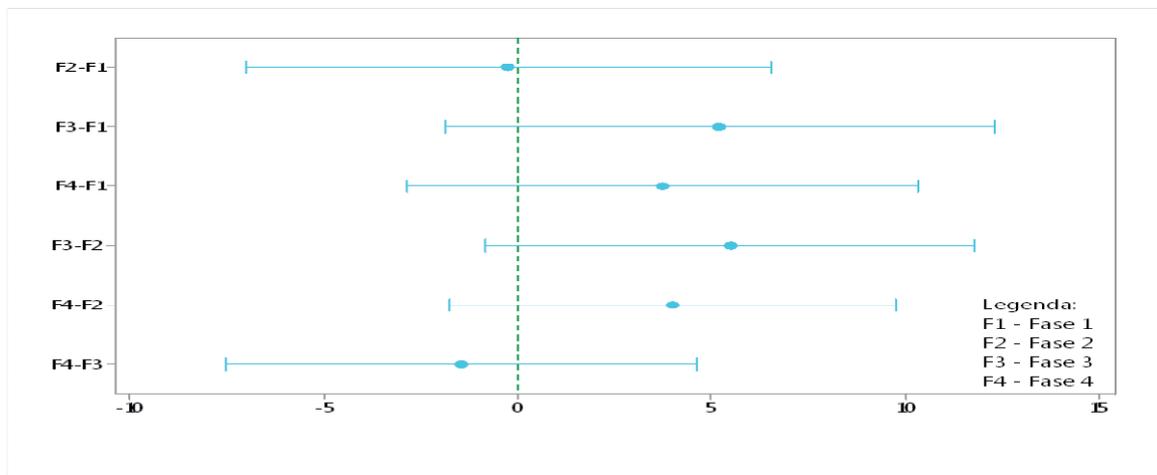
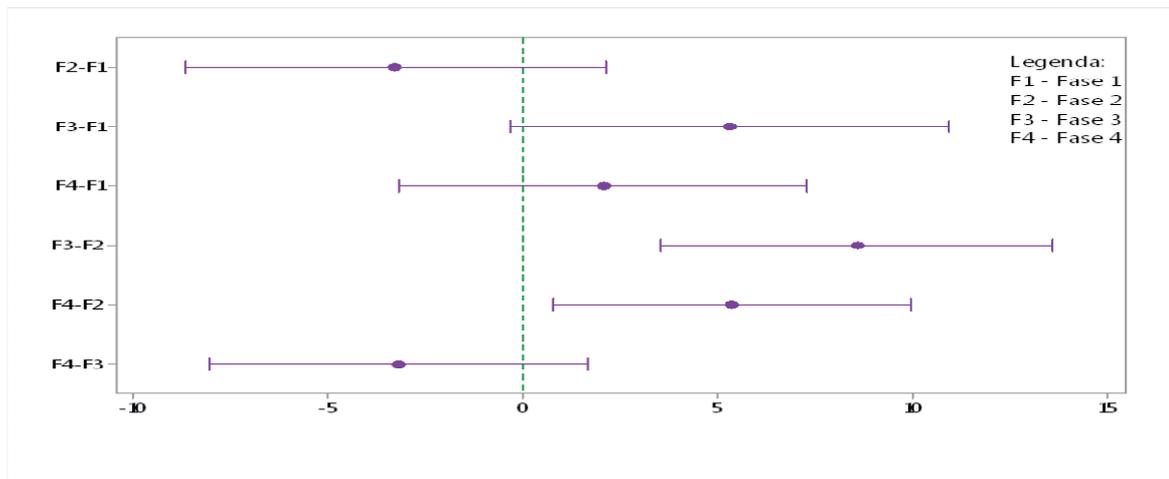
Figura 29: Teste Tukey para os resultados de sulfato entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.

