

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,

MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

**AVALIAÇÃO DA MICROAERAÇÃO EM REATOR UASB
PILOTO PARA REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO
PRODUZIDO NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Iacy Maria Pereira de Castro

Belo Horizonte

2017

**AVALIAÇÃO DA MICROAERAÇÃO EM REATOR UASB
PILOTO PARA REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO
PRODUZIDO NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Iacy Maria Pereira de Castro

Iacy Maria Pereira de Castro

**AVALIAÇÃO DA MICROAERAÇÃO EM REATOR UASB
PILOTO PARA REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO
PRODUZIDO NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Saneamento

Linha de pesquisa: Tratamento de águas residuárias

Orientador: Cláudio Leite de Souza

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2017

C355a

Castro, Iacy Maria Pereira de.

Avaliação da microaeração em reator UASB piloto para remoção do sulfeto de hidrogênio produzido no tratamento de esgoto doméstico [manuscrito] / Iacy Maria Pereira de Castro. – 2017.
x, 96 f., enc. : il.

Orientador: Cláudio Leite de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 90-96.

1. Engenharia Sanitária - Teses. 2. Saneamento - Teses.
3. Biorreatores - Teses. 4. Biogás - Teses. 5. Esgotos - Teses. I. Souza, Cláudio Leite de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir viver e compartilhar todos os momentos marcantes com pessoas únicas durante o mestrado.

A toda minha família, em especial a minha mãe (Maria Aparecida) e a minha irmã (Imaculada) que sempre acreditaram em mim e no meu esforço.

Ao professor Cláudio Leite de Souza pela confiança e orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Juliana Calábria, Carlos Augusto de Lemos Chernicharo e André Bezerra dos Santos pelo aceite do convite e leitura crítica do trabalho.

Ao meus queridos ICs, Letícia e Celestino (Célio) por toda a ajuda no laboratório e pelos momentos mais descontraídos em dias bem exaustivos.

Às minhas amigas Debora Nery, Isabela Meline e Jessyca Inglis por todo o apoio, paciência e companheirismos nestes dois anos de convivência.

A todos os amigos que fiz (Nicole, Diogo, Rodrigo, Jorge, Marcus, Luyara, Belinazir, Carlitos, Rodrigo “O Mexicano”, Elizângela, Juscelino), obrigado por todos os momentos vividos!

À Lariza que dividiu comigo as aflições e dias de sol e chuva no CePTS. Agradecer por todo o apoio nas análises físico-químicas, por compartilhar comigo a rotina de trabalho sempre com muito bom humor.

As meninas do Laboratório de microbiologia, em especial, a Cíntia que de forma gentil e paciente me ensinou a técnica de biologia molecular. Quero também agradecer a Alyne e a Alessandra que me auxiliaram nos testes de atividade metanogênica específica.

Ao Professor Paulo Roberto G. Brandão, responsável pelo laboratório de caracterização de minérios e materiais do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, que nos auxiliou na análise de caracterização química elementar.

Ao Sr. Raimundo e ao Juju pela ajuda na instalação e operação do aparato experimental deste estudo. Sempre estiveram disponíveis e acessíveis a tudo o que precisei!

À Suzane pelo grande apoio na busca de recursos e pela organização logística das idas ao CePTS.

Ao departamento de engenharia sanitária e ambiental DESA/UFMG por fornecer a estrutura necessária para o desenvolvimento desta pesquisa. A todos professores e funcionários que compõe o DESA, pela dedicação no exercício da profissão.

À CAPES pela bolsa concedida, pois sem ela não poderia ter me dedicado exclusivamente ao desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Afluentes contendo enxofre são particularmente indesejáveis ao processo anaeróbio, principalmente aos produtos finais, quais sejam, o efluente tratado e o biogás. Os problemas associados à formação e liberação de H_2S decorrem do fato do mesmo ser um gás de odor desagradável, corrosivo e tóxico. Estudos têm demonstrado que a introdução de pequenas quantidades de ar/ O_2 na fase líquida promove a remoção da concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás, além de apresentar um potencial para oxidação do sulfeto dissolvido. Nesse contexto, a pesquisa consistiu na avaliação da técnica de microaeração, introduzida na zona de digestão do reator UASB tratando esgoto doméstico, para o controle do sulfeto de hidrogênio presentes na fase líquida e na fase gasosa (biogás). O aparato experimental foi composto de dois reatores UASB em escala piloto, um deles foi modificado para operar em condições de microaeração. A pesquisa foi desenvolvida em três fases, de modo que, nas fases I e II aplicou-se à 3 m do fundo do reator as vazões de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar, com o reator trabalhando com THD de 7 e 5 h, respectivamente. Na fase III, foi introduzido $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar à 1m do fundo do reator, seguindo a mesma condição operacional da fase II. Os resultados indicaram que as concentrações de sulfeto de hidrogênio no biogás ficaram abaixo de 70 ppm_v durante fase I, com eficiência de remoção de 98%. Nas fases II e III as eficiências de remoção foram de 96% e 94%, respectivamente. A variação hidrodinâmica do reator e a mudança do ponto de aplicação não prejudicaram a eficiência de remoção de H_2S do biogás. Contudo, não foi observado eficiência de remoção do sulfeto dissolvido na fase líquida. A faixa de concentração de metano observada no biogás do reator microaerado foi de $50\text{-}55\%_{v/v}$ na fase I, de $43\text{-}55\%_{v/v}$ na fase II e de $37\text{-}45\%_{v/v}$ na fase III, teores abaixo dos verificados para o reator anaeróbio controle. A diluição do metano foi, principalmente, influenciada pela quantidade de nitrogênio presente no ar atmosférico. A eficiência de remoção de matéria orgânica do reator UASB não foi afetada pela microaeração, visto que os percentuais de remoção se distribuíram na faixa de $50\text{-}70\%$. O ar introduzido não prejudicou a atividade metanogênica específica ($AME = 0,19 \text{ gDQO}_{CH_4}\cdot\text{gSSV}^{-1}$) e a similaridade da comunidade bacteriana não foi expressivamente modificada. Portanto, conclui-se que a introdução de microaeração na zona de digestão do reator UASB mostrou-se um método eficiente para remoção do sulfeto de hidrogênio da fase gasosa. Contudo, ainda é necessária maiores investigações sobre a oxidação do sulfeto dissolvido, visto que não foi observado eficiência de remoção no reator microaerado.

ABSTRACT

Influent containing sulphur are particularly undesirable to anaerobic process, especially regarding final products, such as treated effluent and biogas. Problems associated to formation and release of hydrogen sulphide are related to characteristics such as unpleasant odour, corrosivity and toxicity. Studies have demonstrated that small amounts of air/O₂ introduction in liquid phase may provide removal of dissolved hydrogen sulphide present in biogas and also dissolved sulphide oxidation potential. Therefore, this research consisted of the evaluation of microaeration technique performed in the digestion zone of an UASB reactor treating domestic wastewater, aiming to control hydrogen sulphide in both liquid and gas (biogas) phases. The set up comprised of two pilot-scale UASB reactors, including a conventional and a modified UASB reactor operating under microaeration conditions. The research was developed in three phases. Air was introduced 3 m from the bottom of the reactor during phases I and II with the flow of 20 mL.min⁻¹ and 30 mL.min⁻¹ under 7 h and 5 h of HRT conditions, respectively. On phase III, 30 mL.min⁻¹ of air was dosed 1 m from the bottom of the reactor, complying to phase I operational conditions. Results related to microaerobic UASB reactor showed that hydrogen sulphide concentration of biogas were below 70 ppm_v during phase I, achieving 98% removal efficiency. Through phases II and III, removal efficiencies were 95,7% and 94%, respectively. Hydrodynamic variance of the reactor and air application height did not decreased H₂S removal efficiency regarding biogas. However, dissolved sulphide removal was not observed. The range of methane concentration in biogas of microaerated reactor was 50-55%_{v/v} – phase I, 43-55%_{v/v} – phase II and 37-45%_{v/v} – phase III, below methane concentration of anaerobic reactor biogas. Methane dilution was, mainly, influenced by nitrogen present in atmospheric air and dissolved in raw sewage. Organic matter removal efficiency of UASB reactor was not enhanced by microaeration, once removal percentages were about 50 to 70%. Dosed air did not affect specific methanogenic activity (SMA of 0,19 gCOD_{CH₄}.gVSS⁻¹) and microbial community similarity was not expressively modified. Therefore, air limited introduction in UASB reactor digestion zone was shown an efficient method to remove hydrogen sulphide from gas phase. However, further investigations are still needed regarding dissolved sulphide oxidation since its removal was not observed in the microaerobic reactor.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	X
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 CICLO DO ENXOFRE.....	4
3.2 REATOR UASB E DIGESTÃO ANAERÓBIA	5
3.2.1 <i>Competição entre as BRS e as arqueias metanogênicas</i>	7
3.2.2 <i>Desempenho do reator UASB no tratamento do esgoto</i>	8
3.2.3 <i>Produção de biogás</i>	10
3.2.4 <i>Formação do sulfeto de hidrogênio e problemas associados</i>	12
3.3 MÉTODOS DE CONTROLE DO SULFETO E DESSULFURIZAÇÃO DO BIOGÁS	15
3.3.1 <i>Principais tecnologias de remoção do H₂S – processos biológicos</i>	17
3.3.2 <i>Microrganismos envolvidos no processo de oxidação biológica do sulfeto</i>	18
3.4 TÉCNICA DE MICROAERAÇÃO	20
3.4.1 <i>Oxidação do sulfeto – via biológica</i>	22
3.4.2 <i>Oxidação do sulfeto – via química</i>	24
3.4.3 <i>Fatores que influenciam a microaeração</i>	25
3.4.4 <i>Estudos realizados com a técnica de microaeração em reatores anaeróbios</i>	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 APARATO EXPERIMENTAL.....	31
4.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS TESTADAS.....	32
4.2.1 <i>Teste de vazão de ar</i>	33
4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	35
4.4 BALANÇO DE MASSA DE ENXOFRE E DE OXIGÊNIO	37
4.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR	40
4.6 BALANÇO DE MASSA DE DQO	40
4.7 TESTE DE ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA	41
4.8 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS	44
4.8.1 <i>Procedimento de coleta</i>	44
4.8.2 <i>Procedimento analítico</i>	45
4.9 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
<i>Condições dos operacionais</i>	49
5.1 EFETIVIDADE E ESTABILIDADE DA APLICAÇÃO DA MICROAERAÇÃO EM REATOR UASB	51
5.1.1 <i>Estabilidade na oxidação do sulfeto de hidrogênio no biogás</i>	55
5.2 ESTUDO DE DIFERENTES PONTOS DE APLICAÇÃO DA MICROAERAÇÃO, NA ZONA DE DIGESTÃO DO REATOR UASB, COM ENFOQUE NA MINIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO SULFETO PRESENTE NAS FASES LÍQUIDA E GASOSA (BIOGÁS)	60
5.2.1 <i>Redução do sulfato e oxidação do sulfeto dissolvido e sulfeto de hidrogênio no biogás</i>	60
5.2.2 <i>Oxidação do sulfeto de hidrogênio no biogás</i>	64
5.2.3 <i>Balanço de massa de enxofre</i>	65
5.2.1 <i>Balanço de massa de Oxigênio no reator microaerado</i>	69
5.3 MICROAERAÇÃO E REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, PRODUÇÃO DE METANO E MICROBIOLOGIA	71
5.3.1 <i>Frações de Sólidos</i>	71

5.3.2	<i>Demanda Química de Oxigênio</i>	72
5.3.3	<i>Teste de atividade metanogênica específica</i>	78
5.3.4	<i>Diversidade Microbiana</i>	80
6	CONCLUSÕES	87
7	RECOMENDAÇÕES	89
	REFERÊNCIAS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Representação esquemático do reator UASB.....	6
Figura 3.2: Rotas metabólicas do processo de digestão anaeróbia	7
Figura 3.3: Diagrama de distribuição do sulfeto de hidrogênio em meio aquoso em função do pH, a uma temperatura de 25°C.....	13
Figura 3.4: Métodos químicos e biológicos para controle da emissão ou geração de H ₂ S	16
Figura 3.5: Métodos para Dessulfurização do Biogás	17
Figura 3.6: Terminologia de ar/O ₂ dosado baseado nas quantidade de oxigênio/ar dosado	21
Figura 4.1: Representação real e esquemática dos reatores UASB - anaeróbio (R1) e microaerado (R2).....	32
Figura 4.2: Leitura da vazão de ar antes da introdução no reator (A) e após a saída no separador trifásico (B)	34
Figura 4.3: Determinação do pH, temperatura, OD e ORP nos reatores R1 e R2.....	36
Figura 4.4: Representação esquemático parcelas calculadas no balanço de enxofre no reator UASB	37
Figura 4.5: Representação esquemática das parcelas calculadas no balanço de oxigênio no reator UASB	39
Figura 4.6: Representação esquemática das parcelas calculadas no balanço de massa de DQO no reator UASB	40
Figura 4.7: Pontos de coleta de lodo para o teste de atividade metanogênica específica nos reatores anaeróbio (R1) e microaerado (R2)	42
Figura 4.8: Purga do frasco reacional com nitrogênio gasoso (A) e operação do AMPTS (B).....	43
Figura 4.9: Pontos amostrais de lodo nos reatores anaeróbio e microaerado para as análises de PCR- DGGE (A). Registros fotográficos do procedimento de coleta (B e C).....	45
Figura 5.1: Composição do biogás em termos de metano (% _{v/v}) e sulfeto de hidrogênio (ppm _v) nos reatores anaeróbio e microaerado sob diferentes condições operacionais	51
Figura 5.2: Concentrações de sulfeto de hidrogênio no biogás do reator microaerado durante as fases I e II.....	55
Figura 5.3: Concentrações de sulfeto de hidrogênio no biogás e percentual de oxigênio no biogás ao longo da Fase I e da Fase II	56
Figura 5.4: As imagens A e B apresentam as concentrações de metano (CH ₄) e nitrogênio (N ₂) no biogás do reator microaerado, respectivamente, durante as fases I e II.....	57
Figura 5.5: Registro dos sólidos brancos retidos na espuma do decantador (A e B) e do separador trifásico (C) do reator microaerado.....	59
Figura 5.6: Sinal do elemento enxofre identificado a partir da análise de fluorescência de raios-X (FRX) da espuma do separador trifásico do reator microaerado, coletado no final da fase I (em destaque)	59
Figura 5.7: Concentrações de sulfato, sulfeto dissolvido, tiosulfato, enxofre elementar e tiosulfato, durante as fases operacionais II e III para os reatores anaeróbio e microaerado.....	61
Figura 5.8: Concentração do sulfeto de hidrogênio no biogás dos reatores anaeróbio e microaerado durante as fases operacionais II e III	61

Figura 5.9: Concentrações e eficiências de remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás do reator UASB microaerado, nas fases II e III	65
Figura 5.10: Carga de enxofre afluyente em termos de sulfato (SO_4^{2-}) e sulfeto (S^{2-}) ao reatores anaeróbico (R1) e microaerado (R2)	66
Figura 5.11: Carga de enxofre efluente dos reatores anaeróbico -R1 (imagem A) e microaerado -R2 (imagem B) durante as fases II e III, respectivamente.	66
Figura 5.12: Balanço de enxofre efluente dos reatores anaeróbico e microaerado durante as três fases operacionais	68
Figura 5.13: Formação de biofilmes nas paredes do retentor e calha do efluente, na unidade de decantação do UASB	69
Figura 5.14: Balanço de Oxigênio nas fases II e III	70
Figura 5.15: Eficiência de remoção de SST (A) e SSV (B) dos reatores anaeróbico e microaerado durante as fases I, II e III	72
Figura 5.16: Concentrações de DQO no afluyente e fluente (A) e as respectivas eficiências de remoção (B) dos reatores anaeróbico e microaerado durante as fases I, II e III, respectivamente.....	73
Figura 5.17: Balanço de massas de DQO nos reatores anaeróbico e microaerado durante as fases I (A e B), II (C e D) e III (E e F), respectivamente.....	75
Figura 5.18: Teste de atividade metanogênica específica - produção de metano ao longo do tempo para o lodo coletado nos reatores anaeróbico e microaerado	78
Figura 5.19: Perfil do gel de DGGE contendo fragmentos de DNAr 16S amplificados com primers para bactérias geral (1055F/1392R-GC.....	80
Figura 5.20: Dendograma do perfil da comunidade bacteriana do DGGE dos reatores anaeróbico e microaerado para as fases I, II e III	84
Figura 5.21:Índice de Shannon das amostras de lodo, da espuma do separador trifásico e da espuma do decantador, dos reatores anaeróbico e microaerado, coletados no final das fases I, II e III, respectivamente.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Estado de oxidação de alguns compostos de enxofre	4
Tabela 3.2: Concentração típica de sulfato e sulfeto no esgoto doméstico reportado por alguns autores	5
Tabela 3.3: Concentrações e eficiências de remoção de DQO, DBO ₅ e SST em reatores UASB	9
Tabela 3.4: Concentrações de DQO, sulfato, sulfeto e sulfeto de hidrogênio efluente do reator UASB e os respectivos valores de eficiência de DQO e SO ₄ ²⁻	9
Tabela 3.5: Efeitos causados no ser humano pelo H ₂ S	15
Tabela 3.6: Exemplos de biorreatores utilizados para remoção de sulfeto produzido em reator anaeróbio	18
Tabela 3.7: Exemplos de bactérias quimiotróficas e suas fontes de energia	19
Tabela 3.8: Resumo de trabalhos que utilizaram a microaeração para remoção do sulfeto de hidrogênio produzido em reatores anaeróbios	30
Tabela 4.1: Configuração dos reatores UASB - anaeróbio e microaerado	31
Tabela 4.2: Fases Operacionais	33
Tabela 4.3: Valores de vazão de ar calibrados no reator microaerado	34
Tabela 4.4: Parâmetros monitorados com frequência de coleta, método de determinação, e referência correspondente	35
Tabela 4.5: Parâmetros e fórmulas utilizadas para cálculo do balanço de massa de DQO	41
Tabela 4.6: Valores de pH no volume reacional antes da incubação e no final do teste	43
Tabela 4.7: Valores adotados no teste de AME	43
Tabela 4.8: Sequências dos primers utilizados na PCR-DGGE	46
Tabela 4.9: Concentração dos reagentes utilizados na PCR-DGGE	46
Tabela 4.10: Condições de amplificação para os primers utilizados na PCR-DGGE	46
Tabela 4.11: Síntese das análises estatísticas a serem realizadas	48
Tabela 5.1: Estatística descritiva dos parâmetros de pH, temperatura (T), potencial redox (ORP) e oxigênio dissolvido (OD) para as amostra de esgoto bruto e efluentes dos reatores anaeróbio (R1) e microaerado (R2)	49
Tabela 5.2: Composição do biogás dos reatores anaeróbio e microaerado nas fases I, II e III	54
Tabela 5.3: Concentrações de sólidos sedimentáveis no efluente dos reatores anaeróbio e microaerado	71
Tabela 5.4: Balanço de massas de DQO para as fases I, II e III	76
Tabela 5.5: Identificação das bandas de DGGE a partir do RDP Classifier e Blastn	81
Tabela 5.6: Diversidade bacteriana nos reatores anaeróbio (R1) e microaerado (R2) para as amostras de lodo, espuma do separador e espuma do decantador nas três fases monitoradas	83

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

H ₂ O	Água
NH ₃	Amônia
AME	Atividade metanogênica específica
BOS	Bactérias oxidadoras de sulfeto
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CePTS	Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento
COPASA	Companhia de Saneamento do estado de Minas Gerais
DQO	Demanda química de oxigênio
DGGE	<i>Denaturing Gradient Gel Electrophoresis</i> - Eletroforese em gel com gradiente desnaturante
CO ₂	Dióxido de carbono
SO ₂	Dióxido de enxofre
S ⁰	Enxofre elementar
R-SH	Enxofre Orgânico
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FRX	Florescência de raio X
CH ₄	Metano
CH ₄ biog.	Metano no biogás
CO	Monóxido de carbono
N ₂	Nitrogênio
PCR	<i>Polymerase Chain Reaction</i> - reação em cadeia da polimerase
ORP	Potencial de oxido-redução
pH	Potencial hidrogênioônico
SST	Sólidos suspensos totais
SO ₄ ²⁻	Sulfato
CuS	Sulfeto de cobre
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
HS ⁻ , S ²⁻	Sulfeto dissolvido
SO ₃ ²⁻	Sulfito
S ₂ O ₃ ²⁻	Tiosulfato
SO ₃	Trióxido de enxofre
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> (Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)

1 INTRODUÇÃO

Os reatores anaeróbios têm destaque nas estações de tratamento de esgoto de países de clima tropical, face às condições ambientais favoráveis e às vantagens econômicas de construção e operação. Nesse cenário, os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo – UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) trazem consigo vantagens fundamentadas na economia de recursos e na geração de subprodutos potencialmente úteis.

Os compostos afluentes que contêm enxofre são particularmente indesejáveis ao processo anaeróbio, principalmente aos produtos finais, quais sejam o efluente tratado e o biogás. Formas oxidadas do enxofre (ex. sulfatos), em condições anaeróbias, inevitavelmente, são bioquimicamente reduzidas a sulfetos, que como sulfeto de hidrogênio (H_2S) gasoso transfere-se para o biogás. Os problemas associados à formação e liberação de H_2S decorrem do fato do mesmo ser um gás de odor desagradável, corrosivo e tóxico (SOUZA *et al.*, 2011).

O sulfeto de hidrogênio, quando dissolvido no efluente do reator UASB, tem efetivamente sido responsável pela geração de maus odores em diversas estações de tratamento de esgoto (ETEs) no Brasil. O H_2S potencialmente limita a utilização do biogás para aproveitamentos energéticos, adicionando características corrosivas ao mesmo e tornando-o capaz de reduzir o tempo de vida útil dos gasodutos e de outras instalações, quando em contato.

A oxidação biológica do sulfeto caracteriza-se como uma alternativa limpa que proporciona, em potencial, a remoção do sulfeto a baixos custos das fases líquida e/ou gasosa, juntamente com a possibilidade de recuperação do enxofre (LOHWACHARIN; ANNACHHATRE, 2010). Aliado a isso, os processos que envolvem a oxidação química ou físico-química requerem elevada demanda de energia e de produtos químicos, podendo proporcionar a formação de subprodutos tóxicos (TANG *et al.*, 2008).

Os biorreatores que trabalham com as bactérias oxidadoras de sulfeto-BOS quimiolitotróficas apresentam, geralmente, elevadas taxa de remoção do sulfeto comparadas com os sistemas fotoautotróficos, visto as exigências nutricionais mais simples, maior taxa de crescimento e a maior tolerância aos sulfetos. Essas características favoreceram e atribuem a esses biorreatores maior aplicabilidade em sistemas biológicos de oxidação do sulfeto (BUISMAN *et al.*, 1989; JANSSEN *et al.*, 1999; SYED *et al.* 2006).

Estudos têm demonstrado que a microaeração é uma técnica bastante promissora para oxidação do H₂S formado no tratamento de águas residuárias ricas em sulfato. A introdução de ar/O₂ na fase líquida promove a remoção da concentração de sulfeto dissolvido, além de apresentar um potencial destaque para oxidação do sulfeto no biogás. (DÍAZ *et al.*, 2010; KRAYZELOVA *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2013; RAMOS *et al.*, 2014; VAN DER ZEE *et al.*, 2007). Ademais, estudos prévios vêm sendo realizados com a técnica de microaeração para remoção do sulfeto produzido pelo tratamento anaeróbio de águas residuárias com baixa carga de sulfeto (SOUSA *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2016), demonstrando as potencialidades de aplicação da técnica.

A técnica de microaeração consiste na dosagem limitada de oxigênio ou ar dentro do reator anaeróbio (KRAYZELOVA *et al.*, 2014) que potencializa tanto os processos biológicos (bactérias quimiotróficas) e químicos de oxidação do sulfeto. É uma técnica que não exige uma unidade de processamento a mais, de modo a evitar custos adicionais de instalação e operação. E no que diz respeito ao oxigênio introduzido, o mesmo pode ser atmosférico, descartando a necessidade de uso de produtos químicos (JANSSEN *et al.*, 1995; VAN DER ZEE *et al.*, 2007).

As lacunas relativas à ocorrência do sulfeto de hidrogênio em reatores UASB dizem respeito, principalmente, às formas de se minimizar sua concentração no efluente e no biogás. Nessa perspectiva, se faz necessário o estudo de técnicas que diminuam os problemas associados ao sulfeto e possibilitem a valorização dos subprodutos gerados no processo anaeróbio para potencializar as finalidades mais úteis, de modo a contribuir com a sustentabilidade das ETEs.