Tabela 23: Estatística descritiva para os dados de Sulfato no RAH, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	5,65	5,39	10,85	9,37
Máxima	6,40	7,07	22,97	22,00
Mínima	5,06	3,86	5,20	5,20
Desvio Padrão	0,49	0,80	7,21	6,79
Coefficiente	8,72	14,80	66,45	72,41
Variação				
Nº Dados	07	11	09	13

Figura 30: Teste Tukey para os resultados de sulfato entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint.**Tabela 24:** Estatística descritiva para os dados de Sulfato no FaFint, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	21,59	18,31	26,87	23,64
Máxima	24,17	22,63	35,66	30,91
Mínima	18,56	16,02	16,95	18,56
Desvio Padrão	1,73	2,52	6,76	3,79
Coefficiente	8,02	13,76	25,14	16,02
Variação				
Nº Dados	07	11	09	13

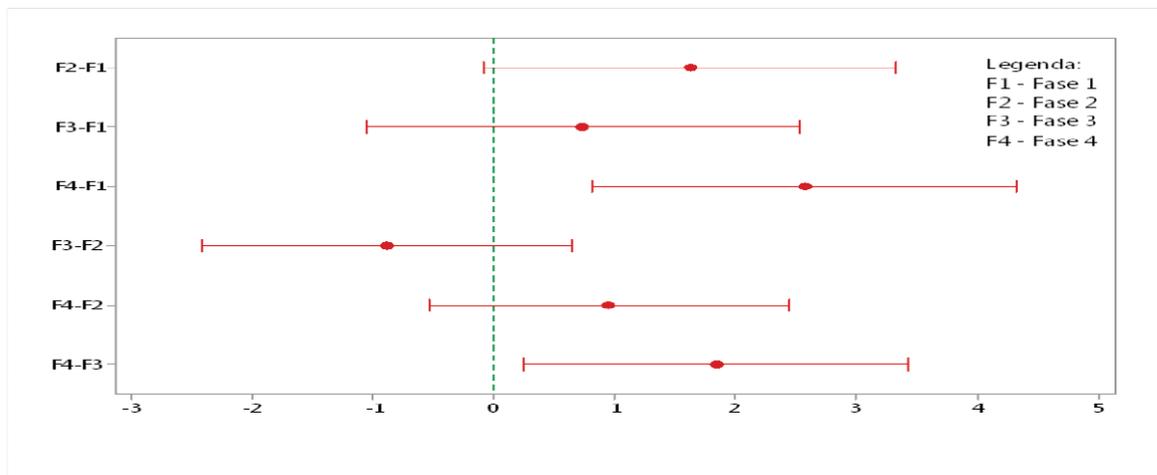
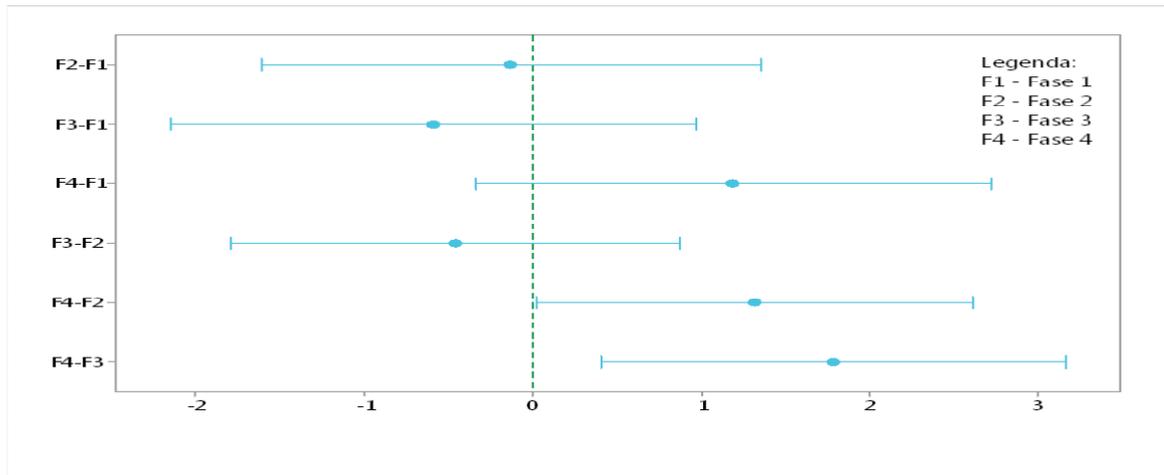
Figura 31: Teste Tukey para os resultados de enxofre elementar entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB.

Tabela 25: Estatística descritiva para os dados de Enxofre Elementar no EB, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	1,51	3,13	2,24	4,07
Máxima	3,2	5,76	4,80	5,76
Mínima	0,00	0,96	0,00	2,24
Desvio Padrão	1,35	1,37	1,55	1,13
Coefficiente	89,76	43,66	69,01	27,69
Variação				
Nº Dados	07	13	10	11

Figura 32: Teste Tukey para os resultados de enxofre elementar entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH**Tabela 26:** Estatística descritiva para os dados de Enxofre Elementar no RAH, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	1,78	1,65	1,18	2,97
Máxima	3,52	3,52	2,88	4,80
Mínima	0,00	0,00	0,00	0,64
Desvio Padrão	1,32	1,04	0,91	1,43
Coefficiente	73,90	63,29	76,50	48,25
Variação				
Nº Dados	07	13	10	11

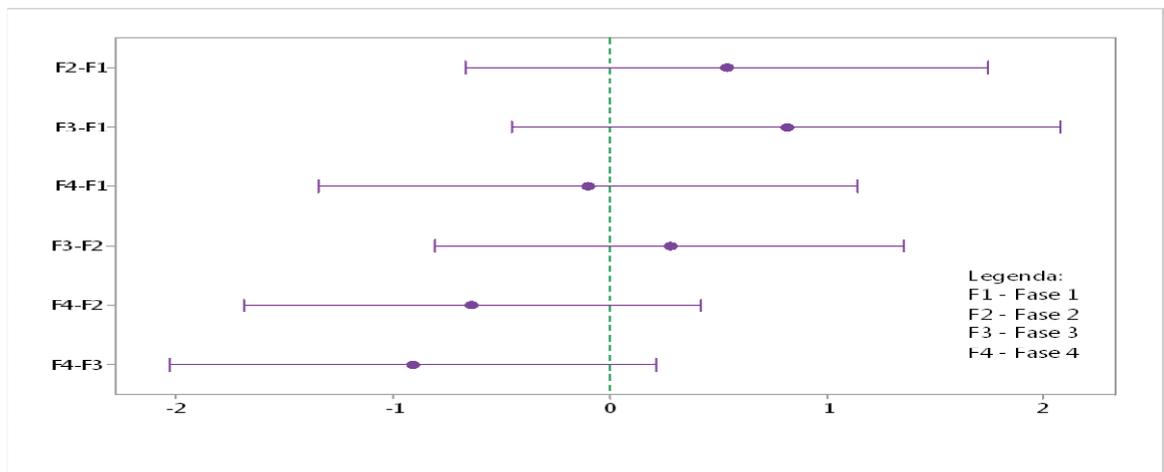
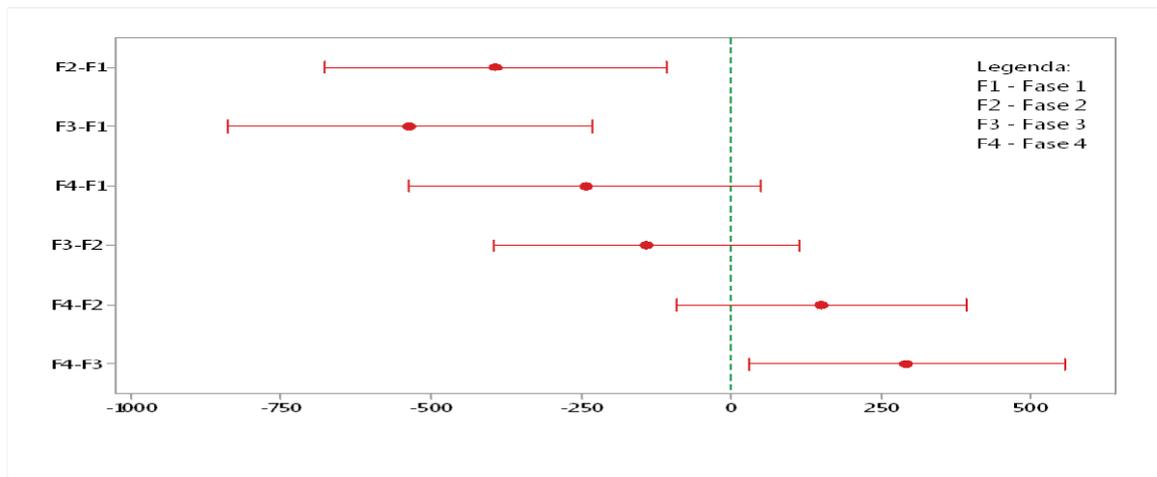
Figura 33: Teste Tukey para os resultados de enxofre elementar entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint

Tabela 27: Estatística descritiva para os dados de Enxofre Elementar no FaFint, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	0,91	1,45	1,73	0,82
Máxima	2,88	3,20	3,52	1,60
Mínima	0,00	0,00	0,32	0,00
Desvio Padrão	1,04	1,09	0,99	0,66
Coefficiente	113,28	75,05	57,38	81,21
Variação				
Nº Dados	07	13	10	11

Figura 34: Teste Tukey para os resultados de DQO entre fases 1, 2, 3 e 4, no EB**Tabela 28:** Estatística descritiva para os dados de DQO no EB, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	1051	807	515	656
Máxima	1490	948	935	1049
Mínima	669	665	257	313
Desvio Padrão	263	94	191	263
Coefficiente	40	12	37	40
Variação				
Nº Dados	07	12	10	14

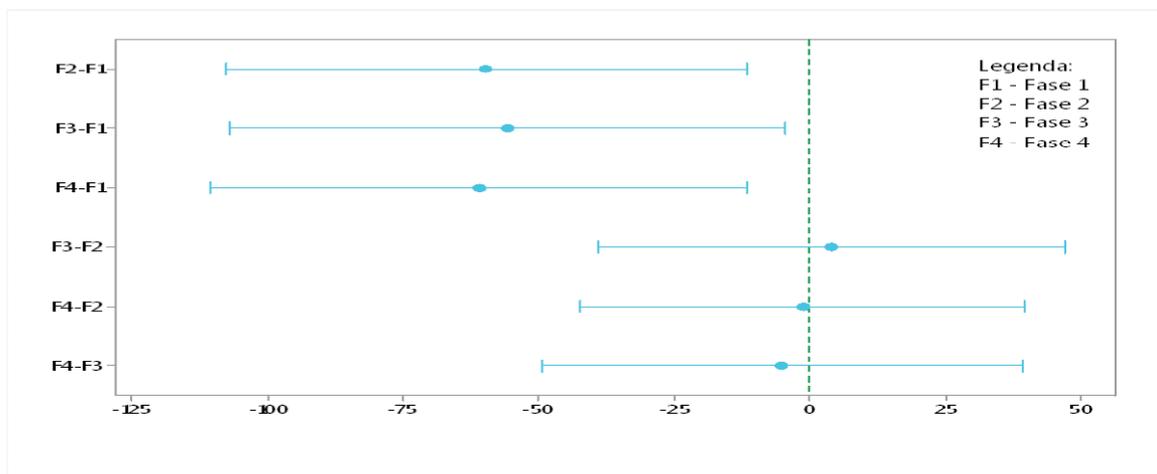
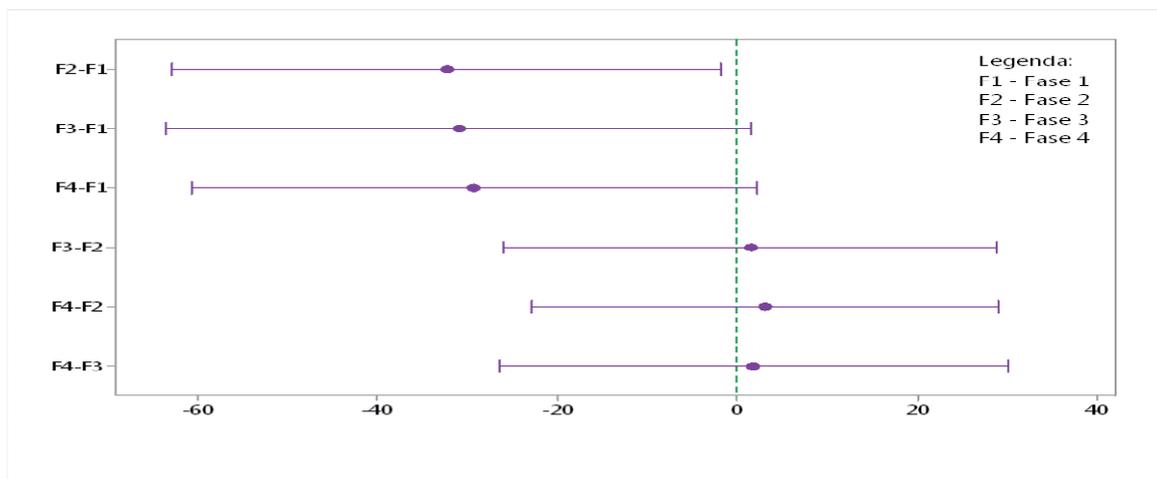
Figura 35: Teste Tukey para os resultados de DQO entre fases 1, 2, 3 e 4, no RAH.