Pesquisas que envolvem o uso da microaeração para a oxidação do sulfeto em reatores anaeróbios, em sua maioria, utilizaram digestores anaeróbicos no tratamento de lodo. Embora estudos prévios tenham sido realizados em reatores UASB, a maioria foi desenvolvido em escala de bancada tratando esgoto sintético ou com adição extra de sulfato. A técnica de microaeração aplicada em reatores UASB para remoção das formas de sulfeto, é, ainda incipiente, principalmente quando se refere ao tratamento de esgoto doméstico onde as concentrações de sulfeto são baixas. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho do reator UASB microaerado, em escala piloto, no controle do sulfeto de hidrogênio presentes tanto na fase líquida como na fase gasosa (biogás), no tratamento de esgoto doméstico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a técnica da microaeração introduzida na zona de digestão de reator UASB para o controle de sulfeto de hidrogênio presente tanto na fase líquida como na fase gasosa (biogás), no tratamento de esgoto doméstico.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar a influência da microaeração no desempenho da oxidação do sulfeto de hidrogênio e na concentração do metano no biogás, sob diferentes condições hidrodinâmicas do reator UASB;
- Avaliar diferentes pontos de aplicação da microaeração, na zona de digestão do reator UASB, com enfoque na minimização da concentração do sulfeto presente nas fases líquida e gasosa;
- Avaliar o efeito da microaeração no funcionamento do reator UASB em termos de: remoção de matéria orgânica e produção de metano;
- Avaliar o efeito do oxigênio sobre a comunidade bacteriana em diferentes condições hidrodinâmicas do reator UASB.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ciclo do enxofre

O ciclo biogeoquímico do enxofre no planeta terra é regido por reações de oxidação e redução, as quais podem ser realizadas tanto por via química quanto por via biológica. As estruturas químicas dos compostos de enxofre envolvidas no ciclo podem ser encontradas na natureza, outras são produtos intermediários de reações bioquímicas, podendo variar de acordo com o pH, temperatura, potencial redox, entre outros fatores (CAMILOTI, 2012; LIMA, 2015).

Os compostos de enxofre estão disponíveis em diferentes estados de oxidação, de modo que as reações de oxidação e redução convertem os compostos de um estado a outro, realizadas por agentes químicos ou biológicos, estabelecendo deste modo um ciclo (Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Estado de oxidação de alguns compostos de enxofre

Compostos	Estado de Oxidação
Enxofre Orgânico (R – SH)	-2
Sulfeto (H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻)	-2
Polissulfeto (-S(S _n)S ⁻)	-1
Enxofre Elementar (S ⁰)	0
Tiosulfato (S ₂ O ₃ ²⁻)	2
Dióxido de Enxofre (SO ₂), Sulfito (SO ₃ ²⁻)	4
Trióxido de Enxofre(SO ₃), Sulfato (SO ₄ ²⁻)	6

Fonte: MADIGAN, 2010; Paul e Clark, o 1989

O íon sulfato é a forma mais difundida e mais estável dos compostos de enxofre. É encontrado em águas naturais, nas águas residuárias descartadas por indústrias, como: farmacêutica, químicas e de papel e celulose, nas águas residuárias domésticas e, também, no solo (ZHANG *et al.*, 2013). Efluentes de indústrias de papel podem apresentar concentrações de sulfato em torno de 50 e 300 mg. L⁻¹ (LENS *et al.* 1998).

As principais formas de enxofre constituintes do esgoto doméstico estão associadas ao íon sulfato. Em termos de concentração, a contribuição do íon sulfato no esgoto doméstico é, tipicamente, entre 20 a 500 mg. L⁻¹, constituindo-se como elemento majoritário (LENS *et al.* 1998). A Tabela 3.2 apresenta valores de concentração de sulfato e sulfeto encontrado no esgoto doméstico segundo alguns autores.

Tabela 3.2: Concentração típica de sulfato e sulfeto no esgoto doméstico reportado por alguns autores

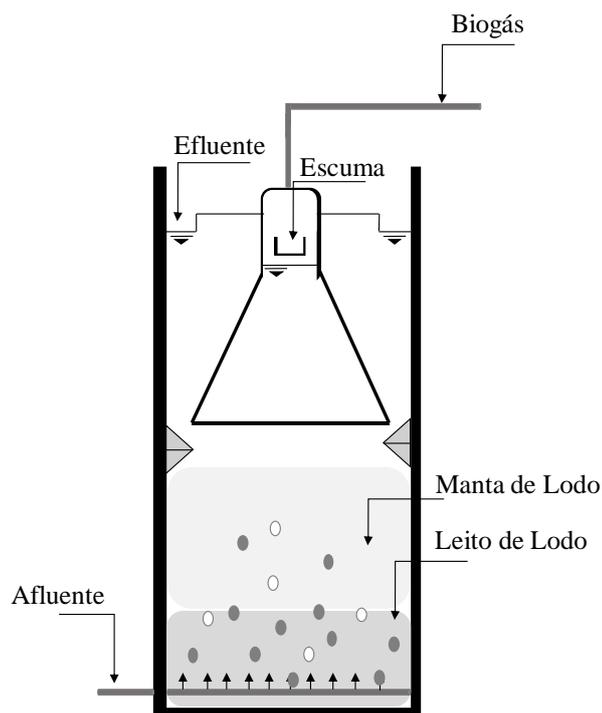
Autores	SO₄²⁻ (mg.L⁻¹)	S²⁻ (mg.L⁻¹)
Glória (2009)	17,5-55,9	0,8-4,3
Souza <i>et al.</i> (2012)	40,5±3,2	1,6 ±0,9
Subtil <i>et al.</i> (2012)	151±13	1,4±0,3
Lima <i>et al.</i> (2016)	36-60	0-8,5
Garcia <i>et al.</i> (2015)	14,5 – 22,3	0,9-1,6
Sousa <i>et al.</i> (2017)	43,3 ±2,2	7,8±1,5

Segundo Pikaar *et al.* (2014), a adição do sulfato de alumínio durante o tratamento de água para abastecimento é o contribuinte substancial na carga de sulfato do esgoto bruto e, indiretamente, fonte primária para contribuição do sulfeto no tratamento anaeróbico. No estudo, os autores apontam mais de 52% do sulfato no esgoto doméstico sendo advindo da adição do coagulante no tratamento da água, 10% do sulfato é oriundo da água e 38% dos resíduos orgânicos.

3.2 Reator UASB e digestão anaeróbia

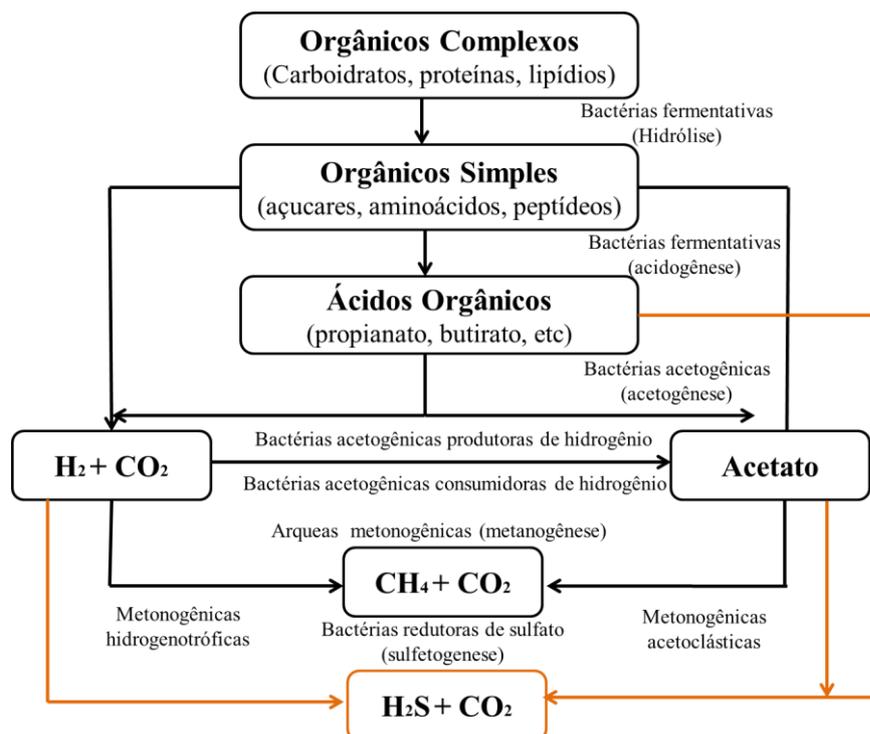
O reator UASB consiste em volume reacional de escoamento líquido ascendente, composto de uma zona de digestão, uma zona de sedimentação e um dispositivo separador de fases gás-sólido-líquido. O afluente é distribuído pelo fundo e o efluente deixa o reator na parte superior, após a decantação interna. O fluxo ascensional do esgoto e as bolhas de gás promovem a mistura de lodo e esgoto, respectivamente, microrganismos e alimento, e favorecem a digestão anaeróbia do conteúdo orgânico. O separador trifásico garante as condições apropriadas para a sedimentação das partículas de lodo que se desprendem, fazendo com que estas retornem à câmara de digestão ao invés de serem levadas junto com efluente para fora do reator. O tempo de detenção hidráulica (TDH) é relativamente baixo, mas o tempo médio de retenção de sólidos no reator é mantido suficientemente elevado, promovendo a formação e o crescimento de uma massa densa de microrganismos com elevada atividade, denominada leito de lodo (CHERNICHARO, 2007) (Figura 3.1).

Figura 3.1: Representação esquemático do reator UASB



O processo de digestão anaeróbia ocorre normalmente no reator por meio de quatro etapas: hidrólise, fase em que os compostos orgânicos complexos são decompostos em carboidratos, proteínas e lipídios; acidogênese, etapa em que os compostos orgânicos simples são transformados em ácidos orgânicos (ex. propiônico, butírico); acetogênese, processo que produz acetato, hidrogênio e dióxido de carbono (CO_2) a partir dos ácidos orgânicos; e a etapa de metanogênese, onde os produtos da etapa de acetogênese (acetato, CO_2 e H_2) são utilizados como substratos para formar CH_4 (metano) e CO_2 . Esse processo consiste em um sistema ecológico balanceado, envolvendo processos metabólicos desempenhados por um consórcio diversificado de microrganismos. Contudo, quando o reator recebe efluentes contendo sulfatos e outros compostos sulfurosos, uma via de biodegradação adicional é envolvida no processo. A existência de sulfato estimula o crescimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS), provocando uma competição pelo substrato disponível com as bactérias acetogênicas e arqueias metanogênicas para conversão da matéria orgânica. Dessa forma, é incorporada uma nova etapa denominada de sulfetogênese, na qual ocorre a formação do sulfeto de hidrogênio e CO_2 como produto final do metabolismo das BRS. (CAMPOS, 1999; CHERNICHARO, 2007; BOTHEJU; BAKKE, 2011; ZHANG *te al.*, 2012). A Figura 3.2 apresenta o fluxograma das rotas metabólicas do processo de digestão anaeróbia.

Figura 3.2: Rotas metabólicas do processo de digestão anaeróbia



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

3.2.1 Competição entre as BRS e as arqueias metanogênicas

Como mencionado, as BRS utilizam o sulfato como aceptores de elétrons, durante a oxidação dos compostos orgânicos, formando o sulfeto de hidrogênio. As BRS são um grupo de bactérias anaeróbias estritas, capazes de utilizar uma grande variedade de substratos, são mais eficientes que as arqueias metanogênicas na remoção de DQO na fase líquida e as reações acontecem independentemente da pressão parcial de H_2 (LENS, *et al.* 1998; CHERNICHARO, 2007).

A competição entre as BRS e as arqueias anaeróbias envolvidas na metanogênese pode acontecer em diferentes níveis no processo de degradação: i) competição entre BRS e as bactérias acidogênicas por compostos monoméricos, tais como açúcares, aminoácidos etc.; ii) competição entre as BRS e bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio por produtos intermediários da fermentação como propionato, butirato, etanol etc.; iii) Competição entre as BRS e homoacetogênicas pelo H_2 ; iv) competição entre as BRS e arqueias metanogênicas pelos substratos direto da metanogênese, acetato e H_2 (COLLERAN *et al.* 1995).

Segundo Hulshoff Pol *et al.* (1998), o resultado desta competição é importante, uma vez que determina as medidas de produção dos principais produtos finais do processo de degradação

anaeróbia (metano ou sulfeto de hidrogênio). A importância da competição se eleva com a diminuição da razão DQO/SO₄²⁻ nas águas residuária. Quando essa razão é superior a 10, o tratamento anaeróbio procede com sucesso, porém valores DQO/SO₄²⁻ menores que 8 são potencialmente inibitórios à metanogênese, induzindo a produção excessiva de sulfeto nos reatores anaeróbios.

Outras condições podem influenciar essa competição, entre elas destacam-se: o crescimento cinético das bactérias, a composição do inoculo (o tipo de lodo, a composição bacteriana, a propriedade de aderência e o tempo de operação), a composição do afluente (concentrações de DQO, acetato, sulfato e sulfeto) e as condições operacionais (pH e temperatura) (HULSHOFF POL *et al.*, 1998).

Percebe-se que a presença das BRS no tratamento de esgoto doméstico via reatores anaeróbios é inevitável, uma vez que o sulfato é um constituinte comum em águas residuárias. A versatilidade na utilização de uma gama de substratos associados às condições que favorecem o crescimento torna as BRS fortes competidoras envolvidas no tratamento anaeróbio. Desta maneira, a produção de sulfeto de hidrogênio é uma rota permanente na digestão e responsável por um dos principais problemas associado ao tratamento anaeróbio.

3.2.2 Desempenho do reator UASB no tratamento do esgoto

O uso dos reatores UASB estabeleceu-se em estações de tratamento do esgoto doméstico, principalmente em países da América Latina (Brasil, Colômbia, Guatemala, México) visto as vantagens relativas à substancial economia nos custos operacionais, associado a baixa mecanização empregada, eficiência superior à decantação primária, baixa produção de lodo com propriedades de estabilização e desidratação, e a produção de metano de interesse em sistema de reaproveitamento energético (CHERNICHARO *et al.*, 2015). Neste aspecto, a Tabela 3.3 exibe concentrações efluentes de matéria orgânica, em termos da demanda química de oxigênio - DQO, da demanda biológica de oxigênio - DBO₅ e sólidos suspensos totais - SST, e respectivos valores de eficiências, obtidos por alguns autores na utilização de reator UASB tratando esgoto doméstico.

Tabela 3.3: Concentrações e eficiências de remoção de DQO, DBO₅ e SST em reatores UASB

Referência	Concentração efluente			Eficiência		
	DQO (mg.L ⁻¹)	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	DQO (%)	DBO ₅ (%)	SST (%)
Chernicharo <i>et al.</i> (2009)	190	70	60	60	65	61
Oliveira e Von Sperling (2011)	251	98	85	65	74	71
Rosa <i>et al.</i> (2012)	114	38	132	79	84	59
Silva <i>et al.</i> (2013)	283	-	132	58	-	49
Almeida <i>et al.</i> (2013)	140-225	60	40-80	50 - 70	75	70-83
Pandey e Dubey (2014)	202	60	150	63	67	70
Von Sperling, (2014)	180 - 270	70 - 100	60 -100	55-70	60-75	65-80

Fonte: Adaptado de Chernicharo *et al.* (2015)

No entanto, se faz ainda necessário o melhoramento na concepção e funcionamento do reator UASB, no que se refere à acumulação de espuma no separador trifásico, à gestão do biogás e dos gases dissolvido no efluente, à necessidade de pós-tratamento para remoção de nutrientes e patógenos, à remoção de micro poluentes e de alternativas que otimizem a recuperação energética dos subprodutos gerados (CHERNICHARO *et al.*, 2015).

A Tabela 3.4 apresenta as concentrações de DQO, sulfato, sulfeto dissolvido e sulfeto de hidrogênio no biogás, com as respectivas eficiências de remoção de DQO e sulfato, destacando as concentrações típicas de sulfeto no efluente (S²⁻) e do H₂S_(g) no biogás, que ainda são um entrave associado ao funcionamento do reator no tratamento de esgoto doméstico.

Tabela 3.4: Concentrações de DQO, sulfato, sulfeto e sulfeto de hidrogênio efluente do reator UASB e os respectivos valores de eficiência de DQO e SO₄²⁻

Referência	Concentração efluente				Eficiência de remoção	
	DQO (mg.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	S ²⁻ (mg.L ⁻¹)	H ₂ S biogás (ppm _v)	DQO (%)	SO ₄ ²⁻ (%)
Souza <i>et al.</i> (2012)	167	-	8,9	1260,0	62	-
Subtil <i>et al.</i> (2012)	108	114	3,4	-	54	24
*Oliveira (2013)	204	10	30	2800	76	92
Glória <i>et al.</i> (2015)	164	-	8	1358,5	71	-
Lima <i>et al.</i> (2015)	125	18,81	13,8	-	52	66
Garcia <i>et al.</i> (2015)	136-256	5-25	1-6	-	56	65
Sousa <i>et al.</i> (2017)	205	4,86	19,0	-	48	88,8

*Esgoto doméstico sintético; concentração afluente de sulfato de 137 mg.L⁻¹.

3.2.3 Produção de biogás

A digestão anaeróbia para a produção de biogás pode ser considerada como um exemplo clássico de um processo de recuperação de recursos que combina o tratamento de águas residuárias ou a estabilização de sólidos com a conversão efetiva de carbono orgânico biodegradável em um produto valioso: o biogás contendo metano (KLEEREBEZEM *et al.*, 2015).

A produção do biogás faz com que o processo de digestão anaeróbia seja uma tecnologia bem estabelecida para geração de bioenergia, competindo com a produção de bioetanol e biodiesel a base de biomassa. Sendo considerado um dos processos ambientalmente benéficos para a substituição de combustíveis fósseis (KLEEREBEZEM *et al.*, 2015; ADRIANI *et al.*, 2013)

O biogás contendo metano pode ser aplicado diretamente para a produção de eletricidade e calor, em usina de cogeração, ou ser beneficiado à qualidade do gás natural, podendo ser introduzido na rede de gás natural após remoção de vapor de água, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio (KLEEREBEZEM *et al.*, 2015; ANDRIANI *et al.*, 2013, NIESNER *et al.*, 2013).

Segundo Adriane *et al.* (2013), o biogás é composto principalmente de 40 – 75% de metano (CH₄) e 15 – 60 % de dióxido de carbono (CO₂), além de quantidades traços de outros componentes como água (H₂O) entre 5 – 10 %, 0,005 - 2% de sulfeto de hidrogênio (H₂S), 0 – 0,02% de siloxanos, hidrocarbonetos halogenados (COV) <0,6%, amônia (NH₃) < 1%, 0 – 1% de oxigênio, monóxido de carbono (CO) <0,6% e 0 – 2% de nitrogênio (N₂). Contudo, Noyola *et al.* (2006) relata que a composição geral do biogás varia quando a produção é referente a digestão de água diluída, tal como o esgoto doméstico. O biogás produzido a partir da digestão de esgotos domésticos é composto de uma mistura de metano (70 – 80%), nitrogênio (10 – 25%) e dióxido de carbono (5 – 10 %), geralmente influenciado pela temperatura operacional. Os autores inferem que a grande parcela de nitrogênio no biogás é devido ao nitrogênio dissolvido no esgoto bruto afluente ao reator que pode ser despreendido (*stripped*) para a fase gasosa.

A utilização do biogás produzido a partir do tratamento anaeróbio do esgoto doméstico não é comumente empregada com produto de energia devido as menores cargas de substratos afluentes, requerendo significativas vazões para o sistema de tratamento de esgoto. A

concentração de matéria orgânica é normalmente menor que $1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, e, portanto, a carga orgânica volumétrica aplicada é também baixa, variando entre $2,0 - 3,5 \text{ KgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. (CHERNICHARO *et al.*, 2015).

O rendimento esperado de metano depende das concentrações de DQO e sulfato no esgoto, bem como, dos valores de temperatura do processo de digestão anaeróbia. De acordo com a Lei de Henry, temperaturas mais elevadas provocam menores concentrações de metano dissolvido no efluente, o que resulta em maiores concentrações no biogás. Os valores de produção de metano a partir do tratamento anaeróbio de esgoto estão entre $0,08$ e $0,18 \text{ Nm}^3.\text{kg}$ de $\text{DQO}_{\text{removida}}^{-1}$, quando a produção teórica esperada é de $0,35 \text{ Nm}^3.\text{kg}$ de $\text{DQO}_{\text{removida}}^{-1}$ (NOYOLA *et al.*, 2006).

Embora o rendimento de metano seja pequeno, segundo Rosa *et al.* (2016) o seu poder calorífico é de $35,9 \text{ MJ.Nm}^{-3}$. O biogás composto por 60% de metano apresenta poder calorífico de $21,5 \text{ MJ.Nm}^{-3}$, correspondendo a aproximadamente 70% do poder calorífico do gás natural. Um dos aspectos restritivo para seu reaproveitamento está associado à presença de compostos corrosivos e inertes. Bilotta e Ross (2016) fazem referências as condições operacionais da ETE e as características físico-químicas do esgoto bruto, como tempo de detenção, pH, temperatura e relação carbono-nitrogênio-fósforo como aspectos que influenciam na quantidade de cada componente constituinte do biogás.

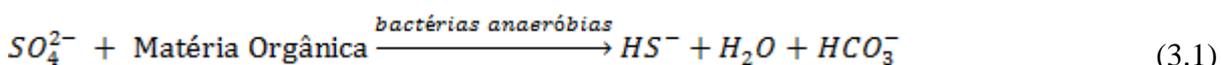
Na sua composição, as quantidades traços de H_2S podem provocar danos a técnica de conversão de energia, quando em quantidades superiores a $300 - 500 \text{ ppm}$, devido as suas características corrosivas aos materiais das unidades de aproveitamento térmico como caldeiras, tubulações e motores (ROSA *et al.*, 2016). Nesses casos, é necessária aplicação de métodos que permitam a remoção seletiva deste elemento para enriquecimento do metano no biogás (CHERNICHARO *et al.*, 2015). O CO_2 e o N_2 são inertes e provocam a diluição do biogás, diminuem o poder calorífico, a velocidade da chama e a faixa de inflamabilidade quando comparado com o gás natural (PORPATHAM *et al.*, 2008).

Em termos de reaproveitamento do biogás para geração de energia e calor, alguns autores exibem alguns valores indicativos dos requisitos de qualidade conforme a utilização do biogás (MOREIRA; PLATZER, 2015; PEU *et al.*, 2012; FNR, 2010). Os requisitos são variáveis de acordo com as exigências proposta pelos fabricantes das tecnologias de conversão energética. Conforme Rosa *et al* (2016), o estudo das alternativas para o aproveitamento energético dos

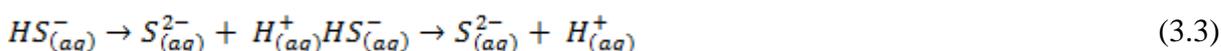
subprodutos do tratamento anaeróbio deve levar em conta as necessidades e realidade das estações. Os balanços de massa e energia são ferramentas essenciais no estudo de viabilidade econômica de projetos de aproveitamento energético que sejam tecnicamente viáveis considerando as individualidades de cada ETE.

3.2.4 Formação do sulfeto de hidrogênio e problemas associados

O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, inflamável, com odor de "ovo podre", que é detectável mesmo em baixas concentrações, inferiores a 0,02-0,13 ppm_v de ar. É tóxico para humanos, podendo provocar efeitos no sistema respiratório ou até mesmo alterações no sistema nervoso central. Pode ser formado na decomposição anaeróbia de compostos orgânicos (equação 3.1), porém não é formado na presença abundante de oxigênio (WHO, 2011; METCALF; EDDY, 2003; ALVES *et al.* 2004; NOYOLA *et al.*, 2006).



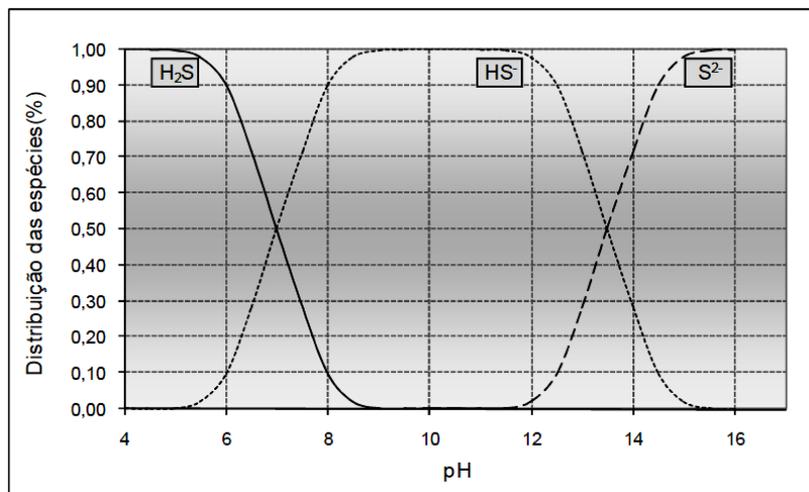
A produção de sulfetos pode ser distribuída entre as formas de S²⁻, HS⁻ (ionizadas) e H₂S_(g) dissolvido (sulfeto de hidrogênio livre). Os sulfetos podem ainda se direcionar para a composição do biogás (atmosfera gasosa imediata) e sulfetos metálicos insolúveis, precipitados junto aos sedimentos. Quando em solução, o sulfeto é um ácido fraco e dissocia-se da seguinte forma (LENS *et al.* 1998):



As condições operacionais de temperatura e pH influenciam nas formas de sulfeto presentes no reator. Tal relação se dá, primeiramente, devido à influência da temperatura no controle das taxas de reações bioquímicas. Em temperatura não muito variáveis e ambiente, o pH influencia, principalmente, na distribuição das formas de sulfeto. Em uma temperatura de 25 °C, as formas não dissociadas (H₂S) são o principal componente dissolvido e em equilíbrio físico com a fase gasosa, para valores de pH abaixo de 5; para pH 10 o sulfeto está dissolvido na forma dissociada (HS⁻). Na faixa de pH relacionada com o tratamento anaeróbio (próximo a 7) existe aproximadamente 50% de H₂S e 50% de HS⁻ (NOYOLA *et al.*, 2006; CHERNICHARO, 2007). A concentração de sulfeto (S²⁻) é desprezível para faixa de pH

associada ao tratamento de esgotos. Essa distribuição pode ser melhor visualizada no diagrama apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3: Diagrama de distribuição do sulfeto de hidrogênio em meio aquoso em função do pH, a uma temperatura de 25°C



Fonte: Chernicharo (2007).

O sulfeto de hidrogênio tende a prevalecer na fase gasosa e, assim, uma vez produzido na fase líquida, irá distribuir-se rapidamente como H₂S_(g). Segundo a lei de Henry, quando a concentração de H₂S, na fase líquida, excede a concentração de saturação o composto é liberado para o biogás. Existe uma relação proporcional entre a pressão parcial do componente para a fase gasosa e sua concentração de saturação na fase líquida (VANN HAANDEL; LETTINGA, 1994; SOUZA, 2010). O fluxo de massa entre as fases é controlado pela resistência no filme líquido, conforme a constante da lei de Henry (SOUZA, 2010).

Em relação às emissões desse gás (H₂S) para a atmosfera, a partir da massa líquida, Souza (2010) descreve os principais fatores de influência nas emanações, a saber: i) o pH e a temperatura; ii) a taxa de geração e concentração do H₂S; iii) a turbulência e as taxas de ventilação da superfície do efluente no interior do reator; e iv) a área superficial do líquido exposta à atmosfera.

No que tange as lacunas relativas ao sulfeto no reator UASB, é notório que as principais vias de emissão do sulfeto em um reator UASB estão associadas à destinação do biogás e pós-tratamento do efluente. Segundo Souza (2010), 75,1% do enxofre afluente (principalmente sulfato) sai do reator como sulfeto dissolvido no efluente, o que é negativo do ponto de vista do gerenciamento do efluente, pois quando o efluente é submetido descargas turbulentas

provoca a liberação do composto para atmosfera e, por consequência, problemas de odores na vizinhança. Embora, a parcela do enxofre afluente que sai no biogás seja, de fato, ínfima (1,3%), origina problemas de corrosão e quando submetido à combustão pode provocar a emissão de óxidos de enxofre para a atmosfera, podendo provocar chuva ácida.

Nesse sentido, os principais problemas associados à formação e liberação de H_2S são relativos ao mesmo ser um gás altamente tóxico, malcheiroso e corrosivo. Dentre esses problemas destacam-se (HULSHOFF POL, 1998; ZHANG *et al.*, 2008; SUBTIL *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2013; OLIVEIRA, 2013):

- O potencial tóxico para os microrganismos anaeróbios, já que afeta o pH intracelular e, resulta na inibição severa na sua atividade metabólica;
- Redução na produção de metano, visto que, as BRS utilizam os compostos orgânicos como doadores de elétrons e impedem que esses sejam utilizados pelas arqueias metanogênicas na conversão a metano, afetando negativamente o balanço energético global do processo;
- A qualidade do biogás é reduzida, devido à presença do H_2S . O sulfeto de hidrogênio presente no biogás pode reduzir o tempo de vida útil dos gasodutos e de outras instalações que entram em contato com este biogás com características corrosivas. O biogás contaminado também pode limitar o seu aproveitamento energético e, na ocorrência de queima, pode liberar óxido de enxofre (SO_x) para a atmosfera, contribuindo para a problemática da chuva ácida;
- A possibilidade de formação de ácido sulfúrico provoca corrosão das superfícies do reator, sendo elas feitas em concreto ou em aço. O sulfeto sob condições anaeróbias, provoca a despolarização do ferro, o que gera a corrosão deste. Ademais, a formação de sulfetos de cobre (CuS e Cu_2S) é um indicativo de corrosão do cobre induzido pela atividade das BRS; Além da acumulação de material inerte no lodo dos reatores (sulfetos metálicos);
- A deterioração do sistema de pós-tratamento aeróbio devido ao “bulking” gerado pelo gás. Promove o crescimento das bactérias filamentosas, conduzindo a deterioração da qualidade da água;

- A geração de maus odores é um dos principais problemas de reclamação por parte da população que vive ao entorno de estações de tratamento que adotam os sistemas anaeróbios, pois o odor desagradável do gás sulfídrico é percebido pelo olfato humano, mesmo em baixíssimas concentrações.

A exposição de poucos minutos às concentrações de H₂S, superior a 0,2% (2000 ppm_v) pode ser letal para os seres humanos (NOYOLA *et al.*, 2006). A Tabela 3.5 exhibe os efeitos causados ao ser humano quando em exposição a concentração de H₂S.

Tabela 3.5: Efeitos causados no ser humano pelo H₂S

Concentração H ₂ S (ppm _v)	Efeitos
3 - 10	Odor ofensivo (ovo podre)
10 - 50	Dor de cabeça, enjoo
50 - 100	Olhos lacrimejantes
100 - 300	Conjuntivite, irritação do sistema respiratório, perda do olfato
300 - 500	Edema pulmonar, perigo de morte eminente
500 - 1000	Alteração do sistema nervoso central
1000 - 2000	Morte por parada respiratória

Fonte: Alves *et al.* 2004.

3.3 Métodos de controle do sulfeto e dessulfurização do biogás

Observa-se que a presença do sulfeto de hidrogênio nas fases líquida e gasosa comprometem o bom funcionamento do reator UASB. As estratégias para minimizar esse problema envolvem o uso de tecnologias que evitam ou diminuem a formação e/ou emissão do sulfeto no sistema de tratamento de esgoto.

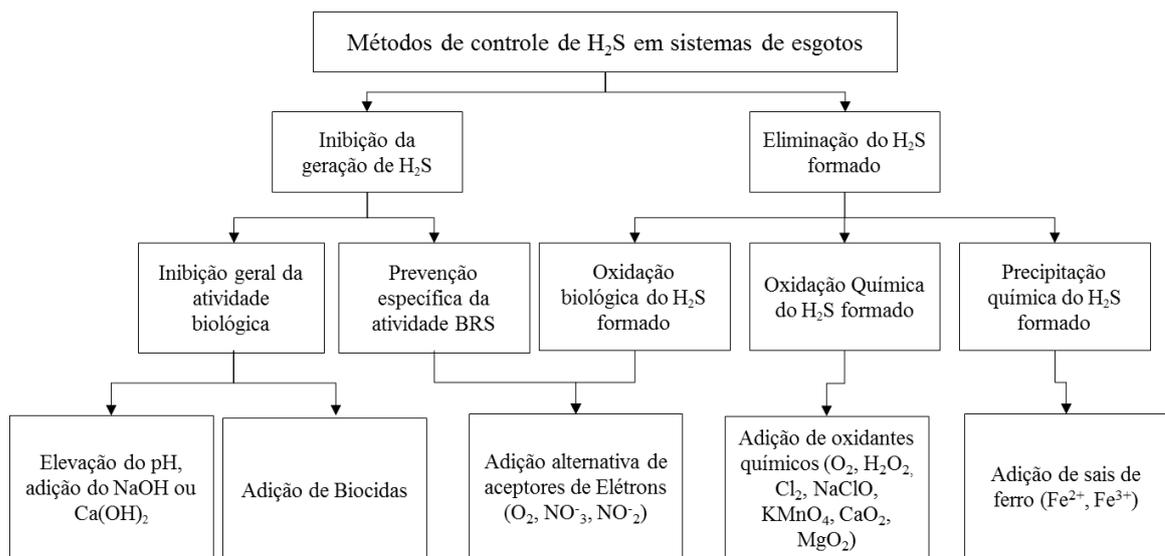
Zhang *et al.* (2008) resumiram e exploraram as possibilidades de tecnologias químicas e biológicas para remoção do sulfeto de hidrogênio e apresentam os principais métodos (Figura 3.4). Nota-se que duas alternativas podem ser seguidas: inibição do processo de geração de sulfetos ou remoção do sulfeto formado por processos de oxidação ou precipitação. Em relação aos métodos de dessulfurização do biogás, Krayzelova *et al.* (2015) listaram, os métodos físico-químicos, destacando os processos de absorção física e química e a lavagem química, e a oxidação bioquímica com adição de oxigênio/ar e nitrato (Figura 3.5).

A inibição da geração de H₂S é associada com os métodos de inibição da atividade biológica ou a inibição específica da atividade das BRS. Esses métodos envolvem o uso de biocidas,

compostos químicos para elevação do pH, e a adição de aceptores que podem desfavorecer o crescimento dos microrganismos utilizadores de sulfato e geradores de sulfeto. Segundo Buisman *et al.* (1989), os métodos de remoção do sulfeto que envolvem os processos físico-químicos, de oxidação e precipitação química, podem requerer alta demanda de energia, de produtos químicos e, geralmente, são de alto custo, sendo isso uma importante desvantagem do processo. Ademais, a utilização de produtos químicos possibilita a formação de subprodutos tóxicos para as unidades subsequentes do processo de tratamento (TANG *et al.* 2008).

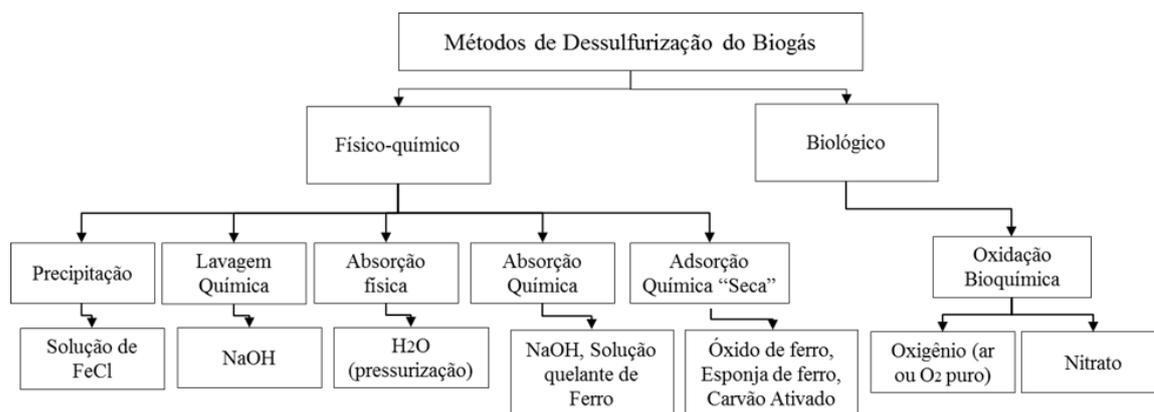
Em contraste, o processo de oxidação biológica requer menores custos de operação e nenhuma utilização de produtos químicos, operam em temperatura e pressão ambiente e podem remover o sulfeto mesmo em baixa concentração (SYED *et al.*, 2006; TANG *et al.*, 2008).

Figura 3.4: Métodos químicos e biológicos para controle da emissão ou geração de H₂S



Fonte: Zhang *et al.* (2008)

Figura 3.5: Métodos para Dessulfurização do Biogás



Fonte: Adaptado de Krayzelova *et al.* (2015)

3.3.1 Principais tecnologias de remoção do H₂S – processos biológicos

Diante das inúmeras vantagens apresentadas pelos métodos de remoção biológicos e em contraposição aos elevados custos e formação de subprodutos tóxicos inerentes a aplicação dos métodos físico-químicos, as biotecnologias têm sido exploradas como alternativas promissoras para a remoção do sulfeto de hidrogênio produzido em reatores anaeróbios.

Os biorreatores são utilizados por meio de diferentes configurações, operam em condições quimiotróficas ou fotossintéticas e sob diversas condições fluidodinâmicas. São definidos a partir do mecanismo de crescimento da biomassa, a saber: o crescimento suspenso; o crescimento aderido a um meio suporte (MAHMOOD *et al.*, 2007; PANTOJA FILHO, 2008; CHERNICHARO *et al.*, 2010;). A Tabela 3.6 apresenta alguns exemplos de biorreatores utilizados para a remoção do sulfeto presente nas fases líquidas e gasosas de reatores anaeróbios.

É desejável, que o tratamento para a remoção do sulfeto produzido em reatores anaeróbios esteja associado as formas mais econômicas e sustentáveis, isso implica em tratamentos que consigam a recuperação de produtos estáveis (CAMILOTI *et al.*, 2016). Embora existam várias alternativas para o controle de emissões odoríferas a seleção da alternativa mais adequada depende de dois critérios principais: a vazão e concentração dos gases odoríferos (CHERNICHARO *et al.*, 2015).

Tabela 3.6: Exemplos de bioreatores utilizados para remoção de sulfeto produzido em reator anaeróbio

	Tipo de reator	Bactérias	Aceptor	Crescimento das bactérias	Meio Suporte	Autor
Remoção de H ₂ S – fase líquida	RLF (FBR) ^a	Aeróbia	O ₂	Suspenso	-	Annachhatre; Suktrakoolvait (2001)
	UASB ^b	Aeróbia	O ₂	Suspenso	-	Krayzelova <i>et al.</i> (2014)
	UASB	Anaeróbia	NO ₃ ⁻	Suspenso	-	Cardoso <i>et al.</i> (2006)
	Bioreator ^c	Anaeróbia	CO ₂	Aderido/suspenso	Anéis plástico e espuma de poliuretano.	*HENSHAW <i>et al.</i> (2001) **Garcia <i>et al.</i> (2015)
	Bioreator de membrana	Aeróbia	O ₂	Aderido	Membrana de silicone	Camiloti <i>et al.</i> (2016)
Remoção de H ₂ S – fase gasosa	Biolavadores ^d		O ₂	Suspenso	-	Ramírez <i>et al.</i> (2009)
	Biopercoladores		O ₂	Aderido	Anéis de polietileno	Sercu <i>et al.</i> (2005)
	Biofiltros		O ₂	Aderido	Turfa	Oyarzún <i>et al.</i> (2003)

^aReator de Leito Fluidizado - unidade extra de aeração para evitar a turbulência do leito.

^b introdução de oxigênio na manta de lodo do reator.

^c Reator cilíndrico em acrílico com fundo (unidade de decantação). * Fonte Luminosa- artificial. **Equipados com cesto perfurado de aço inox. Fonte luminosa - natural.

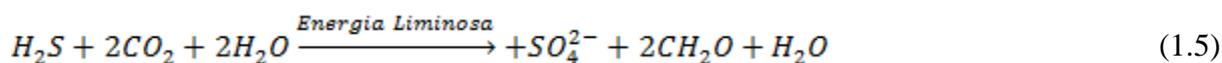
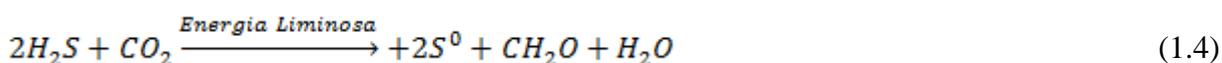
^d Fase aquosa móvel contendo ar. Normalmente são seguidos de um biofiltro.

No tocante à remoção do sulfeto, observa-se que as alternativas, na sua maioria, atuam principalmente na remoção do sulfeto em umas das fases em específico. Estudos têm demonstrado que a microaeração é uma técnica bastante promissora para oxidação do H₂S formado no tratamento de águas residuária ricas em sulfato. A introdução de ar/O₂ na fase líquida promove a remoção da concentração de sulfeto dissolvido, além de apresentar um potencial destaque para oxidação do sulfeto no biogás (VAN DER ZEE *et al.*, 2007; RAMOS *et al.*, 2013; Díaz, *et al.*, 2010; KRAYZELOVA *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2014).

3.3.2 Microrganismos envolvidos no processo de oxidação biológica do sulfeto

A oxidação biológica do sulfeto é realizada pela atividade das bactérias oxidadoras de sulfeto – BOS, as quais convertem o sulfeto a enxofre elementar (oxidação parcial) ou a sulfato (oxidação completa). Essas reações podem ocorrer em condições aeróbias, anóxicas ou anaeróbias com oxigênio, nitrato ou dióxido de carbono atuando, respectivamente, como doadores de elétrons (CAMILOTI, 2012).

Os gêneros *Chlorobiaceae* e *Chromatiaceae*, microrganismos fotoautotróficos catalisam, sob condições anaeróbias, as reações fototróficas de oxidação do sulfeto à enxofre elementar ou a sulfato (equações 1.4 e 1.5) (JANSSEN *et al.* 1999; SYED *et al.* 2006).



As principais desvantagens no uso de bactérias fotossintéticas (bactérias verdes e púrpuras), em larga escala, envolvem a baixa taxa de crescimento e o requisito de energia luminosa, o que exige reatores extremamente transparentes, consideráveis investimentos em iluminação artificial e elevado de custos operacionais (JANSSEN *et al.* 1999).

As bactérias quimiotróficas crescem e produzem novo material celular usando o CO₂ como fonte de carbono e a energia química a partir da oxidação de compostos inorgânicos reduzidos (H₂S). Dependendo do tipo de bactéria, a biodegradação de H₂S ocorre em condições aeróbias, com o O₂ comoceptor final de elétrons, ou em condições anaeróbias com aceptores de elétrons alternativos (por exemplo, nitrato). As bactérias quimiotróficas têm a capacidade de crescer em várias condições de estresse ambiental, tais como deficiência de oxigênio, condições ácidas, etc. (SYED *et al.* 2006). Na Tabela 3.7 são apresentados exemplos de microrganismos quimiotróficos e suas fontes de energia.

Tabela 3.7: Exemplos de bactérias quimiotróficas e suas fontes de energia

Bactéria	Doador de Elétron	Aceptor de Elétron	Fonte de Carbono	Produtos	pH Ótimo	Temperatura Ótima
<i>Thiobacillus sp.</i> (geral)	S ⁰ , H ₂ S, S ₂ O ₃ ²⁻	O ₂	CO ₂	SO ₄ ²⁻	-	-
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	S ⁰ , H ₂ S, S ₂ O ₃ ²⁻	O ₂ , NO ₃ ⁻	CO ₂	SO ₄ ²⁻ , N ₂	6.8-7.4	28 - 32
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Fe ²⁺ , S ⁰ , H ₂ S	O ₂	CO ₂	Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻	1.3-4.5	30 - 35

Fonte: adaptado Syed *et al.* (2006)

As bactérias quimiolitotróficas oxidadoras de enxofre (*Thiobacillus*, *Sulfolobus*, *Thermothrix*, *Beggiatoa* e *Thiothrix*), também conhecidas como bactérias incolores, se mostram vantajosas para oxidação de sulfeto, por apresentar maior taxa de oxidação, requerimento nutricional moderado e afinidade extremamente elevada com os sulfetos e o oxigênio (ANNACHHATRE; SUKTRAKOOLVAIT, 2001; POKORNA; ZABRANSKA, 2015). Estas

propriedades permitem-lhes competir com sucesso com a oxidação química, tanto no ambiente natural como em biorreactores com oferta limitada de oxigênio (JANSSEN *et al.* 1999).

Segundo SYED *et al.* (2006), as bactérias desejáveis a serem usadas no processo biológico de conversão do sulfeto em enxofre elementar devem possuir as seguintes características básicas: capacidade confiável de conversão de H_2S em S^0 , insumos mínimos de nutrientes e fácil separação de S^0 da biomassa. Lohwacharin e Annachhtre (2010), indicam como critérios importantes para a otimização do processo biológicas de oxidação do sulfeto a enxofre: i) minimizar a produção indesejada de sulfato; ii) minimizar os custos de aeração; iii) adotar configuração simples do reator; iv) minimizar o uso de produtos químicos.

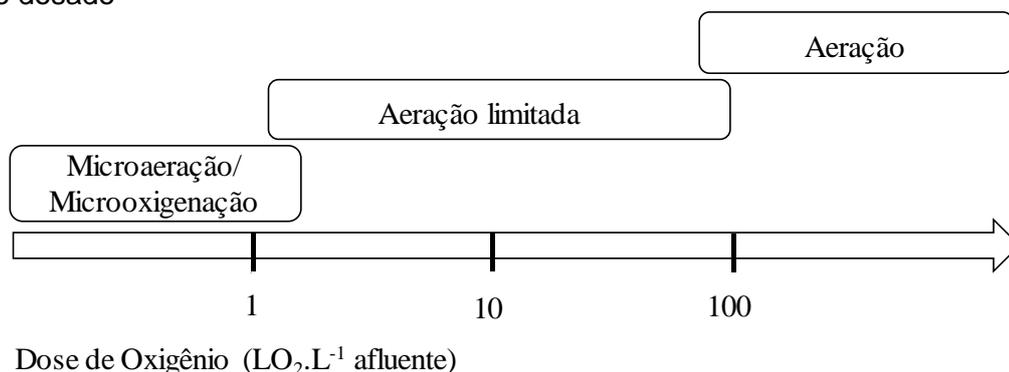
Isto posto, o presente trabalho destaca o uso da microaeração, a partir da introdução de ar, para remoção do sulfeto de hidrogênio produzido em reatores anaeróbios, através da oxidação biológica e/ou química pelas bactérias quimiolitotróficas incolores, como alternativa promissora nos entraves associados com o sulfeto produzido em reatores UASB no tratamento de esgoto doméstico.

3.4 Técnica de microaeração

A técnica de microaeração consiste na dosagem limitada de oxigênio ou ar dentro do reator anaeróbio (KRAYZELOVA *et al.* 2014) que potencializa tanto os processos biológicos e químicos de oxidação do sulfeto. A microaeração não exige uma unidade de processamento a mais, de modo a evitar custos adicionais de instalação e operação. No que diz respeito ao oxigênio introduzido, o mesmo pode ser atmosférico, descartando a necessidade de uso de produtos químicos (JANSSEN *et al.* 1995; VAN DER ZEE *et al.* 2007).

A quantidade de ar/ O_2 é crucial para definição da técnica de microaeração. O termo microaeração foi normalmente usado quando a quantidade de oxigênio por esgoto alimentado foi de $0,03 - 1,27 LO_2.L^{-1}$ alimentado. A Figura 3.6 apresenta os principais termos utilizados para definição das quantidades introduzidas de ar/ O_2 em reatores anaeróbios (KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Figura 3.6: Faixas definidoras da técnica de microaeração em função da quantidade de oxigênio dosado



Fonte: Adaptado de Krayzelova *et al.* (2015)

Aspectos indesejáveis do ar/oxigênio em reatores anaeróbios estão associados à toxicidade para a metanogênese, o risco de explosão quando em mistura com metano, a possibilidade de oxidação de substratos orgânicos, a diluição do metano pelo nitrogênio presente no ar e o entupimento de tubulações no reator por enxofre elementar (KRAYZELOVA *et al.* 2015).

No que se refere a toxicidade do oxigênio para as metanogênicas, alguns estudos apontaram que as metanogênicas são tolerantes a quantidades limitadas de oxigênio (ZHOU *et al.* 2007; DIÁZ *et al.* 2010; DIÁZ *et al.* 2011; RAMOS *et al.*, 2014; KRAYZELOVA *et al.* 2014). Fundamentados na estrutura multicamadas do lodo granular anaeróbio, as bactérias facultativas predominam na periferia dos grânulos, enquanto as metanogênicas sensíveis ao oxigênio estão localizadas nas camadas mais profundas, protegidas da exposição ao oxigênio. A tolerância ao oxigênio é mantida por meio dos mecanismos de detenção, os quais criam um gradiente de oxigênio ao longo das camadas do grânulo. Primeiramente, a rápida capacidade de consumo do oxigênio pelos organismos facultativos ou aeróbios, que crescem próximos à superfície do lodo, pode proteger outros organismos eliminando o oxigênio dissolvido. Os agregados microbianos como flocos atuam como barreira e podem impedir a penetração total do oxigênio no grânulo, servindo de proteção para os microrganismos que vivem no seu interior (BOTHEJU e BAKKE, 2011).