Tabela 29: Estatística descritiva para os dados de DQO no RAH, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	188	126	132	128
Máxima	235	151	194	282
Mínima	147	105	77	67
Desvio Padrão	34	17	44	49
Coefficiente	18	13	34	38
Variação				
Nº Dados	07	12	10	14

Figura 36: Teste Tukey para os resultados de DQO entre fases 1, 2, 3 e 4, no FaFint.**Tabela 30:** Estatística descritiva para os dados de DQO no FaFint, em todas as fases

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	99	70	68	67
Máxima	162	96	89	118
Mínima	60	38	27	7
Desvio Padrão	36	17	20	27
Coefficiente	36	24	30	40
Variação				
Nº Dados	07	12	10	14

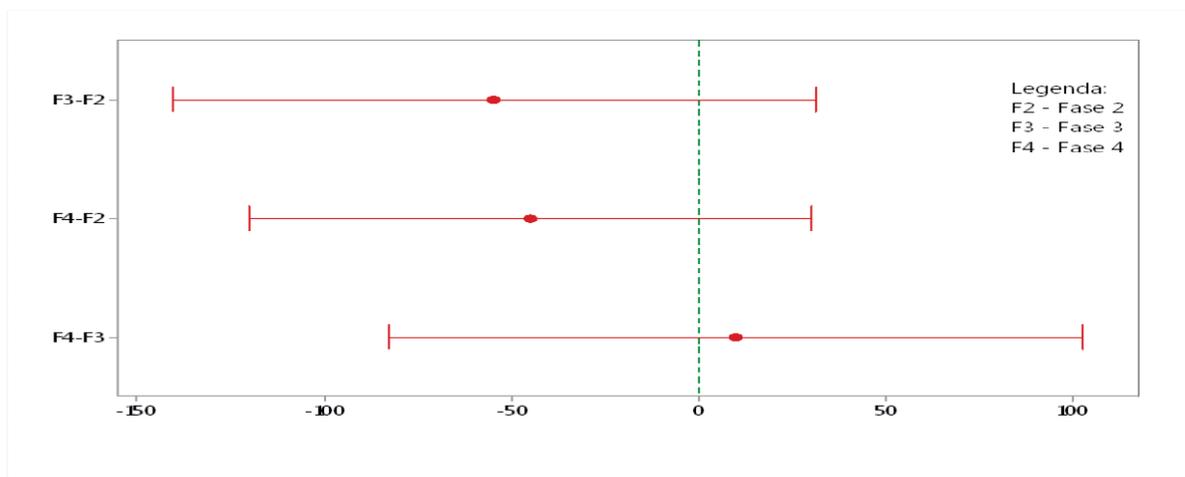
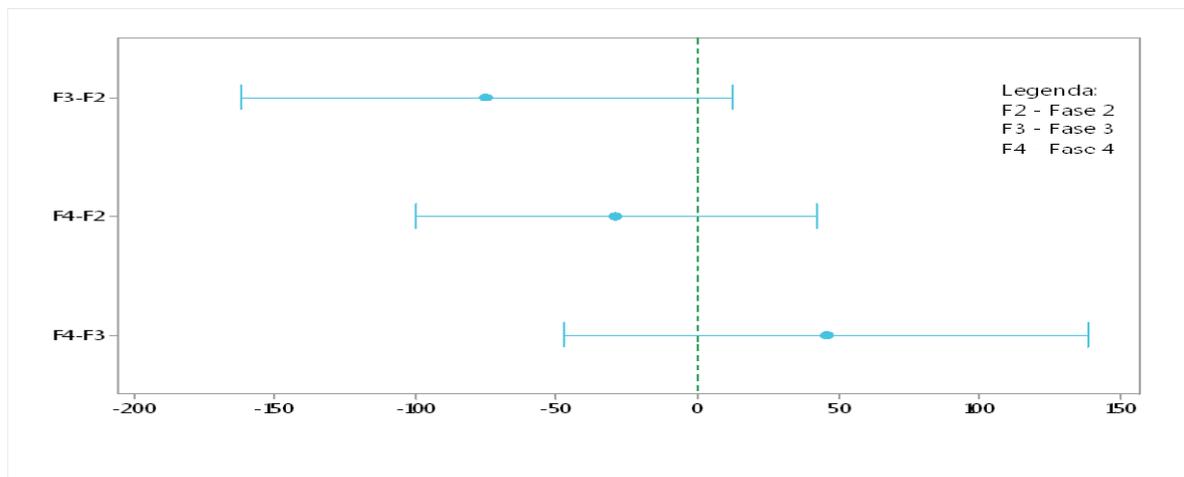
Figura 37: Teste Tukey para os resultados de alcalinidade total entre fases 2, 3 e 4, no EB.