Contudo, no reator UASB pode ocorrer a formação de uma biomassa floculenta, em que o lodo apresenta associação menos estruturada entre as células, mais disperso e com muita mobilidade. Os agregados e/ou as estruturas de biocamadas do lodo granular podem melhorar

a tolerância das metanogênicas aos compostos tóxicos em relação ao lodo floculento. A cinética de transferência de massa para o lodo granular é mais lenta e as bactérias anaeróbias tem mais tempo para se adaptar (VIDAL; DIEZ, 2005). Entende-se que, desta forma, o oxigênio pode provocar maiores efeitos na atividade das arqueias metanogênicas, visto que as propriedades estruturantes do lodo floculento não limitam o contato entre do oxigênio dissolvido com esses microrganismos.

A mistura de oxigênio com o biogás é normalmente indesejada devido ao risco de explosão. Contudo, a quantidade de oxigênio dosado nos reatores anaeróbios é limitada, tornando a inflamabilidade um perigo insignificante, visto que a proporção de metano e ar sujeita a explosão varia, tipicamente, de 85-95% de ar e 5-15% de metano em volume (KRAYZELOVA et al. 2015).

A degradação da matéria orgânica pelas bactérias aeróbias pode provocar menor produção de metano nos reatores microaerados, isso porque, a DQO utilizada pelas bactérias aeróbias deixa de ser convertida em metano pelas bactérias envolvidas na digestão anaeróbia. Alguns autores observaram uma menor produção de metano em reator microaerado, mais especificamente, digestores tratando lodo e reator de leito fluidizado tratando efluente sintético de vinhaça (RAMOS e FDZ-POLANCO, 2013; RODRÍGUEZ *et al.* 2012). Entretanto, as diferenças na produção de metano obtidas em reatores UASB e digestores microaerados foi relatada ser insignificante por Diáz *et al.* (2010), Diáz *et al.* (2011) e Krayzelova *et al.* (2014), quando comparados com as condições anaeróbias.

A diluição do metano no biogás é a principal desvantagem inerente a microaeração com a introdução de ar, em função da presença do nitrogênio. Isto é especialmente desafiador quando a concentração de metano no biogás é pequena, pois uma pequena diluição pode comprometer o uso do biogás em unidades de cogeração. Nesse sentido, existe a necessidade de identificar taxas de aplicação de ar que sejam suficientes para remoção do sulfeto de hidrogênio, mas também bastante pequenas para diminuir a diluição e otimizar a remoção do sulfeto no biogás com a perspectiva do reaproveitamento para a geração de energia e/ou calor.

3.4.1 Oxidação do sulfeto – via biológica

Para melhor entendimento da dosagem de oxigênio requerida, é necessário compreender a natural oxidação biológica do sulfeto em condições aeróbias. As principais rotas de

bioconversões envolvidas na remoção do sulfeto em sistemas aeróbios são (JANSSEN *et al.*, 1995; KRAYZELOVA *et al.*, 2015):



Sob condições limitantes de oxigênio (microaeração), com concentrações oxigênio dissolvido abaixo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, o principal produto final da oxidação biológica é o enxofre elementar (Equação 3.6) (oxidação parcial). O sulfato é formado em circunstâncias limitadas de sulfeto (Equação 3.7) (oxidação completa). A formação do enxofre é preferencial primeiramente porque o enxofre não é solúvel e pode ser removido no efluente. Um aspecto relevante da sua formação é o potencial aproveitamento após purificação para produção de ácido sulfúrico e aplicação em adubação de solos agrícolas. Em segundo lugar, a necessidade de oxigênio para formação de sulfato é quatro vezes maior e, conseqüentemente, exige um consumo maior de energia para aeração (JANSSEN *et al.*, 1999; JANSSEN *et al.*, 1995).

Janssen *et al.* (1999) fazem referência ao grupo de microrganismo do gênero *Thiobacillus*, na conversão do sulfeto a enxofre elementar, em condições aeróbias. Esse gênero de bactérias tem elevada afinidade por sulfetos e compete satisfatoriamente com o processo de oxidação química.

Espécies do gênero *Beggiatoa*, *Triothrix* e *Thiospira* podem acumular o enxofre produzido dentro das células, o que dificulta a extração do enxofre produzido. Ao contrário das espécies do gênero *Thiobacillus* que produzem o enxofre extracelular (SYED *et al.* 2006). O *Thiobacillus neapolitanus* pode converter 50% do sulfeto em enxofre elementar, enquanto *Thiobacillus sp. A stirpe W5* é uma espécie potencialmente produtora de enxofre, com capacidade máxima de produção de enxofre de até 90% (LOHWACHARIN; ANNACHHATRE, 2010).

Segundo Tang *et al.* (2009), os microrganismos responsáveis pela oxidação do sulfeto dependem das condições e do teor de oxigênio disponível para realizar a oxidação. Contudo, alguns deles são capazes de oxidar o sulfeto em condições anaeróbias semelhantes às da digestão anaeróbia de lodo, como *Thiomicrospira sp.* e *Thiobacillus sp.*

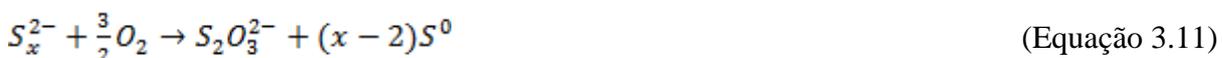
3.4.2 Oxidação do sulfeto – via química

A oxidação química ocorre paralelamente com a oxidação biológica e pode ter efeito positivo na atividade das BOS diminuindo a inibição do sulfeto, sendo particularmente desejada durante a oxidação de altas concentrações de sulfeto. A reação de oxidação química acontece espontaneamente em meio aquoso alcalino, na presença de oxigênio, e conduz à formação dos seguintes produtos intermediários: polissulfetos, tiosulfatos, sulfitos e enxofre elementar (POKORNA; ZABRANSKA, 2015; CAMILOTI *et al.*, 2016):



Na reação direta do sulfeto com o oxigênio ocorre a formação do pentassulfeto (equação 3.8), que em quantidade suficiente de oxigênio é, primeiramente, oxidado a tiosulfato (equação 3.9) ou a sulfitos (equação 3.10).

Os polissulfetos, em $\text{pH} > 9$, podem ser oxidados a tiosulfato e enxofre elementar, conforme a equação (3.11). Kleinjan *et al.* (2005) estudaram a cinética da oxidação química dos íons polissulfetos em soluções aquosa, de pH entre 7 e 12 e temperatura de 20 a 40 °C, observaram que em pH menor que 9,0 as mudanças de concentração seguiram a estequiometria da equação (3.11). Contudo, em pH maiores que 9,0, tiosulfato e sulfeto adicional foram formados. Esse resultado foi atribuído a baixa estabilidade do enxofre elementar (S^0) recém-formado a partir da oxidação química dos polissulfetos.



Os autores concluíram que a hidrólise do S^0 recém-formado pela oxidação química, tenha efeito considerável em temperaturas de 30°C e pH 10, ocorrendo mais rapidamente para sulfeto e tiosulfato do que a hidrólise dos cristais inorgânicos ou partículas coloidais de enxofre produzido biologicamente.

Entre os fatores que influenciam a estequiometria e a cinética da oxidação química de sulfetos está a razão molar de sulfetos e oxigênio, pH, temperatura, força iônica e presença de catalisadores ou inibidores (POKORNA; ZABRANSKA, 2015).

A facilidade na extração do enxofre elementar é a principal vantagem inerente ao processo de oxidação química. No entanto, a baixa estabilidade do composto e a rápida transformação à tiosulfato caracterizam-se como relevantes desvantagens (CAMILOTI, 2012).

3.4.3 Fatores que influenciam a microaeração

O processo de oxidação do sulfeto em reatores anaeróbios, a partir da introdução de O₂/ar, deve ser bem controlado de modo a evitar o efeito tóxico na atividade dos microrganismos anaeróbios, a parcial oxidação dos substratos e a redução na taxa produção do metano.

As condições operacionais de temperatura e pH influenciam nas formas de sulfeto presentes no reator. Tal relação se dá devido à influência da temperatura no controle das taxas de reações biológicas e do pH no potencial de liberação destes compostos. O pH do meio não apenas afeta a atividade das bactérias, mas também determina a morfologia do sulfeto (KHANAL, HUANG; 2003).

A concentração de oxigênio é variável chave na determinação do produto final da reação de oxidação do sulfeto. Segundo Khanal e Huang (2003), as concentrações de oxigênio dissolvido não são boas como parâmetros para controle do processo de microaeração na oxidação do sulfeto à enxofre elementar, uma vez que as concentrações do OD são inferiores ou próximas a 0,1 mg.L⁻¹, normalmente, esse valor é menor que o limite de detecção dos eletrodos convencionais de oxigênio dissolvido.

Jenicek *et al.* (2010) relataram que o sistema microaerado caracteriza-se como um sistema com concentração zero e consumo limitado de oxigênio. Quando o O₂ é utilizado como acceptor final de elétrons pelas BOS para oxidação do sulfeto, mais energia é disponível, deixando o meio mais eletropositivo. O sistema microaerado pode ser definido como um sistema em que o consumo de oxigênio provoca um aumento limitado do potencial do oxido-redução – ORP (JENICEK *et al.*, 2010; LIMA, 2015).

Khanal e Huang (2003), destacaram o uso do ORP como parâmetro de controle para regular a dosagem de oxigênio em reatores anaeróbios, visto que o potencial redox pode variar linearmente com o logaritmo da concentração de oxigênio. E assim, a introdução de oxigênio, mesmo em concentrações limitadas, pode ser facilmente detectada pela medição do ORP.

A relação DQO/S_{afiuente} indica as exigências requeridas nas quantidades de oxigênio por volume de biogás produzido nos reatores anaeróbios. Normalmente, dosagem de oxigênio (ou equivalente em ar) entre 0,3 e 3% do volume produzido de biogás no reator é suficiente para alcançar eficiente dessulfurização do biogás. No entanto, a taxa de oxigênio de até 12% pode ser necessária quando se objetiva remover a parcela do sulfeto dissolvido e gasoso (DIÁZ *et al.*, 2011).

O ponto de aplicação do ar pode ser localizado no *headspace*, onde a oxidação pode acontecer diretamente com a reação entre o oxigênio e o sulfeto de hidrogênio do biogás e, portanto, a quantidade de ar/O₂ por uma dada quantidade de sulfeto de hidrogênio é minimizada. Quando o ar/O₂ é aplicado na massa líquida o intenso contato entre o oxigênio e a fase líquida pode facilitar a oxidação do sulfeto dissolvido, bem como, de compostos orgânicos. A conversão dos substratos impede que esses sejam convertidos a metano, podendo afetar negativamente o balanço energético global do processo (KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Ramos *et al.* (2014) explicaram que a dessulfurização do biogás, em digestores anaeróbios, acontece preferencialmente nas paredes do *headspace* ou na interface gás-líquido, pois a presença de H₂S e O₂ dissolvidos na superfície dessa área, torna o ambiente favorável ao crescimento das BOS. O *headspace* é considerado um ambiente mais rigoroso do que a fase líquida, devido à disponibilidade limitada de nutrientes e substratos orgânicos. No entanto, as taxas de atividades de outros microrganismos que utilizam o O₂, tais como bactérias acidogênicas, são mais limitadas.

Kobayshi *et al.* (2011), acrescentaram que a produção dos filamentos de enxofre auxilia a competição por O₂ e H₂S limitados no espaço do gás. O desenvolvimento de camada de enxofre propicia o movimento para cima da interface gás-líquido e facilita o movimento das BOS para o melhor lugar onde podem utilizar o O₂ e H₂S. As gotículas de água e nutrientes fornecidas pelo lodo foram os principais fatores de controle da atividade e do crescimento da comunidade microbiana para a oxidação do sulfeto, reportado pelos autores. Sendo então,

importante assegurar um habitat que melhore as condições de funcionamento, por exemplo, colocando um suporte imobilizado perto do nível do lodo digerido.

Na fase líquida, o fator determinante na eficiência de remoção do sulfeto está associado à taxa de transferência de oxigênio. Vários fatores podem afetar a transferência, como por exemplo: o sistema de aeração, os tipos de aeradores, a geometria do reator biológico, a temperatura, a pressão atmosférica, a absorção do oxigênio atmosférico, além das impurezas presente na fase líquida (CORRÊA, 2006). No que tange a introdução direta do oxigênio/ar no *headspace*, o tempo de detenção do biogás torna-se fator chave na oxidação do sulfeto.

Em relação à aeração por ar difuso, é importante destacar as influências da temperatura, presença de componentes orgânicos, turbulência, área de transferência, além dos parâmetros de equacionamento tais como a concentração de saturação e o coeficiente global de transferência de oxigênio (CORRÊA, 2006).

3.4.4 Estudos realizados com a técnica de microaeração em reatores anaeróbios

As vantagens atribuídas ao processo de microaeração são relativos a: otimização da hidrólise de compostos orgânicos facilmente biodegradáveis, diminuição do acúmulo de ácido láctico; melhora da qualidade do lodo digerido no que se refere ao menor potencial de formação de espuma e maior capacidade de drenagem; auxilia a estabilidade da digestão em reator submetido a sobrecarga hidráulica; promove a remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás e possibilita a formação de enxofre elementar; (JENICEK *et al.*, 2011; RAMOS, FDZ-POLANCO; 2013; KRAYZELOVA *et al.*, 2015). São aspectos positivos observados, principalmente, em pesquisas realizadas com digestores anaeróbios.

Krayzelova *et al.* (2014) investigaram o efeito da microaeração em reatores UASB, em escala piloto, tratando esgoto sintético de cervejaria e verificaram que a microaeração propiciou a oxidação do sulfeto a enxofre elementar, removendo 73% do sulfeto no biogás e cerca de 20 – 30% do sulfeto dissolvido, partindo de uma carga de sulfato afluyente de $0.084 \text{ g.S L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. A principal conversão do sulfeto removido foi parcial a enxofre elementar, presente nos sólidos em suspensão no efluente e parcialmente acumulado no espaço do separador trifásico. A introdução de oxigênio não afetou negativamente a atividade metanogênica do lodo granular, demonstrando uma tolerância das metanogênicas em condições limitadas de oxigênio.

Zhou *et al.* (2007) também verificaram tolerância à aeração limitada do sistema anaeróbio. Concluíram que a aplicação da aeração limitada induziu a mudança da morfologia bacteriana. As bactérias filamentosas apresentaram predominância durante todo o experimento, mas as metanogênicas em forma de bastonete praticamente desapareceram, sendo substituídos por cocos após aeração limitada no reator UASB, mesmo com o substrato inalterado e sem modificação aparente dos grânulos. Contudo, não houve efeito negativo no desempenho do reator.

Diáz *et al.* (2010) afirmaram que o sulfeto de hidrogênio, em digestores anaeróbios, foi removido do biogás sob condições microaeróbias, utilizando oxigênio/ar, sem qualquer influência sobre a produção de biogás, produção de metano ou da remoção de DQO. Os autores afirmaram que as eficiências de remoção se mostraram similares quando se utilizou oxigênio e ar, no entanto, o ar reduziu ligeiramente a concentração de metano no biogás como consequência da diluição por nitrogênio.

Diáz *et al.* (2011) fizeram referência ao melhor ponto de aplicação da microaeração para remoção de sulfeto de hidrogênio no biogás de digestor anaeróbio. O trabalho avaliou o fornecimento de oxigênio na fase líquida (aplicação na linha de recirculação do lodo e na alimentação) e na fase gasosa (aplicação no *headspace*), com recirculação do lodo e do biogás para mistura no reator. Em todas as configurações estudadas, a remoção do sulfeto de hidrogênio no biogás foi superior a 98% (concentração afluente de sulfato de 0,8 g.L⁻¹). O consumo de oxigênio foi menor quando ocorreu a recirculação do lodo se comparado à recirculação do biogás, passível de utilização para remover o sulfeto da fase líquida. Em termos de remoção, observou-se que o fornecimento de oxigênio introduzido no *headspace* apresentou um desempenho bastante similar quando aplicado na linha de recirculação do lodo ou na alimentação. Este fato mostra que o mecanismo de remoção não necessita de uma total transferência de oxigênio para a fase líquida.

Jenicek *et al.* (2010), obtiveram em digestores microaerados, submetidos a sobrecarga, ligeira redução da concentração de DQO solúvel, nitrogênio amoniacal e fósforo no lodo tratado. Além de diminuição da concentração de compostos recalcitrantes (ex.: orgânicos halogênios adsorvidos - AOX) em reatores com a combinação das condições anaeróbias e (micro) aeróbias. Jenicek *et al.* (2014), destacaram que o lodo de digestores microaerados foi bem

mais desidratado e menos filamentosos comparado ao digestor anaeróbio submetidos as mesmas condições operacionais.

Xu *et al.* (2012), enfatizaram a eficiência da utilização das concentrações limitadas de oxigênio no desempenho das reações das BRS e BOS em um único reator. O trabalho demonstrou que concentração de OD entre 0,1 e 0,12 mg.L⁻¹ aumentou a atividade das bactérias oxidadoras de sulfeto e não inibiu a atividade das bactérias redutoras de sulfato e, nem tampouco, a oxidação química do sulfeto. A eficiência de remoção do sulfato e a recuperação do enxofre elementar atingiram picos de 81,5% e 70%, respectivamente.

Diáz *et al.* (2011) avaliando o efeito da introdução limitada de oxigênio em digestores anaeróbios tratando celulose, indicaram que o oxigênio promoveu na etapa inicial de hidrólise maior produção de metano durante os primeiros dias. Além disso, o oxigênio não inibiu atividade das metanogênicas, nem competiu pelo consumo de ácidos graxos voláteis, já que o rendimento de metano não foi reduzido nos testes do reator microaerado. Os autores inferiram que uma produção semelhante de metano poderia ser alcançada em digestores microaeróbios com um menor TDH em comparação com o reator anaeróbio.

A Tabela 3.8 resume algumas pesquisas que utilizaram a microaeração para oxidação do sulfeto, na perspectiva de remoção do sulfeto dissolvido e/ou sulfeto do hidrogênio no biogás. Observa-se a técnica de microaeração aplicada em reatores UASB para remoção das formas de sulfeto produzidas no tratamento de esgoto tipicamente doméstico é, ainda, incipiente.

Tabela 3.8: Resumo de trabalhos que utilizaram a microaeração para remoção do sulfeto de hidrogênio produzido em reatores anaeróbios

*Reator (volume do reator - L)	Alimentação (relação DQO/S)	Carga de DQO g.L ⁻¹ .d ⁻¹	Ponto de aplicação (Ar/O ₂)	Vazão aplicada L.d ⁻¹	% remoção do sulfeto _(d)	% remoção H ₂ S (biogás)	% de O ₂ biogás	TDH do biogás no headspace (h)	H ₂ S no biogás no reator anaeróbio (ppm _v)	Referência
UASB (3)	Esgoto sintético de Cervejaria + adição de sulfato (95)	8	Líquido (ar)	1	15	75	<0,1	n.a	67 000	Krayzelova <i>et al.</i> (2014)
UASB (4)	Esgoto doméstico + adição sulfato (17,8-29,7)	0,77 -1,5	Líquido (ar)	20,7	81	n.a	n.a	n.a	n.a	Lima <i>et al.</i> (2016)
RALF (1,7)	Esgoto sintético de Vinhaça (144)	3,5	Líquido (ar)	1,2 – 1,5	>52	>82	n.a	n.a	-	Van der Zee <i>et al.</i> (2007)
EGSB (4)	Esgoto sintético de Vinhaça (12)	0,5 – 3,1	Líquido (O ₂)	0,37-0,75	72	40	4.3±2,4	n.a	25 000	Rodriguez <i>et al.</i> (2012),
UASB (11)	Efluente de fábrica de celulose (45 – 60)	2,8 – 12	Líquido (ar)	45 – 90	-	20-30	n.a	n.a	5000 – 23000	Zhou <i>et al.</i> (2007)
EGSB (4)	Esgoto doméstico + adição de sulfato (7,8-9,4)	15,8-17,6	Líquido (ar)	14 – 230	58	-	-	n.a	-	Xu <i>et al.</i> (2012)
RAFC (3,5)	Esgoto doméstico sintético	5,92 g.d ⁻¹	Headspace (ar)	0,28	-	93	n.a	n.a	2800	Sousa <i>et al.</i> (2016)
DA (7000)	Lodo (n.a)	1.5–2.2 gVS L ⁻¹ d ⁻¹	Headspace e Líquido (O ₂)	35	~0	99	<0.1	10	2500–4900	Ramos <i>et al.</i> (2014)
DA (250)	Lodo (98 – 93)	1,8 – 3,4	Headspace (O ₂)	0.97	67 - 96	>97	0,2 – 1	7,1 – 8,6	3300–34000	Diaz <i>et al.</i> (2011b)

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Aparato experimental

A pesquisa foi realizada no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento – CePTS, parceria entre a UFMG e a Companhia de Saneamento de Minas Gerais - COPASA, localizado junto à Estação de Tratamento de Esgoto da bacia do Ribeirão Arrudas, em Belo Horizonte, onde encontram-se instalados os reatores UASB, em escala piloto, utilizados como aparato experimental desta pesquisa. O esgoto doméstico gerado na região metropolitana e que chega à ETE passa pelas unidades de tratamento preliminar, compreendida de gradeamento e desarenador e, em seguida, uma pequena parcela é distribuída entre as unidades experimentais.

As configurações dos dois reatores UASB são semelhantes, de acordo com as características dimensionais e construtivas apresentadas na Tabela 4.1. Um dos reatores UASB foi modificado para operar em condições de microaeração. A nomenclatura utilizada para se referir ao reator em condição anaeróbia convencional foi definida como R1(controle) e ao reator em condição microaerada foi R2.

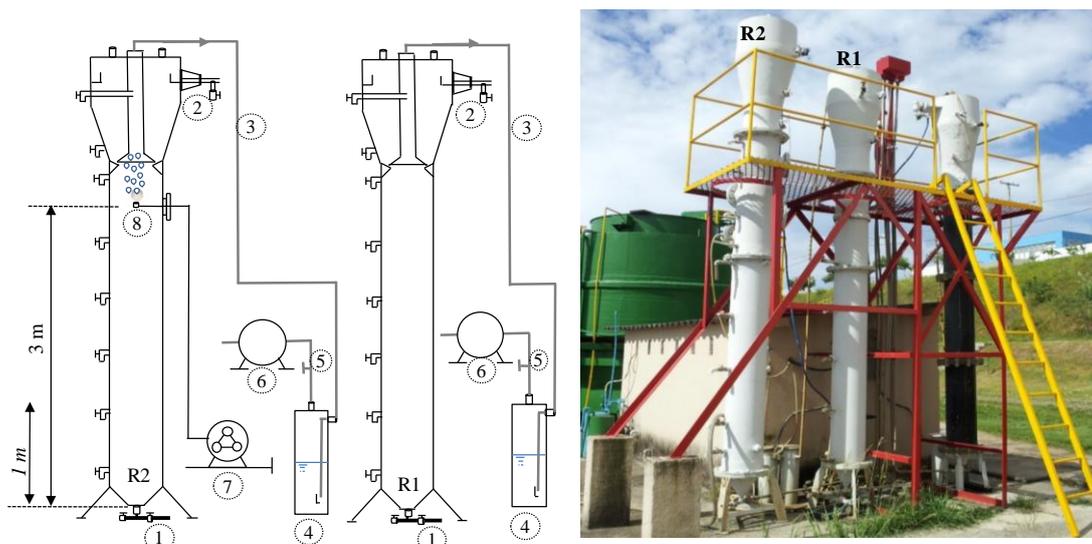
Tabela 4.1: Configuração dos reatores UASB - anaeróbio e microaerado

Características	Reatores Piloto	
	R1 (anaeróbio)	R2 (microaerado)
Diâmetro principal (m)	0,30	0,30
Altura útil (m)	4,0	4,25
Volume útil (L)	340	364
Material	Polietileno/Fibra de vidro	Fibra de vidro
Introdução de ar	Ausente	Presente

Realizou-se a introdução da microaeração por meio de uma bomba peristáltica (*Masterflex*[®] *console drive* 7518-10) interligada por tubulação (mangueira *Masterflex*[®] 6402-13 *L/S*[®], *Norprene*[®]) a um difusor de ar (pedra porosa de cerâmica - 3.5 cm /1.38 "x 2 cm/ 0.79 ") instalado no interior do reator. Na Figura 4.1 são apresentadas as principais características do aparato desta pesquisa, com a foto real e a representação esquemática dos reatores UASB em perfil.

O reator anaeróbio esteve em operação desde dezembro de 2015. O reator microaerado passou 4 meses sem receber alimentação, de janeiro a abril de 2015 (período de instalação e ajuste do sistema de microaeração), a operação foi iniciada apenas em maio de 2015.

Figura 4.1: Representação real e esquemática dos reatores UASB - anaeróbico (R1) e microaerado (R2)



Legenda:

- | | | | |
|------------|-----------------------|---------------------------------|----------------------|
| 1 Afluente | 3 Tubulação de biogás | 5 Ponto de amostragem de biogás | 7 Bomba peristáltica |
| 2 Efluente | 4 Selo hídrico | 6 Gasômetro | 8 Difusor de ar |

4.2 Condições operacionais testadas

Foram testados dois pontos de aplicação da microaeração. Um dos pontos localizou-se mais acima na zona de digestão, a 3,0 m do fundo do reator, junto à manta de lodo. O outro ponto de aplicação posicionou-se a 1,0 m do fundo do reator, junto ao leito de lodo. Este ponto foi definido com o objetivo de proporcionar a oxidação do sulfeto logo depois de sua formação.

Com a finalidade de entender a influência da microaeração na estabilidade de remoção do sulfeto de hidrogênio e da concentração de metano no biogás, a relação de ar adicionado por vazão de esgoto afluente foi definida a partir da relação molar entre o oxigênio e o enxofre, assumindo-se que todo o sulfato afluente poderia primeiramente ser convertido a sulfeto e subsequentemente oxidado a enxofre elementar, conforme as equações estequiométricas (4.1) e (4.2). Para tal finalidade, considerou-se concentração mínima teórica afluente de sulfato de 20 mg.L^{-1} e máxima de 50 mg.L^{-1} , a partir da caracterização do esgoto bruto realizado por Glória (2009), e a variação da vazão afluente necessária para analisar a influência do tempo de detenção hidráulica do biogás no espaço do gás. A partir das diferentes condições a Tabela 4.2 apresenta as fases operacionais desta pesquisa.

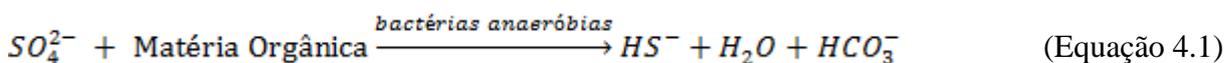


Tabela 4.2: Fases Operacionais

Fases	THD teórico (h)	Vazão de esgoto (mL.min ⁻¹)	Vazão de ar (mL.min ⁻¹)	Relação LO_2/L_{esgoto}	Ponto de aplicação (m)*	Período de monitoramento (dias)
I	7	800	20	0,005	3	47
II	5	1200	30	0,005	3	65
III	5	1200	30	0,005	1,0	45

* Medida posicionada em relação ao fundo do reator.

4.2.1 Teste de vazão de ar

O teste de vazão do ar foi realizado com o objetivo de verificar a vazão de ar real introduzida no reator microaerado. Levantou-se a hipótese de que a vazão de ar introduzida pela bomba peristáltica era menor do que a registrada na saída do biogás do reator, quando submetida as condições operacionais, particularmente devido à pressão exercida pela coluna de esgoto.

O teste foi baseado na vazão de ar de referência (Q_{ar} referência), que consiste na vazão de ar calibrada na bomba peristáltica e introduzida no reator. A calibração deu-se manualmente, com a utilização de uma seringa esmerilhada de 60 mL para medição do volume ao longo do tempo. As vazões de referência foram 10, 20 e 30 mL.min⁻¹.

Para realização do teste, inicialmente foi retirado todo o lodo do reator, com o propósito de eliminar as interferências da produção de biogás na leitura do volume de ar na saída do reator, e armazenado em uma caixa d'água. Logo em seguida, o reator foi preenchido com água e mantido sob aeração constante durante dois dias. Realizou-se a aeração pela introdução de ar em dois pontos do reator, localizados a 1 e 3 m do fundo do reator. A aeração contínua objetivou a saturação do oxigênio na coluna d'água, de forma que, durante o teste a vazão introduzida de ar pudesse ser igual a vazão de saída, desprezando as perdas do oxigênio dissolvido e possibilitando estimar a vazão de ar real introduzida.

Para registro da vazão de ar utilizou-se de um fluxômetro, modelo PE 100, marca *PERKIN ELMER* com faixa de detecção de 0 – 1000 mL.min⁻¹. Os pontos de medição foram na saída do separador trifásico e na extremidade da mangueira acoplada à bomba, antes da entrada do ar no reator pelo sistema difusor.

O teste foi desenvolvido da seguinte maneira: a aeração da coluna de água foi interrompida e iniciada a introdução da vazão de ar de 30 mL.min⁻¹. A vazão de entrada foi registrada e, em seguida, acoplada a mangueira no reator. Após o intervalo de 20 minutos, registrou-se a vazão

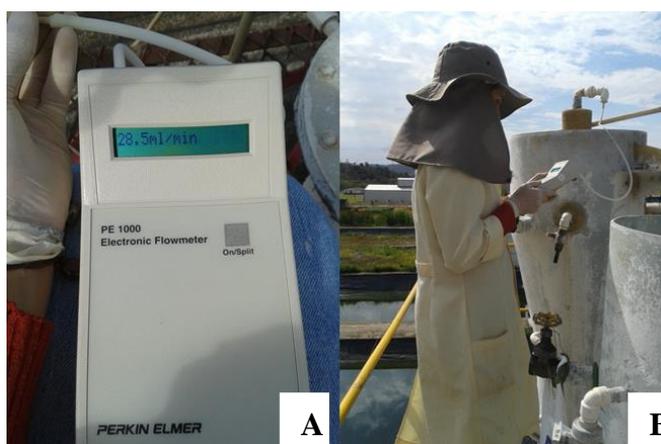
de saída. As vazões de referência de 20 mL.min⁻¹ e 10 mL.min⁻¹ passaram pelos mesmos procedimentos da vazão de 30 mL.min⁻¹. A Tabela 4.3 exhibe as faixas de vazões encontradas no teste.

Tabela 4.3: Valores de vazão de ar calibrados no reator microaerado

Q_{ar} Referência (mL.min⁻¹)	Q_{ar} Entrada (mL.min⁻¹)	Q_{ar} Saída (mL.min⁻¹)
10	11,3 - 14,0	8,01 - 9,66
20	18,9 - 19,0	17,3 - 18,4
30	28,0 - 29,0	23,0 - 28,0

Com base nos resultados obtidos no teste (Tabela 4.3), observa-se que os valores de entrada e saída, para as vazões de referência de 20 e 30 mL.min⁻¹, foram um pouco inferiores aos que adotaram-se como referência. Analisando os dados de vazão de entrada e saída no reator obtido durante o teste, também, existe uma pequena perda de vazão na saída do reator. Dessa forma, compreende-se que a coluna d'água acaba exercendo um efeito na vazão de ar introduzida, porém, a variação da vazão não se mostrou tão expressiva. Entende-se que essa variação pode estar ligada ao método de medição, visto que o aparelho utilizado, o fluxômetro, é indicado para medição de fluxo contínuo e o sistema de introdução de ar no reator funciona por meio da rotação do eixo da bomba peristáltica, caracterizando como fluxo por pulso. Por esse motivo, não se obteve um valor fixo, e apenas, a faixa de ar ao longo da medição. Alguns registros fotográficos feitos durante o teste estão apresentados na Figura 4.2.

Figura 4.2: Leitura da vazão de ar antes da introdução no reator (A) e após a saída no separador trifásico (B)



4.3 Métodos analíticos

Para compreender o efeito da microaeração no tratamento anaeróbio do reator UASB, o monitoramento do sistema durante as fases operacionais incluiu as análises físico-químicas que estão apresentadas na Tabela 4.4, com suas respectivas frequência de coleta, método de determinação e referência correspondente. Os parâmetros estão distribuídos para a fase líquida e para fase gasosa.

Tabela 4.4: Parâmetros monitorados com frequência de coleta, método de determinação, e referência correspondente.

Análise da Fase líquida			
Prâmetro	Frequência	Método	Referência
Sulfato	2/semana	Turbidimétrico	APHA (2012)
Sulfeto dissolvido	2/semana	Colorimétrico	Plas <i>et al.</i> (1992)
Tiosulfato	2/semana	Turbidimétrico	APHA (2012)
Enxofre Elementar	2/semana	Cromatografia líquida	Henshaw <i>et al.</i> 1998; Lauren e Watikson, 1985
DQO	2/semana	Colorimétrico refluxo fechado	APHA (2012)
Sólidos Sedimentáveis	2/semana	Cone de Imhoff	
Sólidos Suspensos Totais	1/semana		
Sólidos Suspensos Voláteis	1/semana	Gravimétrico	APHA (2012)
Sólidos Suspensos Fixos	1/semana		
Análise da fase gasosa			
Prâmetro	Frequência	Método	Referência
Sulfeto	2/semana		
Metano	2/semana		
Nitrogênio	2/semana	Analizador portátil	LANDTEC® tipo GEMTM 5000
Oxigênio	2/semana		
CO ₂	2/semana		
Produção de Biogás	Diariamente	Medição por gasômetro	Medidores de gás Ritter® TG05

A análise de enxofre elementar presente na fase líquida (efluente dos biorreatores) foi realizada a partir da sua extração das amostras com a adição de 40 ml de amostra em 10 ml de clorofórmio. As amostras eram agitadas durante uma noite (250 rpm) e no dia seguinte eram filtradas (filtros de seringa com 0,45µm de porosidade) e em seguida iniciava-se a análise cromatográfica. O enxofre foi quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizando-se como fase móvel solução constituída por metanol e clorofórmio grau HPLC (1:1) e coluna PRP1 de fase reversa (15cm x 4.1mm), conforme adotado por Garcia (2017) e especificado por Lauren e Watkinson (1985) e Henshaw *et al.* (1998).

O enxofre elementar presente nas amostras de lodo e espuma era extraído e quantificado por cromatografia após etapa de lise celular. Para isso, 2 mL de cada amostra eram agitadas

juntamente com 0,2 g de micropérolas de vidro durante 1 minuto a uma frequência de 4000 rpm. Em seguida o enxofre elementar era extraído das amostras com clorofórmio, assim como realizado para as amostras do efluente

Os parâmetros pH, temperatura, oxigênio dissolvido - OD e potencial redox – ORP (eletrodo de referência Ag/AgCl) foram analisados em campo, por meio da sonda multiparâmetro (modelo Hach HQ 40D), duas vezes por semana. As sondas foram imersas no reator na altura do decantador, conforme é indicado na Figura 4.3.

Figura 4.3: Determinação do pH, temperatura, OD e ORP nos reatores R1 e R2



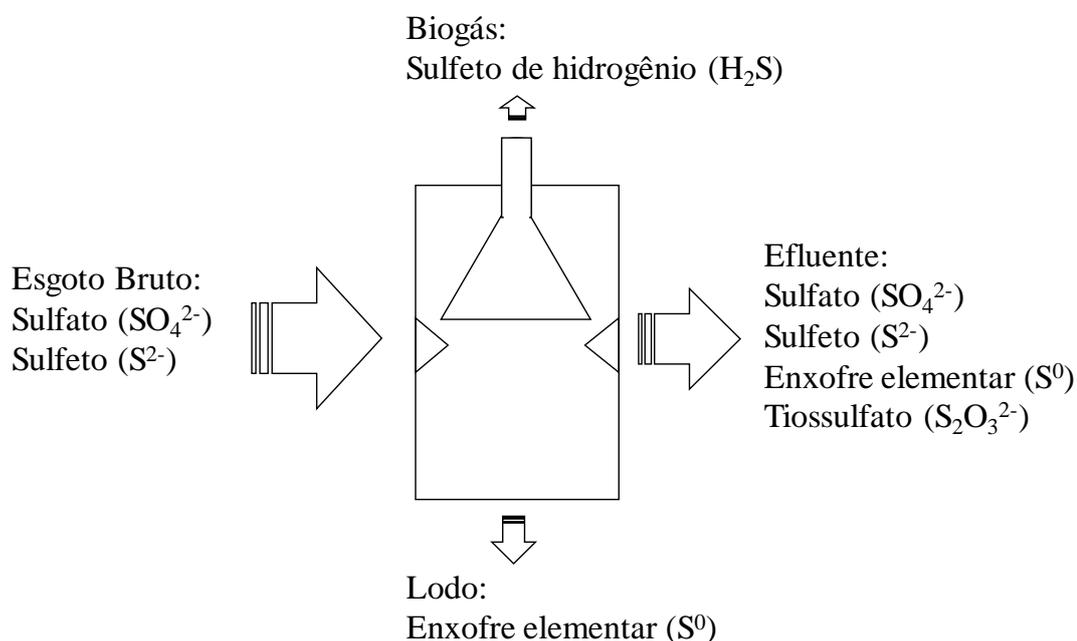
Os pontos de amostragem da fase líquida corresponderam ao afluente (esgoto bruto – E.B) e efluente dos reatores. Para fase gasosa, o ponto de amostragem refere-se à coleta do biogás de ambos os reatores. A Figura 4.1 exhibe os pontos amostrados durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Para verificação da produção volumétrica diária de biogás, utilizou-se de gasômetro do tipo tambor, Ritter® modelo TG 05, com gerador de pulsos elétricos a partir da produção de gás. Ao gasômetro se associa a um computador com software de registro e armazenamento dos dados, Rígamo®, com funcionamento contínuo. O registro foi realizado, também, analogicamente por meio da leitura do volume produzido diariamente no sistema relógio do medidor.

4.4 Balanço de massa de enxofre e de oxigênio

O balanço de enxofre foi realizado com o propósito de identificar os principais fluxos de distribuição de massa de enxofre através dos reatores, nas diferentes condições estudadas, e avaliar o desempenho do processo. A Figura 4.4 exibe a representação esquemática do balanço de massa de enxofre no reator UASB, especificando as espécies de enxofre afluentes, efluentes e acumuladas que foram exploradas nesta pesquisa.

Figura 4.4: Representação esquemática das parcelas calculadas no balanço de enxofre no reator UASB



As expressões matemáticas utilizadas no cálculo do balanço de massa de enxofre estão descritas nas equações 4.3 a 4.6:

$$MS_A = (A_{S-SO_4^{2-}} + A_{S-S^{2-}}) \times Q_L \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$MS_E = (E_{S-SO_4^{2-}} + E_{S-S^{2-}} + E_{S-S^0} + E_{S-S_2O_3^{2-}}) \times Q_L \quad (\text{Equação 4.4})$$

$$MS_B = B_{H_2S} \times Q_{\text{Biogás}} \times C_{H_2S} \quad (\text{Equação 4.5})$$

$$MS_L = \frac{L_{S^0}}{SST} \quad (\text{Equação 4.6})$$

Onde MS_A , MS_E , MS_B , MS_L são, respectivamente, a massa de enxofre afluente, efluente, no biogás e no lodo do reator UASB ($g.d^{-1}$). As concentrações das espécies de enxofre prefixadas com A, E, B e L são relativas aos teores afluente, efluente, no biogás e no lodo, respectivamente (em $mg.L^{-1}$ para A, E e L e % para B). Os termos Q_L e $Q_{biogás}$ referem-se às vazões de esgoto e de biogás ($L.d^{-1}$), respectivamente. O ST trata-se da concentração de sólidos totais no lodo ($mg.L^{-1}$) e o C_{H_2S} é o coeficiente estequiométrico do H_2S no biogás sob condições normais de temperatura ($25^\circ C$) e pressão ($0,91 atm.$) ($g.L^{-1}$).

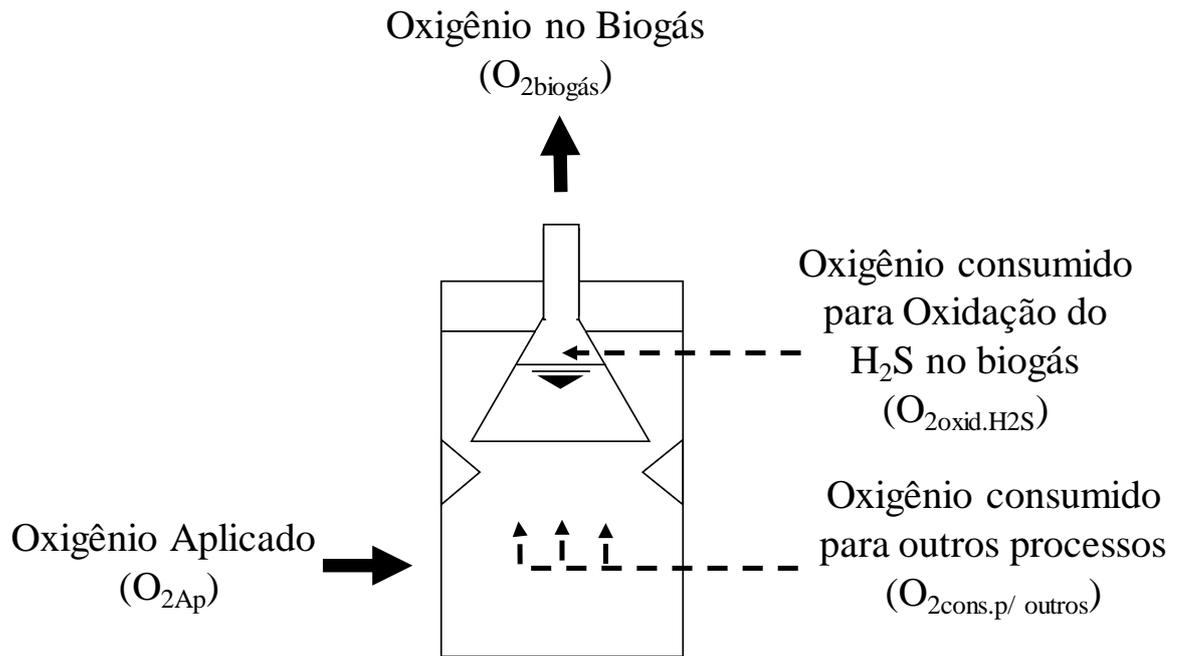
Conforme a lei de conservação de massa, a qual rege o princípio de definição do balanço de massa em um sistema definido, a matéria não pode ser criada, nem destruída, apenas transformada (VON SPERLING, 2014). Desse modo, a equação 4.7 sintetiza a expressão do balanço de massa de enxofre no reator UASB, onde MS_T é a massa enxofre distribuída no reator.

$$MS_T = MS_A = MS_E + MS_B + MS_L \quad (\text{Equação 4.7})$$

Adotou-se as vazões teóricas de esgoto bruto no cálculo do balanço de enxofre e tomou-se como concentração de sulfato afluente a mediana das concentrações de três amostras compostas do esgoto bruto afluente a ETE - Arrudas, determinadas durante três semanas consecutivas, coletadas pela equipe técnica da COPASA. As análises foram realizadas conforme metodologia apresentada na Tabela 4.4, determinadas no laboratório de análises físico-químicas do DESA - UFMG. A utilização da concentração de sulfato da amostra composta teve o propósito de abordar no cálculo a quantidade real de sulfato afluente aos reatores durante todo o dia, visto que as coletas das amostras desta pesquisa concentraram-se na parte da manhã.

O balanço de oxigênio complementa o entendimento na utilização do oxigênio para formação das espécies sulfurosas e conversões de outros substratos nos reatores. A representação esquemática das rotas de conversão está apresentada na Figura 4.5.

Figura 4.5: Representação esquemática das parcelas calculadas no balanço de oxigênio no reator UASB



As expressões matemáticas utilizadas estão demonstradas nas equações 4.8 a 5.2.

$$MO_{Ap} = (Q_{ar} \times 0,21) \times C_{O_2} \quad \text{(Equação 4.8)}$$

$$MO_{Biogás} = (Q_{Biogás} \times O_{2Biogás}) \times C_{O_2} \quad \text{(Equação 4.9)}$$

$$MO_{oxid. H_2S} = [(Q_{Biogás R1} \times H_{2S_{Biogás R1}}) - (Q_{Biogás R2} \times H_{2S_{Biogás R2}})] \times C_{O_2}^* \quad \text{(Equação 5)}$$

$$MO_{cons.} = MO_{Ap} - MO_{Biogás} \quad \text{(Equação 5.1)}$$

$$MO_{cons. p/Outros} = MO_{cons.} - MO_{oxid. H_2S} \quad \text{(Equação 5.2)}$$

Onde MO_{Ap} , $MO_{biogás}$, $MO_{Oxid. H_2S}$, $MO_{cons.}$, $MO_{cons. p/ Outros}$ referem-se, respectivamente, à massa de oxigênio aplicada no reator, à massa de oxigênio no biogás, à massa de oxigênio utilizada na oxidação do sulfeto de hidrogênio do biogás a enxofre elementar, à massa de oxigênio consumida no reator e a massa de oxigênio consumida para outros processos ($g \cdot d^{-1}$); Q_{ar} e $Q_{Biogás}$ referem-se às vazões de ar e biogás, respectivamente ($L \cdot d^{-1}$); $O_{2Biogás}$ e $H_{2S_{Biogás}}$ tratam-se das concentrações de oxigênio e sulfeto de hidrogênio no biogás, nessa ordem; C_{O_2} é o coeficiente estequiométrico do oxigênio em condições normais de temperatura ($25^\circ C$) e

pressão (0,91 atm) ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$); $C^*_{\text{O}_2}$ refere-se ao coeficiente estequiométrico do oxigênio considerando a oxidação do sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$).

4.5 Caracterização química elementar

A caracterização química elementar semiquantitativa teve por finalidade verificar a presença do enxofre elementar nos sólidos brancos formado na espuma do separador trifásico do reator microaerado, durante a fase I. A análise foi realizada no no laboratório de caracterização de minérios e materiais do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) sequencial PHILIPS (PANALYTICAL) modelo PW-2400.

4.6 Balanço de massa de DQO

A Figura 4.6 e a Tabela 4.5 apresentam as parcelas de DQO e os parâmetros medidos e calculados para o balanço de massa de DQO, respectivamente. Para cálculo da parcela de DQO utilizada na redução do sulfato foi utilizada a concentração de sulfato obtida através da amostra composta fornecida pela COPASA e analisadas no DESA/UFMG.