Tabela 31: Estatística descritiva para os dados de Alcalinidade Total no EB, fases 2, 3 e 4

	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	409,84	355,10	364,80
Máxima	455,20	399,80	506,60
Mínima	336,20	257,80	223,00
Desvio Padrão	30,15	54,90	114,20
Coefficiente	7,36	15,45	31,30
Variação			
Nº Dados	14	06	09

Figura 38: Teste Tukey para os resultados de alcalinidade total entre fases 2, 3 e 4, no RAH.**Tabela 32:** Estatística descritiva para os dados de Alcalinidade Total no RAH, nas fases 2, 3 e 4

	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	475,91	400,90	446,60
Máxima	514,00	457,60	604,80
Mínima	439,00	271,80	281,60
Desvio Padrão	24,40	75,60	101,00
Coefficiente	5,13	18,85	22,62
Variação			
Nº Dados	14	05	09

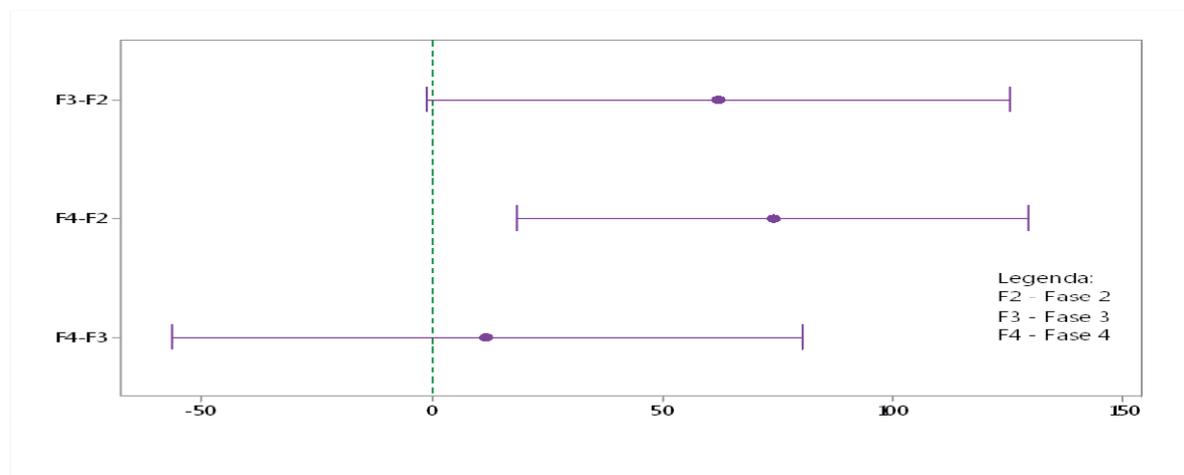
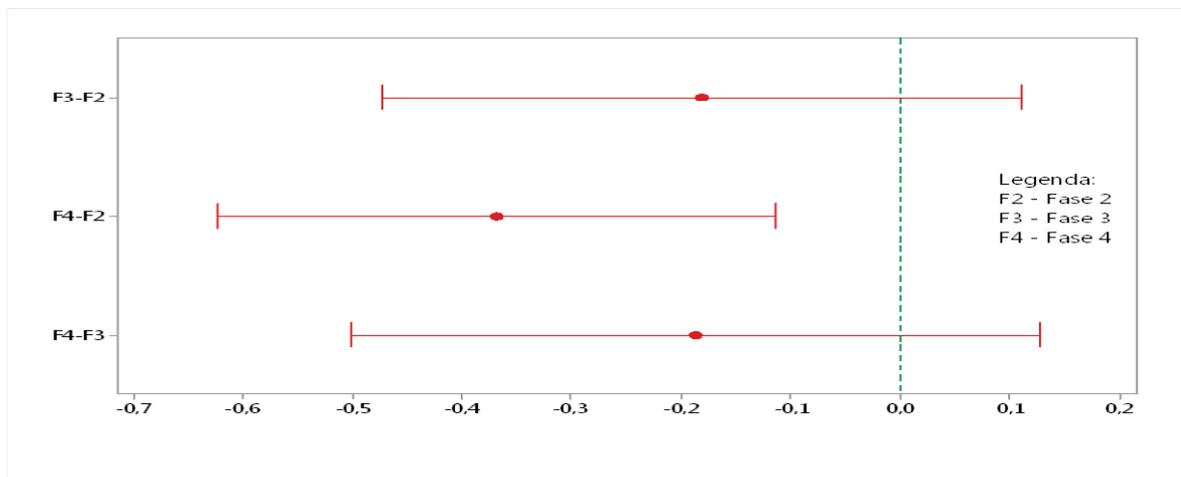
Figura 39: Teste Tukey para os resultados de alcalinidade total entre fases 2, 3 e 4, no FaFint.

Tabela 33: Estatística descritiva para os dados de Alcalinidade Total no FaFint, nas fases 2, 3 e 4

	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	76,71	138,80	150,50
Máxima	131,00	237,20	274,20
Mínima	47,00	79,00	60,20
Desvio Padrão	21,72	59,60	76,70
Coefficiente	28,32	42,93	50,96
Variação			
Nº Dados	14	06	09

Figura 40: Teste Tukey para os resultados de pH entre fases 2, 3 e 4, no EB**Tabela 34:** Estatística descritiva para os dados de pH no EB, nas fases 2, 3 e 4

	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	7,76	7,58	7,39
Máxima	8,02	7,98	7,79
Mínima	7,52	7,11	7,01
Desvio Padrão	0,15	0,38	0,25
Coefficiente	1,91	5,02	3,36
Variação			
Nº Dados	14	06	09