Figura 4.6: Representação esquemática das parcelas calculadas no balanço de massa de DQO no reator UASB

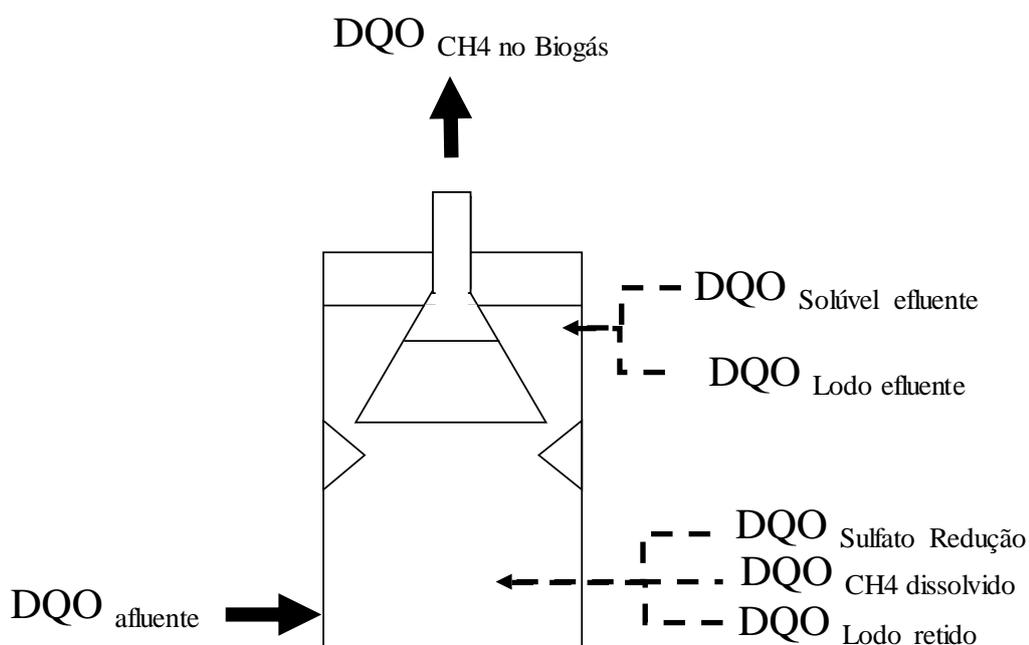


Tabela 4.5: Parâmetros e fórmulas utilizadas para cálculo do balanço de massa de DQO

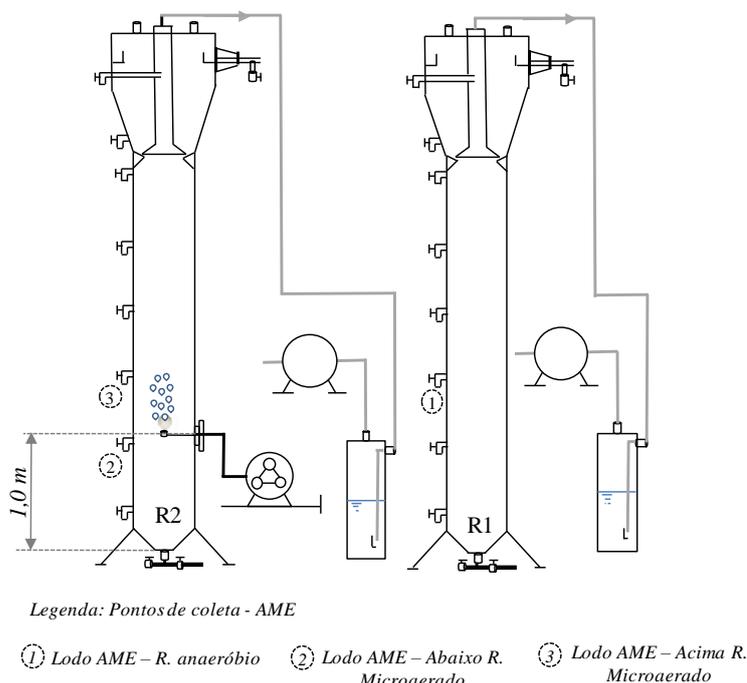
Parâmetros Calculados	Fórmulas	Observações
DQO afluente	$\frac{Q_L \times DQO_{afllu}}{1000}$	
DQO convertida	$\frac{Q_L \times (DQO_{afllu} - DQO_{fil\ eflu})}{1000}$	Q_L (L.d ⁻¹); DQO (mg.L ⁻¹)
DQO lodo	$\frac{Q_L \times (DQO_{eflu} - DQO_{fil\ eflu})}{1000}$	
DQO sulfato redução	$\frac{Q_L \times (S_{SO_4^{2-} afllu} - S_{SO_4^{2-} eflu}) \times 1000}{1000}$	Q_L (L.d ⁻¹); $S_{SO_4^{2-}}$ (mgS.L ⁻¹); 2 gDQO/g $S_{SO_4^{2-}}$ (coef. esteq.)
DQO de metano no biogás	$Q_{biog} \times CH_{4biog} \times \left(\frac{64}{26,87}\right)$	Q_{biog} (L.d ⁻¹); CH_{4biog} (%); 64/26,87 gDQO.LCH ₄ ⁻¹ a 25°C, 0,91 atm (coef. esteq.)

Fonte: Adaptado de Souza (2010)

4.7 Teste de atividade metanogênica específica

O teste da atividade metanogênica específica - AME foi realizado no final do monitoramento da fase III, visto que o ponto de aplicação do ar esteve com maior proximidade com o lodo e, portanto, indicaria o potencial efeito do oxigênio na atividade das arqueias produtoras de metano. A Figura 4.7 exibe a representação esquemática dos reatores anaeróbio e microaerado e as identificações dos pontos amostrais de lodo para o teste de AME. Para o reator anaeróbio a coleta do lodo foi realizada na 3ª válvula de amostragem de lodo no reator, em relação ao fundo, como pode ser observado no ponto 1. Os pontos amostrados no reator microaerado corresponderam a um ponto abaixo e outro ponto acima do ponto de aplicação ar, conforme está indicado pelos pontos 2 e 3.

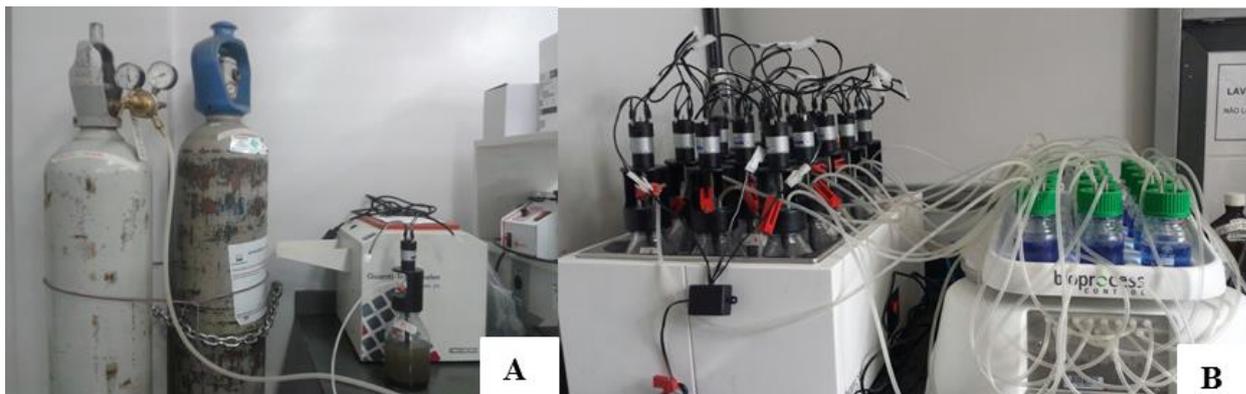
Figura 4.7: Pontos de coleta de lodo para o teste de atividade metanogênica específica nos reatores anaeróbico (R1) e microaerado (R2)



Para desenvolvimento do teste seguiu-se as recomendações propostas por Aquino *et al.* (2007). Em laboratório, realizou-se a análise de sólidos totais voláteis do lodo pelo método gravimétrico conforme APHA (2012) com o objetivo de definir a massa inicial do inóculo adicionado ao frasco reacional. Adotou-se uma relação alimento microrganismos de 0,5 gDQO/gSTV, indicado por Souto *et al.* (2010), para definição da concentração de substrato a partir da biomassa resultante no frasco.

Parte do lodo coletado foi armazenada em -4°C por 36 horas a fim de conservar os teores de sólidos voláteis. Em seguida, incubado por 24 h para desconsiderar o metano produzido pelo processo de endogenia durante o teste. A incubação deu-se em frasco reacional de volume total de 500 mL com a presença das soluções de nutrientes (CHERNICHARO, 2007) a temperatura de 35°C . A eliminação do oxigênio presente no frasco foi realizada por purga com nitrogênio gasoso durante 2 minutos. Utilizou o equipamento *Automatic Methane Potential Test System - AMPTS II* (BIOPROCESS CONTROL SWEDEN AB, 2013) para determinar a produção de metano de origem endógena e, também, durante o teste da AME. Na Figura 4.8 demonstra-se a purga dos fracos e o sistema em operação.

Figura 4.8: Purga do frasco reacional com nitrogênio gasoso (A) e operação do AMPTS (B)



O teste de AME foi realizado em triplicata para cada ponto amostral e verificado o pH antes da incubação e no final do teste (Tabela 4.6). O substrato utilizado foi o acetato de sódio como fonte de DQO solúvel para avaliação do consórcio de microbiano existente. Os respectivos volumes ou concentrações do lodo, substrato e solução de nutrientes utilizados no teste, para um volume reacional de 400 mL, estão apresentados Tabela 4.7.

Tabela 4.6: Valores de pH no volume reacional antes da incubação e no final do teste

*Valor	R1		R2 acima		R2 abaixo	
mediano	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
pH	7,23	7,39	7,16	7,34	7,23	7,36

*valor mediano da triplicata

Tabela 4.7: Valores adotados no teste de AME

Amostras	Relação A/M (gDQO.gSTV ⁻¹)	gSTV.L ⁻¹	Lodo (mL)	Acetato (mL)	Nutrientes (mL)	Frasco (gSTV)	Concentr. Final no frasco reacional	
							Lodo (gSTV. L ⁻¹)	Acetato (gDQO. L ⁻¹)
R1	0,5	50,6	35	5,9	359,1	1,77	4,43	2,21
R2 acima	0,5	15,8	115	6,1	278,9	1,82	4,57	2,28
R2 abaixo	0,5	32,7	55	6,0	339,0	1,79	4,49	2,25

O cálculo da AME foi determinada pelo coeficiente angular do trecho de maior inclinação no gráfico de “volume acumulado de metano” versus o “tempo”. O resultado expressado em gDQO_{CH₄}.gSSV.d⁻¹ considerou-se a massa de inoculo presente no frasco de reação e a produção volumétrica de metano em termos de DQO (gDQO.d⁻¹) para as condições de temperatura (35°C) e pressão (1 atm) realizadas no teste.

4.8 Análises microbiológicas

A fim de determinar a diversidade microbiana presente na espuma retida no *headspace* e no líquido dos dois reatores, realizou-se a coleta de amostras para as etapas de extração de DNA total da comunidade microbiana. O gene RNAr 16S foi amplificado por meio da técnica de reação em cadeia da polimerase – PCR seguida de eletroforese em gel com gradiente desnaturante – DGGE. Foi realizado, também, o sequenciamento para identificação de microrganismos presentes. Os detalhamentos no procedimento de análise estão descritos em sequência.

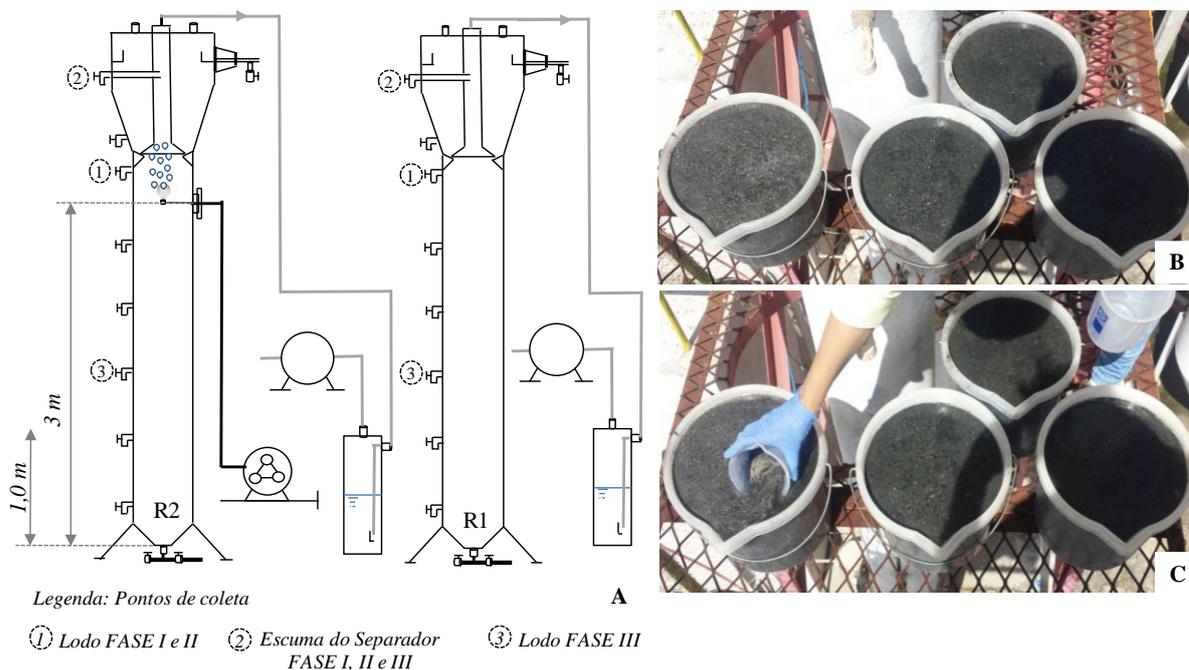
4.8.1 Procedimento de coleta

A coleta da mostra do lodo e da espuma do separador trifásico de ambos os reatores foi realizada no final de cada fase operacional. A amostra de espuma do decantador foi coletada apenas no final da terceira fase. Utilizou-se de frascos e tubos falcons previamente esterilizados.

Coletou-se as amostras do lodo sempre em um ponto acima do ponto de aplicação do ar, no reator anaeróbio o ponto de coleta correspondeu a uma altura semelhante ao do ponto de coleta do reator microaerado. Portanto, na primeira e segunda fase os pontos foram coletados acima de 3m em relação ao fundo do reator. Na terceira fase, a coleta foi realizada acima de 1,0 m em relação fundo do reator. A Figura 4.9 exhibe os pontos amostrais.

No que se refere a coleta das amostras do separador trifásico dos reatores, retirou-se por meio da válvula (indicada da Figura 4.9) toda a espuma retida no separador, armazenando-a em baldes de 10 e 18 L. Procurou-se coletar todo o volume retido no separador. Para isso, 4 baldes de amostras foram coletados e, desses, retirado o material flutuante na superfície. A Figura 4.9 exhibe os registros fotográficos do procedimento.

Figura 4.9: Pontos amostrais de lodo nos reatores anaeróbio e microaerado para as análises de PCR- DGGE (A). Registros fotográficos do procedimento de coleta (B e C)



4.8.2 Procedimento analítico

A investigação da comunidade microbiana foi realizada por meio de métodos moleculares. Sendo eles, extração do DNA, PCR – DGGE e sequenciamento, respectivamente.

Em laboratório, as amostras foram centrifugadas à 4000 rpm por 10 minutos, retirou-se o sobrenadante e, posterior, realizou-se a lavagem com tampão fosfato-salino (PBS 1X, NaCl, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, pH = 7,2-7,4), repetiu-se o procedimento por 3 vezes. Em sequência, as amostras foram pesadas e armazenadas a -20°C°.

A extração do DNA genômico foi realizado a partir de 0,5 g de cada amostra com o kit de extração *PowerSoil DNA Isolation Kit (MO BIO Laboratories, E.U.A.)*, de acordo com as instruções do fabricante. Para a verificação do resultado da extração, alíquotas do material extraído foram submetidas à eletroforese em gel de agarose a 1,0% a 75 volts, durante 30 minutos. O DNA extraído, também, foi quantificado em espectrofotômetro *Nanodrop 1000 (Thermo Scientific)*.

A técnica da PCR foi utilizada para a amplificação do DNA extraído de todas as amostras com primers geral no domínio bactéria (1055F/1392R) que amplificam a região V8 do gene da subunidade 16S do RNA ribossomal dos microrganismos do *Domínio Bactéria* (baseado

no RNAr 16S de *Escherichia coli*). Um grampo GC foi adicionado ao iniciador 1392R, com o objetivo de facilitar a separação das bandas durante a eletroforese. As sequências dos primers utilizados são apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Sequências dos primers utilizados na PCR-DGGE

Primers	Sequencia (5' → 3')	Tamanho do fragmento (pb)	Referência
1055F	ATGGCTGTCGTCAGCT	337	FERRIS et al. (1996)
1392R-GC	ACGGGCGGTGTGTAC		
Grampo CG	CGCCCGCCGCGCCCGCGCCCGGCCCGCCGCCCGGCCCC		

Os reagentes necessários, as concentrações e o volume dos mesmos, para uma reação com volume final de 50µL, estão apresentados na Tabela 4.9. Utilizou-se de uma reação controle, ausente de amostra de DNA (controle negativo ou branco), contendo somente os reagentes para a reação de PCR. As condições de amplificação são apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.9: Concentração dos reagentes utilizados na PCR-DGGE

Reagentes	Solução Esteoque	Concentração por reação	Volume (µL)
H ₂ O ultrapura	-	-	18
Pré-Mix*	2X	1X	25
<i>Bovine Serum Albumin</i> (BSA)	5 ng. µL ⁻¹	0,3 ng. µL ⁻¹	3
Indicador 1	30 pmol. µL ⁻¹	300 nM	0,5
Indicador 2	30 pmol	300 nM	0,5
Amostra de DNA	variável	variável	-

*O Pré-Mix (Phoneutria) possui todos os reagentes básicos para a reação da PCR, ou seja, tampão de uso padrão, nucleotídeos (dATP, dCTP, dGTP, dTTP) e a enzima Taq DNA Polimerase.

Tabela 4.10: Condições de amplificação para os primers utilizados na PCR-DGGE

Etapa	°C	1055F/1392R-GC Tempo
Desnaturação inicial	94	4 minutos
Desnaturação	94	1 minuto
Anelamento	56	1 minuto
Extensão	72	1 minuto
Extensão final	72	10 minutos
Resfriamento	4	-

Os produtos da PCR foram primeiramente analisados por eletroforese em gel de agarose 1% e quantificados por meio da comparação com o marcador de peso molecular *Low DNA Mass Ladder* (Invitrogen). Utilizou-se o processador de imagens ImageJ 1.6.0, para estimar a área

da intensidade da banda de referência (*Low Mass Ladder*) e das amostras do gel. Com os valores das respectivas áreas do *Low Mass Ladder* foi estimado 500 ng de DNA para cada amostra que seria aplicada na canaleta do gel de DGGE.

Os fragmentos iguais de DNA que possuem mesmo tamanhos, porém com diferente sequência de nucleotídeos, resultantes da reação de PCR, foram separados pela técnica de Eletroforese em Gel por Gradiente Desnaturante (DGGE). Os produtos resultantes da amplificação foram adicionados ao gel de poliacrilamida contendo agentes desnaturantes (ureia e formamida) para separação dos diferentes fragmentos de DNA. Os fragmentos com tamanhos diferentes irão migrar para diferentes posições no gel, promovendo a separação.

O gel de DGGE continha 8% de acrilamida e gradiente desnaturante de 50% a 75%. Preparado a partir de soluções estoques com 0% e 100% de ureia e formamida. Para a polimerização do gel foram utilizadas soluções de persulfato de amônio (APS) 10% (volume/volume) e tetrametiletilenodiamina (TEMED) 0,1% (volume/volume). O DGGE foi realizado nas seguintes condições: temperatura de 60°C, 75V, tempo de eletroforese de 16,5 horas e tampão TAE 0,5X (TAE 1X: 0,04M Tris base; 0,02M Acetato de sódio; 10 mM EDTA; pH ajustado para 7,4).

O gel foi imerso na solução corante *SybrGold* (Life Technologies) por 40 minutos e, em seguida, visualizado sob transiluminador Led (NIPDN). As bandas observadas foram excisadas e transferidas para microtudo contendo 50 µL de TE (Tris 10mM e EDTA 1mM, pH 8,0) e conservadas a 4°C. O DNA eluído foi novamente amplificado seguindo as mesmas condições da primeira reação, com os iniciadores 1055F/1392R, porém sem a utilização grampo GC. Os produtos de PCR, previamente purificação, foram enviados sequenciamento unidirecional (realizado pela empresa Macrogen Inc., em um Sequenciador 3730XL).

Os perfis de banda do DGGE foram analisados com o programa *Bionumerics 7.1* (*Applied Maths*), com o objetivo de verificar a similaridade entre as amostras. Os perfis foram comparados usando o coeficiente de similaridade *Dice* e o dendograma foi gerado através do método UPGMA (*Unweighted Pair Group with Mathematical Averages*).

4.9 Tratamento estatístico dos dados

No tratamento dos dados, realizou-se a análise descritiva, contendo: máximo, mínimo, mediana, média, desvio padrão e percentis. Esses valores estão apresentados em forma de gráficos box-plot, gráficos temporais e tabelas para auxiliar a visualização, a análise e a interpretação dos resultados.

Para analisar o efeito da microaeração os dados de sulfato, sulfeto, enxofre elementar, matéria orgânica, AME, produção e composição do biogás dos reatores foram comparados com teste de normalidade e de hipóteses usando o pacote STATISTICA 6.0.

Aplicou-se o teste de *Shapiro–Wilk* para analisar a normalidade dos dados. A partir do resultado de normalidade os testes que foram utilizados estão apresentados na Tabela 4.11 (CALEGARI-JAQUES, 2003). Os testes de hipóteses foram utilizados para verificar se a microaeração exerce um efeito significativo na remoção do sulfeto em reator UASB. Além disso, utilizou-se para comparar as fases operacionais e verificar em que condições corre a melhor oxidação do sulfeto na fase líquida e na fase gasosa.

Tabela 4.11: Síntese das análises estatísticas a serem realizadas

Descrição	Metodologia	Software
Testes normalidade	Teste de <i>Shapiro Wilk</i>	Statistica 6.0
Testes de hipóteses	Não paramétrico Teste de <i>Kruskal-Wallis</i> ; Teste T de <i>Wilcoxon</i> ; Teste de U de <i>Mann-Whitney</i> ; <i>Friedman</i> ; <i>Spearman</i>	Statistica 6.0

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Condições dos operacionais

A Tabela 5.1 apresenta a estatística descritiva para os parâmetros de pH, temperatura (T), potencial redox (ORP) e oxigênio dissolvido (OD) do esgoto bruto e dos reatores anaeróbio (R1) e microaerado (R2), com amostragem localizada no decantador dos reatores, durante as fases operacionais.

Tabela 5.1: Estatística descritiva dos parâmetros de pH, temperatura (T), potencial redox (ORP) e oxigênio dissolvido (OD) para as amostra de esgoto bruto e efluentes dos reatores anaeróbio (R1) e microaerado (R2)

FASE I - (20 mL ⁻¹ .min ⁻¹)/ 3m										
Estatística Descritiva	E.B		R1 (anaeróbio)				R2 (microaerado)			
	pH	T (°C)	pH	T (°C)	ORP (mV)	OD (mg.L ⁻¹)	pH	T (°C)	ORP (mV)	OD (mg.L ⁻¹)
Mediana	7,8	22,0	6,9	21,1	-310,4	0,22	6,9	20,9	-309,5	0,32
Média	7,6	22,0	6,9	20,9	-313,6	0,23	6,9	20,7	-310,4	0,31
Mínimo	7,3	20,0	6,5	18,8	-318,7	0,18	6,4	17,6	-318,0	0,21
Máximo	8,0	23,5	7,4	24,1	-306,0	0,27	7,5	23,4	-304,0	0,38
Desvio Padrão	0,2	1,0	0,2	1,5	4,3	0,03	0,3	1,6	4,2	0,05
Nº de dados	13	12	13	13	13	13	13	13	13	13
FASE II - (30 mL ⁻¹ .min ⁻¹)/ 3m										
Estatística Descritiva	E.B		R1 (anaeróbio)				R2 (microaerado)			
	pH	T (°C)	pH	T (°C)	ORP (mV)	OD (mg.L ⁻¹)	pH	T (°C)	ORP (mV)	OD (mg.L ⁻¹)
Mediana	7,5	24,8	6,9	24,2	-304,7	0,20	6,8	23,9	-305,4	0,24
Média	7,5	24,8	6,8	23,8	-300,9	0,21	6,7	23,4	-304,6	0,24
Mínimo	7,2	22,6	6,4	20,7	-321,9	0,14	6,1	20,9	-327,1	0,19
Máximo	8,0	26,8	7,3	25,3	-247,8	0,46	6,9	25,6	-268,7	0,34
Desvio Padrão	0,2	1,2	0,2	1,4	20,2	0,08	0,2	1,5	14,7	0,04
Nº de dados	13	13	13	13	11	13	13	13	12	13
FASE III- (30 mL ⁻¹ .min ⁻¹)/ 1m										
Estatística Descritiva	E.B		R1 (anaeróbio)				R2 (microaerado)			
	pH	T (°C)	pH	T (°C)	ORP (mV)	OD (mg.L ⁻¹)	pH	T (°C)	ORP (mV)	OD (mg.L ⁻¹)
Mediana	7,6	24,3	6,9	23,5	-307,0	0,16	6,9	23,5	-303,5	0,18
Média	7,6	24,6	6,9	23,9	-304,2	0,16	6,9	23,7	-300,4	0,17
Mínimo	6,6	23,1	6,7	22,3	-319,6	0,13	6,6	21,5	-319,0-	0,13
Máximo	7,9	26,5	7,5	26,6	-292,1	0,27	7,2	26,5	-274,0	0,25
Desvio Padrão	0,3	1,0	0,3	0,2	8,8	0,03	0,2	1,2	12,4	0,03
Nº de dados	14	14	14	14	11	13	14	14	12	13

Analisando a Tabela 5.1, observa-se que os valores de pH do esgoto bruto distribuíram-se na faixa de 6,61 – 8,0. Os valores de pH dos dois reatores se mantiveram próximos à neutralidade, não apresentando variação significativa entre as condições anaeróbia e

microaerada durante as fases operacionais (estatística com nível de significância de 0,05). Os valores próximos à neutralidade estão relacionados com a faixa habitual em tratamento de esgoto doméstico. Em pH igual a 6,9, os íons sulfeto estão distribuídos em 46% na forma dissociada (HS^- não gasosa) e 54% na forma não dissociada (H_2S gasosa), de acordo com a Figura 3.3. Assim, um menor pH resulta em uma maior proporção de H_2S (g) e potencialmente maior quantidade de H_2S no biogás, segundo o equilíbrio da lei da solubilidade de gases (Lei de Henry's), conseqüentemente, maiores esforços são necessários para eficiente remoção de H_2S no biogás a ser aproveitado (KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Os valores de temperatura estão próximos à faixa mesófila, que corresponde a temperaturas entre 20°C e 40°C, aproximadamente. A formação do metano, subproduto de alto conteúdo energético, a partir da atividade microbiana (digestão anaeróbia), é relevante dentro da faixa mesófila (20 a 30 °C). Embora, elevadas temperaturas sejam teoricamente favoráveis para a produção de metano na digestão anaeróbia, é também muito importante a manutenção de temperaturas uniformes no reator, uma vez que o processo anaeróbio pode ser relativamente sensível a mudanças bruscas de temperatura, podendo provocar desequilíbrio entre as populações microbianas, e conseqüente, falha no processo (CHERNICHARO, 2007).

Nota-se que, durante as fases operacionais, o valor mediano de oxigênio dissolvido do reator microaerado apresentou-se pouco maior que o valor do reator anaeróbio, com amostragem localizada no decantador do reator. Ainda, houve uma redução dos valores entre as fases I, II e III, respectivamente. Os valores de oxigênio dissolvido confrontam-se com os resultados obtidos de potencial redox, visto que, também houve diminuição do ORP entre as fases I, II e III, respectivamente. A literatura faz referência à imprecisão das concentrações de OD como parâmetro para controle das condições de microaeração, visto que as pequenas quantidades dissolvidas são, normalmente, inferiores ao limite de detecção dos eletrodos convencionais de oxigênio dissolvido (JANSSEN *et al.*, 1995; JENICEK *et al.*, 2010; Díaz *et al.*, 2010; RAMOS *et al.*, 2013)

O potencial redox apresentou pequena diferença entre os valores do reator anaeróbio e microaerado. Jenicek *et al.* (2010) caracterizaram o sistema microaerado, em relação ao ORP, como um sistema em que o consumo de oxigênio provoca um aumento limitado do ORP. Oliveira (2013), relataram que o reator UASB microaerado tratando esgoto doméstico

sintético, com relação DQO/SO₄²⁻ de 6,7 e aplicação de 0,2 mL.min⁻¹ de ar, apresentou ORP entre -471 mV e -493 mV durante o período de monitoramento.

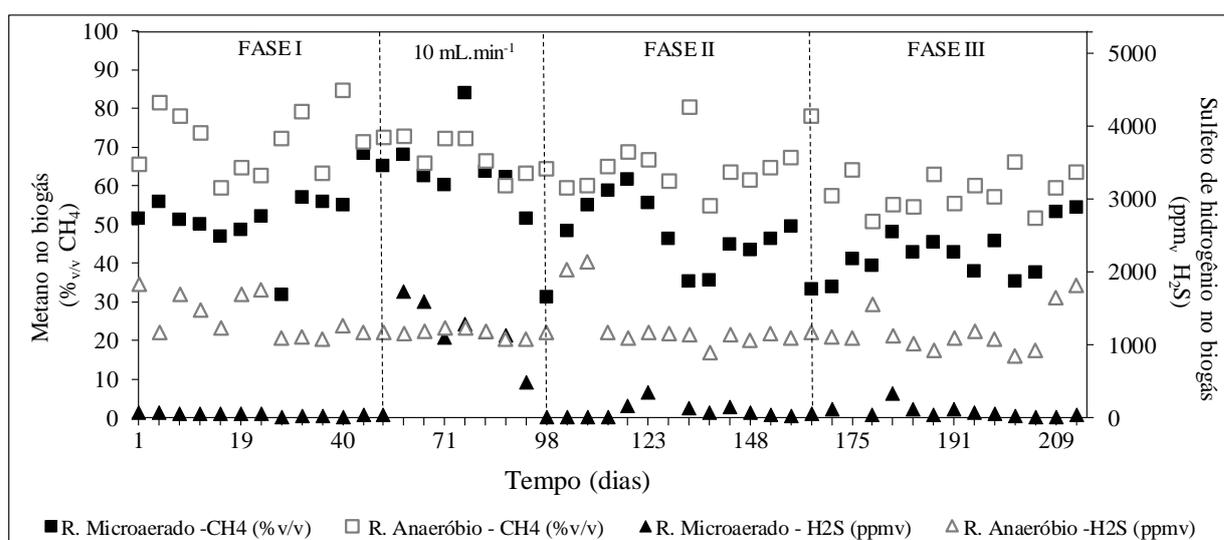
Para o presente estudo, os valores do ORP foram de -309 mV, -305,45 mV e -303,55 mV, conforme eletrodo de referência Ag/AgCl. Os valores do ORP reportados pela literatura variam amplamente de uma pesquisa para outra, influenciados pelas condições de operação dos reatores e tipo de efluente tratado, sendo uma limitação para comparação e discussão dos resultados. Além, da falta de informação sobre o eletrodo de referência das sondas de medição do potencial redox utilizado.

No que tange os valores de ORP obtidos para o reator anaeróbico e o reator microaerado, a amostragem localizada no decantador dos reatores pode não ter caracterizado de forma acurada as condições dos reatores para a fase líquida, visto que o decantador por ser aberto fica passível de interferências de outras variáveis externas.

5.1 Efetividade e estabilidade da aplicação da microaeração em reator UASB

A Figura 5.1 reporta a composição do biogás em termos de metano e sulfeto de hidrogênio nos reatores anaeróbico (R1) e microaerado (R2) ao longo do desenvolvimento das três fases operacionais, com aproximadamente 213 dias de duração.

Figura 5.1: Composição do biogás em termos de metano (%_{v/v}) e sulfeto de hidrogênio (ppm_v) nos reatores anaeróbico e microaerado sob diferentes condições operacionais



Na fase I foram introduzidos $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar na altura de 3 m acima do fundo do reator microaerado, com tempo de detenção hidráulico de 7h. Observa-se que as concentrações de sulfeto de hidrogênio diminuíram consideravelmente comparando-se com as concentrações no reator anaeróbio. Os valores de H_2S se mantiveram menores que 70 ppm_v durante toda a fase operacional, mostrando uma estabilidade na oxidação do sulfeto de hidrogênio no biogás a partir da introdução do ar/oxigênio.

Segundo Peu *et al.*, (2012), para evitar problemas de operação, em sistemas de aquecimento e geração de energia, por meio da utilização do biogás, a concentração de H_2S deve ficar menor do que 100 ou 300 ppm, dependendo do equipamento utilizado. Nesta perspectiva, o biogás posterior à microaeração poderia ser utilizado para geração de energia e calor, sem os entraves de corrosão inerentes ao sulfeto de hidrogênio.

No sentido de se buscar diminuir a diluição do biogás provocada pela introdução de ar no reator, após a fase I, foi introduzido uma vazão de ar de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ na tentativa de diminuir a diluição do metano e manter a oxidação do sulfeto. Contudo, nota-se que as concentrações do sulfeto de hidrogênio estiveram na faixa de concentração similar à do reator anaeróbio e, além disso, não se observou a presença do oxigênio no biogás. Portanto, demonstrando uma provável vazão limite para uma exitosa microaeração, levando em conta as condições e aparato experimental desta pesquisa.

Durante as fases II e III, quando se aplicou $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ar em dois diferentes pontos de aplicação no reator operando com TDH de 5h, as concentrações do sulfeto de hidrogênio no reator microaerado apresentaram maior variabilidade. Apesar disso, os valores se distribuíram entre as concentrações 2 e 341 ppm_v para a fase II e entre 3 e 324 ppm_v na fase III, faixa de valores bem abaixo das concentrações de sulfeto de hidrogênio que são encontrados em reatores UASB convencionais, conforme apontado por alguns autores na Tabela 3.4.

Analisando a Figura 5.1 no que se refere à porcentagem de metano no biogás, verifica-se que na primeira fase ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), de acordo com os percentis 25% e 75%, os valores se distribuíram na faixa de $65,0 - 77,5 \text{ \%}_{v/v}$ e $50,0 - 55,0\%_{v/v}$ para os reatores anaeróbio e microaerado, respectivamente. A faixa de distribuição do metano em ambos os reatores foi diminuindo ao longo do período experimental. Durante a segunda fase, as faixas foram de $60,0 - 65,0 \text{ \%}_{v/v}$ para o reator anaeróbio (R1) e de $43 - 55\%_{v/v}$ o reator microaerado (R2). Na

terceira fase, foram de 55 – 65 %_{v/v} e 37 – 45 %_{v/v} para o anaeróbio e microaerado, respectivamente.

Rodriguez *et al.*, (2012), ao avaliarem as condições de microaeração em reator anaeróbio de leito fluidizado tratando esgoto sintético de vinhaça, observaram que as concentrações de metano no biogás distribuíram-se entre 66 – 77%_{v/v}, mas na fase microaerada os níveis de metano diminuíram consideravelmente, entre 50 – 58%_{v/v}. Mesmo com a adição de oxigênio puro observou-se a diminuição nos teores de metano no biogás. Os autores não apresentam os prováveis motivos para tal diluição de metano no biogás. Porém, julga-se que a configuração do reator (reator escala de laboratório, volume total 4L, 30% de leito expandido, TDH 2 dias) associada às taxas de aplicação (0,26 e 0,52 mL.min⁻¹) e a dificuldade de transferência do oxigênio na massa líquida, tenha proporcionado grandes perdas de oxigênio no biogás (como relatado pelos autores) e, dessa forma, menor concentração de metano nas condições de microaeração.

A composição do biogás em todas as fases experimentais está apresentada na Tabela 5.2. Destaca-se a estatística descritiva, em termos de mediana, média e desvio padrão, dos parâmetros de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), oxigênio (O₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), monóxido de carbono (CO) e nitrogênio (N₂) para ambos os reatores.

Observa-se valores baixos de CO₂ no biogás de ambos os reatores, durante as fases I, II e III. As menores concentrações indicam que a maior parte desse composto permanece no efluente como íons bicarbonato. A pressão parcial do CO₂ é relativamente baixa para a faixa de concentração de alcalinidade esperada no esgoto bruto e a faixa de pH de interesse para a digestão anaeróbia, por essa razão grande parte do CO₂ produzido permanece em solução (VANN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

Muito embora observe-se menor percentual de metano no biogás do reator microaerado, esta diluição não impede a sua utilização como recurso energético, visto que a aplicação em cogeração de energia requer teor de metano no biogás acima de 40 – 45%_{v/v} de metano. Valores menores do que estes podem efetivamente criar problemas operacionais, impedindo os motores de operar com o biogás (FNR, 2010).

Tabela 5.2: Composição do biogás dos reatores anaeróbio e microaerado nas fases I, II e III

FASE I - (20 mL.min ⁻¹)/3m								
Composição	R1 (anaeróbio)				R2 (microaerado)			
	Mediana	Média	Desvio Padrão	Nº de dados	Mediana	Média	Desvio Padrão	Nº de dados
CH ₄ (% _{v/v})	72,20	71,34	7,64	13	52,00	52,89	8,94	13
CO ₂ (% _{v/v})	6,30	6,82	2,37	13	4,3	4,45	0,85	13
O ₂ (% _{v/v})	0,7	0,69	0,16	13	3,0	3,36	1,91	13
H ₂ S (ppm)	1719	1571,23	477,30	13	43,0	36,23	21,39	13
CO (ppm)	22,0	184,77	182,92	13	27,0	27,12	14,71	13
N ₂ (% _{v/v})	21,20	22,88	9,73	13	40,20	39,22	7,83	13
FASE II - (30 mL.min ⁻¹)/3m								
Composição	R1 (anaeróbio)				R2 (microaerado)			
	Mediana	Média	Desvio Padrão	Nº de dados	Mediana	Média	Desvio Padrão	Nº de dados
CH ₄ (% _{v/v})	64,45	64,44	5,60	14	47,25	48,74	10,75	14
CO ₂ (% _{v/v})	5,40	5,41	0,46	14	5,0	5,01	1,08	14
O ₂ (% _{v/v})	0,75	0,76	0,30	14	5,85	5,17	2,35	14
H ₂ S (ppm)	1145,00	1244,71	347,43	14	44,0	79,25	95,46	14
CO (ppm)	38,0	187,00	212,13	3,0	50,00	74,00	68,18	14
N ₂ (% _{v/v})	29,60	29,35	6,22	14	43,20	69,67	103,92	14
FASE III - (30 mL.min ⁻¹)/1m								
Composição	R1 (anaeróbio)				R2 (microaerado)			
	Mediana	Média	Desvio Padrão	Nº de dados	Mediana	Média	Desvio Padrão	Nº de dados
CH ₄ (% _{v/v})	58,70	59,61	6,78	13	41,80	42,07	6,39	13
CO ₂ (% _{v/v})	4,90	5,19	0,88	13	4,65	4,94	1,10	13
O ₂ (% _{v/v})	0,55	0,54	0,20	13	7,05	7,02	1,88	13
H ₂ S (ppm)	1079,00	1085,00	320	13	52,00	73,52	79,86	13
CO (ppm)	420	388,00	73,0	3,0	54,0	73,36	57,86	13
N ₂ (% _{v/v})	36,10	35,61	7,91	13	46,25	45,85	7,18	13

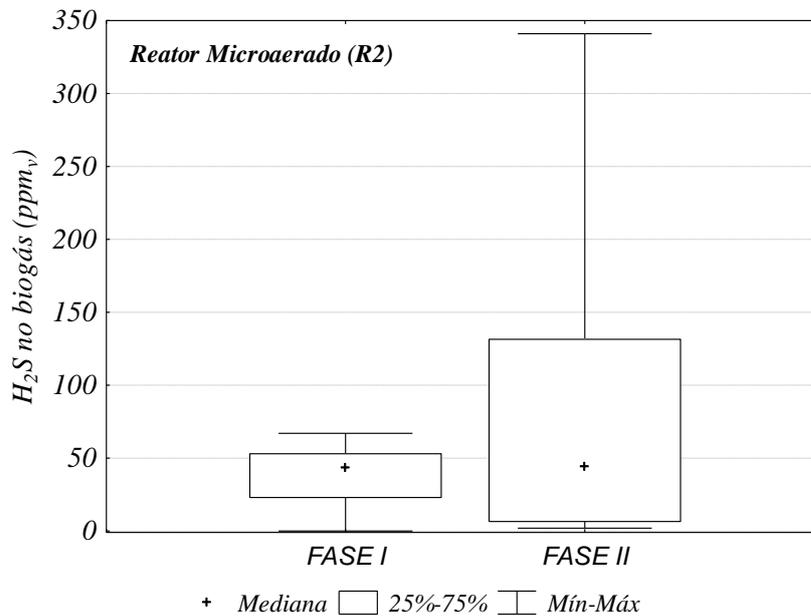
Moreira e Platzer (2015), relataram que a principal forma de aproveitamento do biogás, em estações de tratamento no Brasil, é para secagem do lodo (uso térmico com baixa exigência de purificação) ou geração de energia elétrica com a operação de motor a gás (CHP) (requisitos mais elevados de purificação), adicionalmente, com a opção de aproveitamento de uma parcela de energia térmica.

A composição do biogás para reaproveitamento energético pode variar de acordo com os fabricantes das tecnologias de conversão. A aplicação de ar no biogás, que é uma fonte de oxigênio sem custos, para remoção do sulfeto de hidrogênio poderia ser mais utilizada no melhoramento da qualidade do biogás se os novos sistemas de conversão considerassem nos projetos dos motores, uma menor concentração do metano no biogás, com o objetivo de reduzir as variações em termos de eficiência energética (DÍAZ *et al.*, 2010).

5.1.1 Estabilidade na oxidação do sulfeto de hidrogênio no biogás

Para uma análise mais detalhada da influência das condições hidrodinâmicas no reator UASB, analisou-se as fases I e II com maior nível de detalhe. A Figura 5.2 apresenta as concentrações de sulfeto de hidrogênio no biogás do reator microaerado durante as fases I e II. Observa-se maior heterogeneidade nas concentrações do H₂S ao longo da fase II de acordo com a variação dos percentis 25% e 75%.

Figura 5.2: Concentrações de sulfeto de hidrogênio no biogás do reator microaerado durante as fases I e II



Com o aumento da vazão afluyente ao reator UASB microaerado na fase II, provocaram-se variações nas condições hidrodinâmicas (TDH = 5) e aumento da carga de enxofre afluyente em cerca de 1,5 vezes maior que na fase I. As maiores taxas de aplicação de enxofre no reator conduzem a maiores taxas de produção de sulfeto. Zhou *et al.* (2007), inferiram que, de maneira geral, os biorreatores que tratam esgotos com baixa relação DQO/S, tais como efluentes de indústrias de cervejaria, açúcar ou papel, produzem maiores quantidades de sulfeto de hidrogênio no biogás. Como resultado das baixas relações DQO/S, verificou-se que estes efluentes requerem maiores quantidades de oxigênio por volume de biogás produzido.

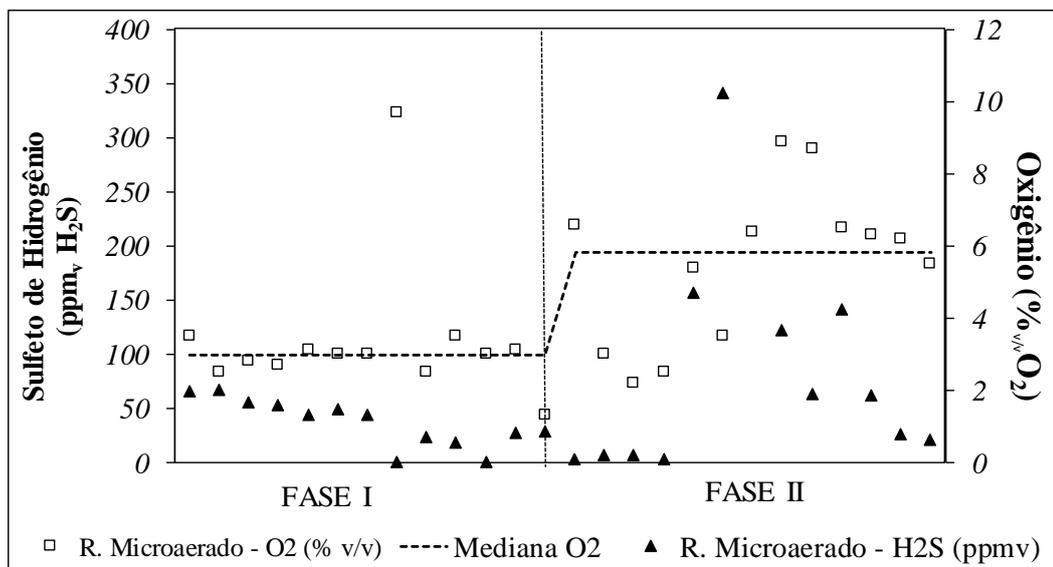
Kobayashi *et al.* (2011), revelaram que durante a microaeração, a concentração média de H₂S apresentou grande variação (1.120 ± 670 ppm_v), o que correspondeu a uma redução de 68,2% de H₂S a partir da concentração média de H₂S durante a fase anaeróbia. Embora isto sugira claramente que o H₂S foi reduzido pela adição de ar, não ocorreu a um nível satisfatório e

estável. Acredita-se que uma das razões se deve, provavelmente, à maior taxa de produção de H₂S nesse período, quando a taxa de produção de biogás aumentou de 481 para 600 m³.d⁻¹.¹. Os autores inferiram que o processo de remoção é baseado na formação de biofilmes, onde os fluxos de massa de H₂S e oxigênio dependem do gradiente de concentração através da interface gás-líquido. Assim, quando apenas o fluxo de H₂S da fase gasosa aumenta, enquanto o fluxo de oxigênio não muda, a transferência de oxigênio pode tornar-se um fator limitante da taxa de oxidação de sulfeto no biofilme (KOBAYASHI *et al.*, 2011).

Ramos *et al.* (2014), encontraram alta correlação entre o perfil de H₂S e a concentração de O₂ no biogás para a condição microaerada quando o *headspace* do digester foi suprimido/reduzido. Em geral, quanto maior a concentração de O₂, menor o teor de sulfeto de hidrogênio no biogás, o que sugere maior consumo de O₂ devido a dessulfuração do biogás.

A Figura 5.3 apresenta as concentrações de sulfeto de hidrogênio e a porcentagem de oxigênio durante as fases I e II no biogás. Na tentativa de analisar se existe relação entre a concentração de oxigênio e de sulfeto de hidrogênio no biogás aplicou-se o teste de correlação de Serman e verificou-se que não houve correlação significativa entre as quantidades no biogás.

Figura 5.3: Concentrações de sulfeto de hidrogênio no biogás e percentual de oxigênio no biogás ao longo da Fase I e da Fase II



Acredita-se que as condições no espaço do gás (*headspace*) do reator, no que se refere ao tempo de permanência do biogás, possam ter influenciado na taxa de remoção dos processos químicos e bioquímicos de oxidação do sulfeto. Como a produção média de biogás obtida

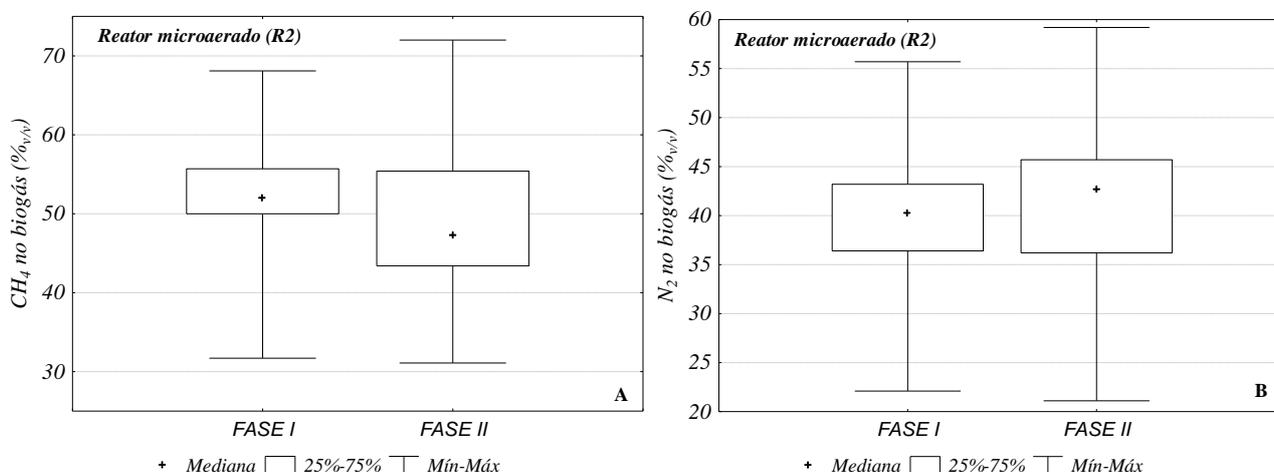
durante a fase I (20mL.min⁻¹ e TDH de 7h) foi de 85,3 NL.d⁻¹ e observando-se o aumento durante a fase II (30mL.min⁻¹ e TDH de 5h) de 157,3 NL.d⁻¹, entende-se que o aumento da vazão de alimentação provocou maior produção do biogás e, conseqüentemente, menor tempo de detenção do mesmo no *headspace*.

Ramos *et al.* (2014) demonstraram que quando o *headspace* do digestor microaerado foi suprimido a um volume mínimo de 0,3 L, o tempo de detenção do biogás (TDB) foi estimado em 12 min, o qual pode certamente limitar a transferência de O₂, impedindo a conversão do H₂S a SO₄²⁻ e promovendo a formação do S⁰. Em contraste, mantendo-se um TDB de aproximadamente 6 h, poderia certamente ser suficiente para manter em toda superfície do *headspace* o oxigênio necessário para oxidação do sulfeto de hidrogênio do biogás, tendo como principais subprodutos da oxidação o SO₄²⁻ e S₂O₃²⁻.

Portanto, percebe-se que mesmo quando o tempo de detenção do biogás é pequeno a remoção do sulfeto de hidrogênio não é severamente afetada. Os TDBs no *headspace* do reator durante as fases I e II foram de 36 e 32 min, respectivamente. Esse período foi suficiente para obtenção de elevadas eficiências de remoção de 98% e 95,8 %, respectivamente.

No que se refere às concentrações de metano no biogás do reator microaerado, o valor mediano obtido na fase I foi de 52%_{v/v} e para a fase II de 47,3%_{v/v}, como pode ser percebido na Figura 5.4, imagem A. Os teores medianos de N₂ nas fases I e II foram de 40,2%_{v/v} e 43,2 %_{v/v}, respectivamente (Figura 5.4 – imagem B).