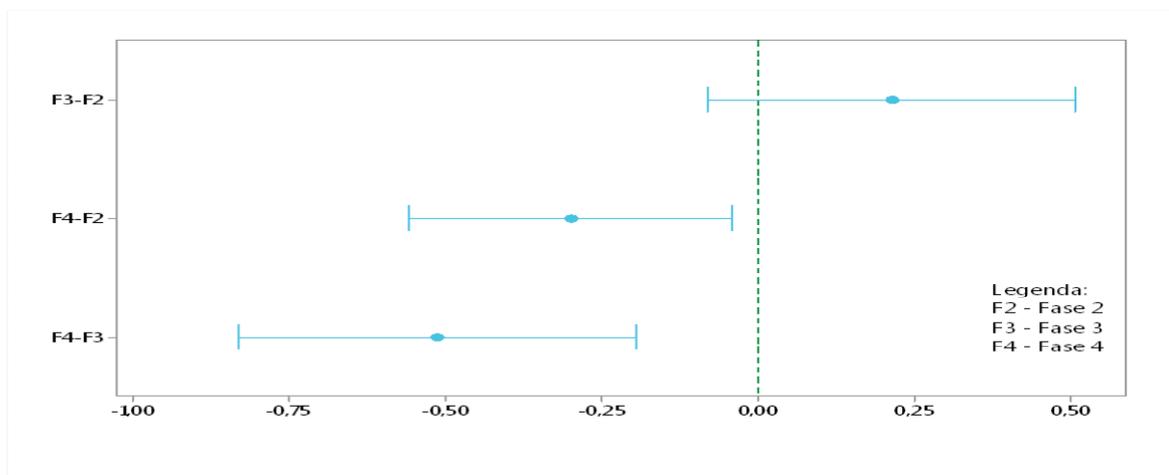
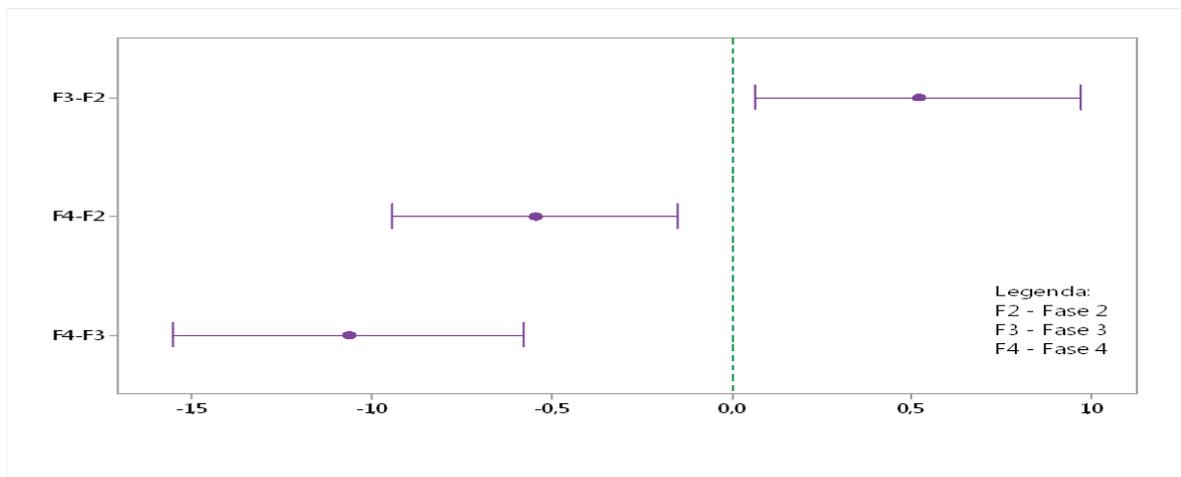
Figura 41: Teste Tukey para os resultados de pH entre fases 2, 3 e 4, no RAH.

Tabela 35: Estatística descritiva para os dados de pH no RAH, nas fases 2, 3 e 4

	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	7,72	7,93	7,42
Máxima	8,11	8,34	7,73
Mínima	7,47	7,51	6,96
Desvio Padrão	0,22	0,32	0,25
Coefficiente	2,61	4,03	3,37
Variação			
Nº Dados	14	06	09

Figura 42: Teste Tukey para os resultados de pH entre fases 2, 3 e 4, no FaFint.**Tabela 36:** Estatística descritiva para os dados de pH no FaFint, nas fases 2, 3 e 4

	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Média	7,21	7,73	6,66
Máxima	7,65	8,34	7,47
Mínima	6,88	7,03	6,00
Desvio Padrão	0,25	0,47	0,46
Coefficiente	3,51	6,09	6,91
Variação			
Nº Dados	14	06	09