Figura 5.4: As imagens A e B apresentam as concentrações de metano (CH₄) e nitrogênio (N₂) no biogás do reator microaerado, respectivamente, durante as fases I e II



Noyola *et al.* (2006) associaram a presença do nitrogênio no biogás, principalmente de reatores anaeróbios tratando esgotos domésticos, ao desprendimento do nitrogênio dissolvido vindo no afluente ao reator. Jenicek *et al.* (2014), associaram os índices elevados do nitrogênio, provavelmente, ao ar que entra no digestor com as vazões de alimentação do lodo, com a desnitrificação e/ou decomposição de compostos orgânicos nitrogenados. A fase II (30mL.min⁻¹ e TDH de 5h) apresentou maiores índices de nitrogênio no biogás vistos as maiores vazões de alimentação e de ar para a microaeração.

Kobayashi *et al.* (2011), inferiram que a diluição do metano no biogás ocorreu na mesma proporção do teor de nitrogênio introduzido. Os autores constataram que a quantidade média de metano caiu de 57,2%_{v/v} para 54,2%_{v/v}, enquanto o teor médio de N₂ aumentou de 2,3%_{v/v} para 5,6%_{v/v}.

Ramos e Polanco (2013), avaliaram o potencial do oxigênio na estabilidade do desempenho de um digestor anaeróbio em sobrecarga tratando lodo de esgoto. Observaram que a qualidade do biogás foi melhorada, com a remoção do sulfeto de hidrogênio, e a produção do biogás foi pouco maior seguindo a mesma tendência da produção de metano. Não observaram perdas do volume produzido de metano (354 NmL.gSV⁻¹ para o digestor microaerado e de 342 NmL.gSV⁻¹ para o digestor anaeróbio). Portanto, compreende-se que uma alternativa para reduzir a interferência do nitrogênio no potencial calorífico do biogás é a utilização do oxigênio puro no processo de microaeração.

5.1.1.1 Caracterização química elementar

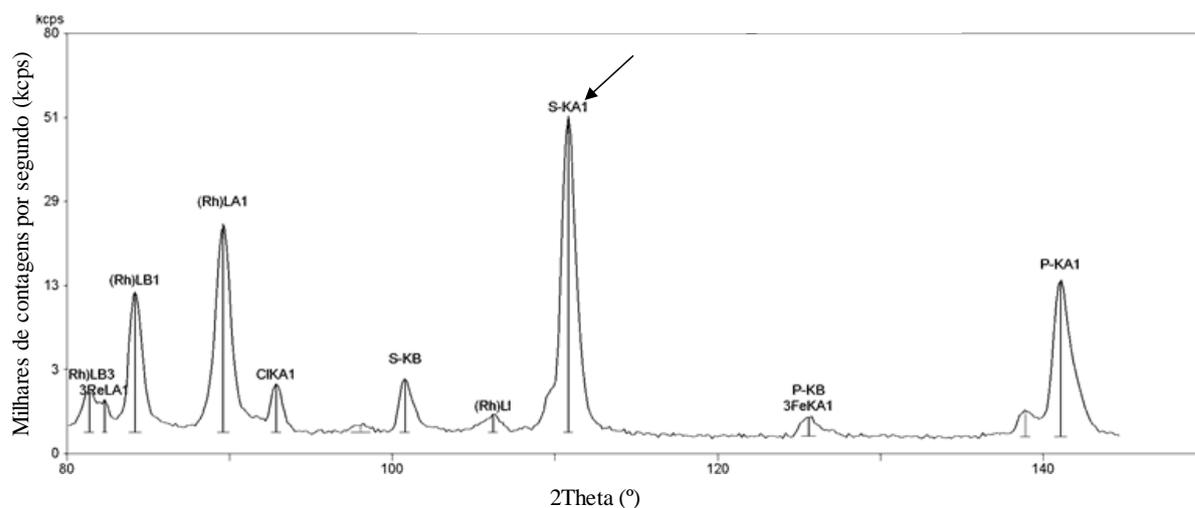
Em campo, observou-se a acumulação de partícula de sólidos branco-amarelado conforme mostrado na Figura 5.5, em destaque, a presença na espuma (imagem A) retida no decantador, na canaleta de coleta do efluente (imagem B) e no cadinho com amostra da espuma do separador trifásico (imagem C). Com o propósito de verificar a formação do enxofre na espuma retida no espaço do gás realizou-se a caracterização química elementar através da análise de fluorescência de raios-X (FRX).

Figura 5.5: Registro dos sólidos brancos retidos na espuma do decantador (A e B) e do separador trifásico (C) do reator microaerado



A Figura 5.6 apresenta o sinal de alguns elementos químicos medidos na ordenada (milhares de contagens por segundo, kcps) e na abcissa, o ângulo entre o elemento e o sistema de detecção (2Theta). Os picos identificados correspondem à difração dos comprimentos de onda dos raios X. A análise detectou, principalmente, os elementos: enxofre (S - em destaque), silício (Si), fósforo (P), alumínio (Al), ferro (Fe), magnésio (Mg), em valores médios. Outros elementos foram identificados em níveis baixos e traços.

Figura 5.6: Sinal do elemento enxofre identificado a partir da análise de fluorescência de raios-X (FRX) da espuma do separador trifásico do reator microaerado, coletado no final da fase I (em destaque)



A análise química elementar tem caráter semiquantitativa e, apenas indica a presença do elemento na amostra. Desta forma, fundamenta-se a hipótese de formação do enxofre

elementar, no espaço do gás, a partir da introdução de ar para a oxidação do sulfeto de hidrogênio no biogás do reator microaerado.

5.2 Estudo de diferentes pontos de aplicação da microaeração, na zona de digestão do reator UASB, com enfoque na minimização da concentração do sulfeto presente nas fases líquida e gasosa (biogás)

Para esse objetivo específico foi utilizado os resultados obtidos de concentrações das formas de enxofre: sulfato, sulfeto dissolvido, tiosulfato, enxofre elementar no efluente e sulfeto de hidrogênio no biogás durante as fases II e III, dos reatores R1 (anaeróbico) e R2 (microaerado) para nível de comparação. O balanço de massa do enxofre é abordado neste tópico para auxiliar no entendimento das principais formas de conversões de enxofre obtidas durante as respectivas fases.

5.2.1 Redução do sulfato e oxidação do sulfeto dissolvido e sulfeto de hidrogênio no biogás

Na Figura 5.7 estão apresentados os resultados de concentração, obtidos durante as fases II e III, dos parâmetros de sulfato e sulfeto, monitorados no esgoto bruto (E.B) e nos efluentes dos reatores anaeróbico (R1) e microaerado (R2), também, as concentrações de tiosulfato e enxofre elementar nos efluentes dos dois reatores. Para esse tipo de apresentação gráfica é correto afirmar que quanto maior o comprimento da caixa (*box*) interior maior será a dispersão, portanto, maior variabilidade dos dados. A Figura 5.8 exibe as concentrações do sulfeto de hidrogênio no biogás dos dois reatores quando se introduziu $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar à 3m e à 1m do fundo do reator, respectivamente, com TDH de 5h.

Observa-se na Figura 5.7, imagem A, que as concentrações medianas de sulfato no esgoto bruto para as fases II e III foram de $31,9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $25,2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Esperavam-se maiores valores de sulfato para o esgoto, visto que, Glória (2009) e Souza (2010) encontraram concentrações medianas de $45\text{ mgSO}_4^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$ e $50\text{ mgSO}_4^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Os menores valores obtidos nesta pesquisa podem ter sido influenciados pelo horário de coleta.

Figura 5.7: Concentrações de sulfato, sulfeto dissolvido, tiosulfato, enxofre elementar e tiosulfato, durante as fases operacionais II e III para os reatores anaeróbio e microaerado

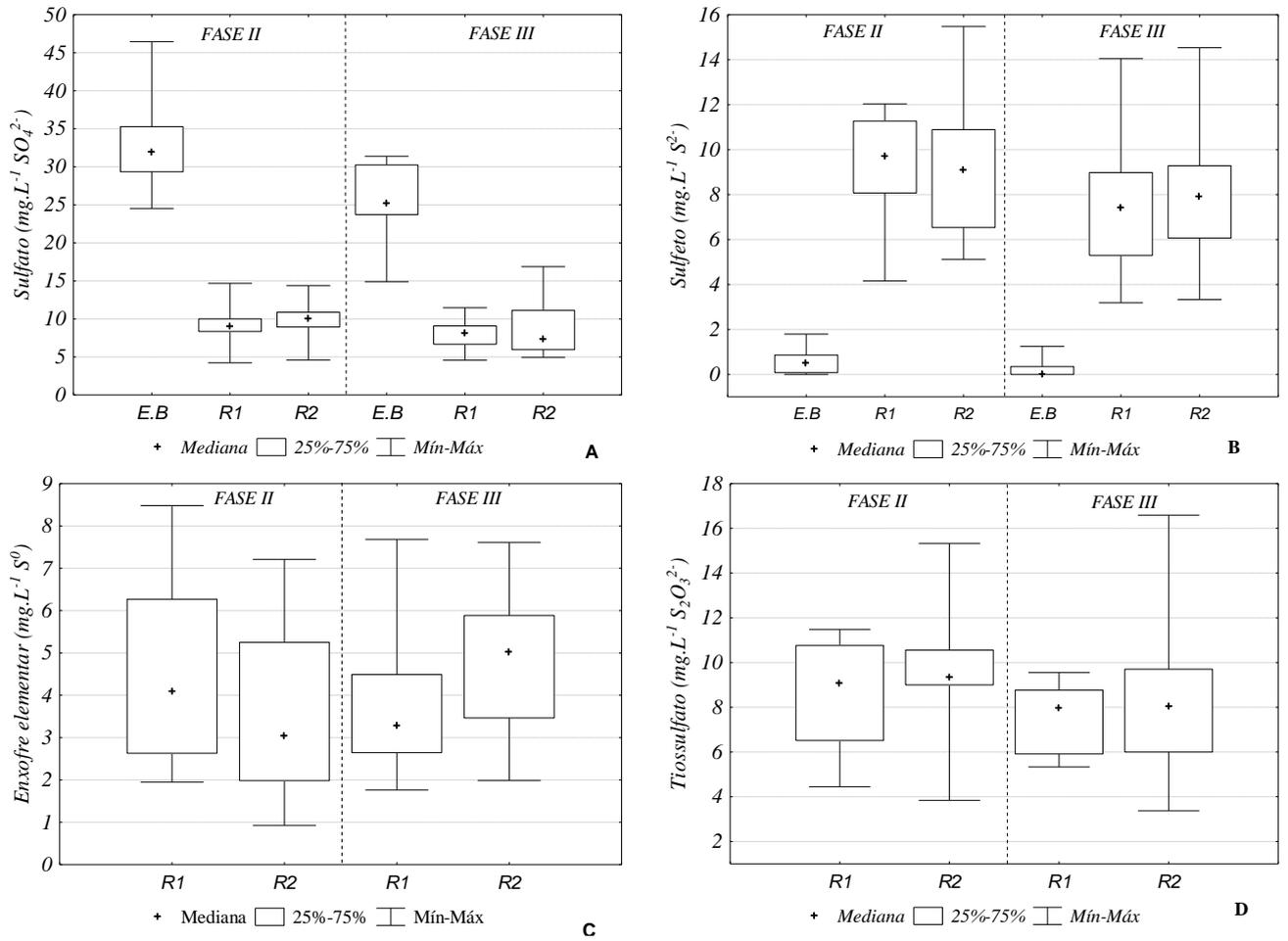
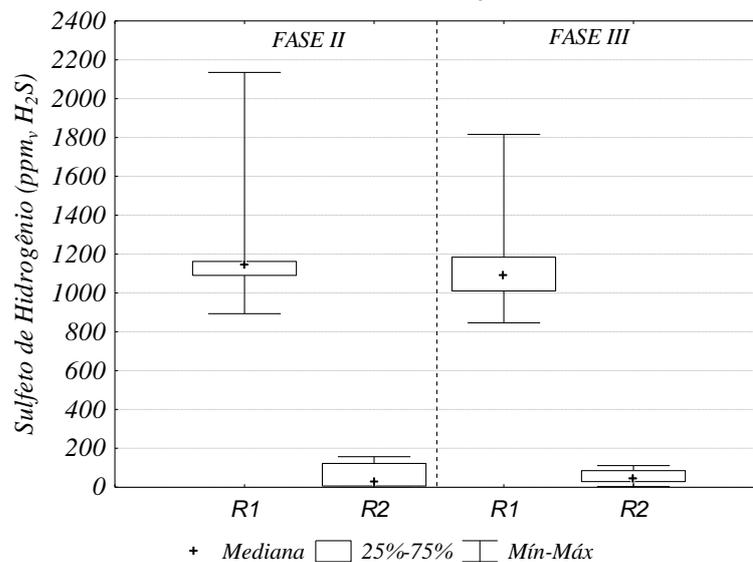


Figura 5.8: Concentração do sulfeto de hidrogênio no biogás dos reatores anaeróbio e microaerado durante as fases operacionais II e III



Ainda na imagem A da Figura 5.7, observa-se que a atividade das bactérias redutoras de sulfato mostrou-se efetiva nos dois reatores durante as duas fases operacionais. A porcentagem de remoção de sulfato nos reatores anaeróbio e microaerado foi de 71,4% e 70,9; 67,4% e 67,4% nas fases II e III, respectivamente. Se fossem consideradas amostragens composta, certamente essas eficiências subiriam para próximos de 80% (afluente com cerca de 50 mg. L⁻¹ SO₄²⁻). Neste sentido, infere-se que a introdução de ar na zona de digestão, à 1 m do fundo do reator, a princípio, não modificou as condições do meio a ponto de inibir a atividades desse grupo de microrganismos anaeróbios estritos.

A contribuição do sulfeto no esgoto bruto foi bem inferior ao que seria esperado para a região metropolitana de Belo Horizonte ao se considerar a extensão da rede coletora. Sabe-se que o sulfeto pode ser gerado tanto nas redes de esgoto quanto nos interceptores, sendo formados na camada de biofilme fixada nas paredes ou no lodo depositado na parte inferior dos tubos (WEF, 2004). Podendo, então, ser mais representativo quando a extensão da rede aumenta. No entanto, o sulfeto formado nas tubulações acaba por se desprender ao passar pelas estruturas hidráulicas do tratamento preliminar, como também, pelo sistema e dispositivos de distribuição de alimentação dos reatores UASB, por exemplo (SOUZA, 2010). Dessa forma, esses fatores estariam influenciando as menores concentrações para esse parâmetro.

Relacionando as imagens A e B da Figura 5.7 e a Figura 5.8, entende-se que no reator anaeróbio, a conversão do sulfato distribuiu-se, principalmente, na forma de sulfeto dissolvido no efluente e muito pouco como sulfeto de hidrogênio no biogás (níveis de ppm_v). As concentrações encontradas na presente pesquisa assemelham-se com as descritas na literatura (Tabela 3.4).

As concentrações de enxofre elementar e tiosulfato no efluente dos dois reatores, estão apresentadas nas imagens C e D da Figura 5.7. Nota-se que as concentrações para os dois parâmetros não tiveram maiores diferenças entre os reatores. Exceto quando se observa as concentrações de enxofre elementar do reator microaerado na fase III. O valor mediano obtido foi de 5,0 mgS⁰.L⁻¹ enquanto que o reator anaeróbio de 3,13 mgS⁰.L⁻¹.

A partir das concentrações obtidas de enxofre elementar e tiosulfato nos dois reatores associadas as concentrações de OD na unidade de decantação, levanta-se a hipótese de que o sulfeto produzido pela sulfato-redução, em proporções praticamente semelhantes nos dois reatores e durante as duas fases, teria sido oxidado à enxofre elementar e tiosulfato no

decantador e/ou nas tubulações de saída do efluente dos reatores, por meio dos processos químicos e bioquímicos de oxidação, sem a influência da microaeração, cuja eficiência parece ficar restrita à zona de digestão e/ou *headspace* do reator. Os níveis de OD, próximos a 0,1 mg.L⁻¹, no decantador já poderiam promover condições para a conversão do sulfeto à enxofre elementar (JANSSEN *et al.*, 1995).

Com a finalidade de comparar as concentrações de sulfato, sulfeto dissolvido, enxofre elementar, tiosulfato e sulfeto do hidrogênio no biogás, obtidas no reator anaeróbio e microaerado durante as duas fases operacionais, aplicou-se o teste U Mann-Whitney assumindo o nível de significância de 0,05. O teste mostrou que não houve diferença significativa entre as concentrações efluentes dos reatores UASB anaeróbio e UASB microaerado para todos os parâmetros, exceto para o parâmetro de sulfeto de hidrogênio no biogás nas fases II e III. Indicando que a microaeração demonstrou-se como um método eficiente na remoção do sulfeto de hidrogênio gasoso produzido no reator UASB sob diferentes pontos de aplicação do ar.

Portanto, a parcela de sulfeto de hidrogênio no biogás do reator microaerado foi consideravelmente removida, com concentrações consistentemente abaixo de 100 ppm_v. Contudo, ressalta-se no que tange a remoção do sulfeto dissolvido, as concentrações estiveram bem próximas às faixas de concentração no reator anaeróbio convencional (R1).

Diáz *et al.* (2010), revelaram que não obtiveram remoção do sulfeto dissolvido no efluente de digestores de lodo microaerados, nos quais as concentrações distribuíram-se entre 90-200 mg.L⁻¹. Portanto, como resultado do mau contato entre o oxigênio e o líquido promovido pela recirculação do lodo, apenas houve a remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás. Os autores sugeriram a recirculação do biogás como método de mistura quando se objetiva tanto a remoção do sulfeto dissolvido quanto no biogás, visto que as valores do sulfeto dissolvido ficaram abaixo de 40 mg.L⁻¹, proporcionada pela melhora na mistura do reator e no contato entre o gás e o líquido.

Entende-se que a taxa de transferência do oxigênio a partir da introdução do ar por meio do difusor de pedra cerâmica porosa, não foi suficiente para promover condições necessárias para as reações de oxidação biológica e/ou química do sulfeto na fase líquida. Os valores de OD e ORP observados no reator, com valores aproximados ao do reator anaeróbios, revelaram as dificuldades na transferência de oxigênio. Acredita-se, ainda, que o local de determinação

dessas variáveis não caracterizou de forma adequada as condições dos reatores para a fase líquida, visto que o decantador por ser aberto fica passível de interferências de outras variáveis externas.

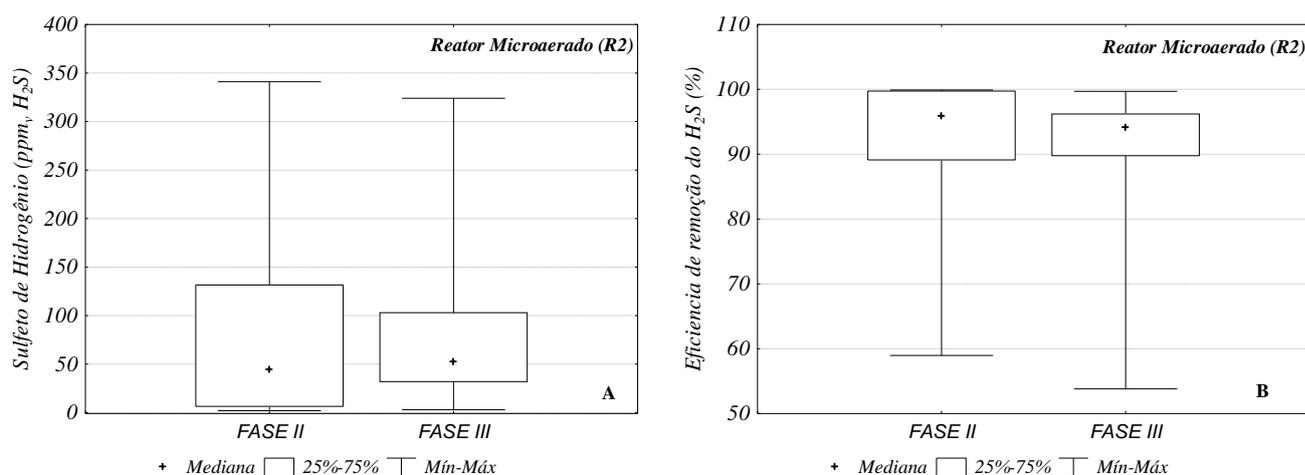
5.2.2 Oxidação do sulfeto de hidrogênio no biogás

Como apresentado no item 5.2.1, observou-se que as concentrações de sulfeto dissolvido não foram removidas a partir da aplicação da microaeração no reator UASB. Desta forma, apenas destacamos, na Figura 5.9, a eficiência de remoção do sulfeto de hidrogênio no biogás durante o período experimental (fases II e III-vazão de ar $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, TDH = 5h).

A Figura 5.9 apresenta as concentrações de sulfeto de hidrogênio e as eficiências de remoção durante as fases II e III, imagens A e B, respectivamente. As concentrações medianas de H_2S no biogás foram de $44,0\text{ ppm}_v$ para a fase II e $52,0\text{ ppm}_v$ para a fase III. Muito embora, observa-se maior variação na concentração do sulfeto de hidrogênio na fase II (desvio padrão de $95,5\text{ ppm}_v$) não houve diferença significativas em relação às concentrações da fase III, de acordo com teste U de *Mann-Whitney*. Assim, conclui-se que a mudança no ponto de aplicação não interferiu a oxidação do sulfeto de hidrogênio do biogás.

A mediana das eficiências de remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás para a fase II foi de $95,8\%$ e para a fase III de 94% (imagem B). O cálculo de eficiência considerou as diferenças de carga de sulfeto de hidrogênio dos reatores anaeróbio e microaerado. Os percentuais encontrados corroboram com o que foi obtido por Sousa *et al.* (2016) (93%) ao utilizarem a microaeração para remoção do sulfeto produzido pelo tratamento anaeróbio de esgoto doméstico sintético, com relação DQO/Sulfato de $6,7$ ($143\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SO_4^{2-}).

Figura 5.9: Concentrações e eficiências de remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás do reator UASB microaerado, nas fases II e III



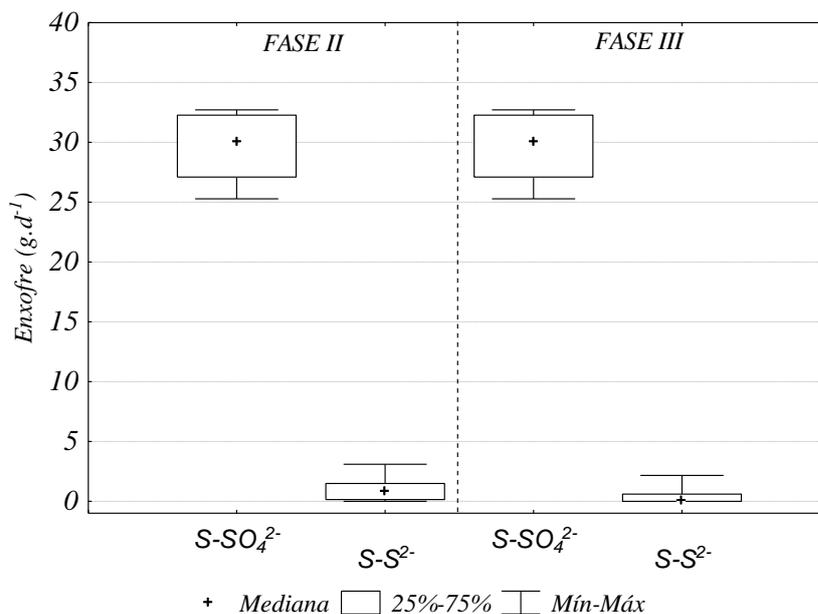
A mudança no ponto de aplicação do ar não influenciou, portanto, na remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás. Entende-se que as condições de oxigênio na interface gás líquido, no compartimento do gás, não foram comprometidas para oxidação do sulfeto, visto que as eficiências de remoção se mostraram semelhantes, quando o ar foi introduzido mais próximo do *headspace* (fase II). Isso corrobora que as remoções ocorrem, preferencialmente, no *headspace* do reator.

Acredita-se ainda, que a taxa de transferência do oxigênio tenha sido comprometida devido a maior pressão da coluna de esgoto sobre o difusor, na fase III. Nessa especulação, o efeito da agitação e contato teria sido minimizado, aumentando a resistência à transferência de massa (entre bolha de ar e líquido). E dessa forma, favorecendo a passagem direta e quase total do oxigênio para a unidade do biogás.

5.2.3 Balanço de massa de enxofre

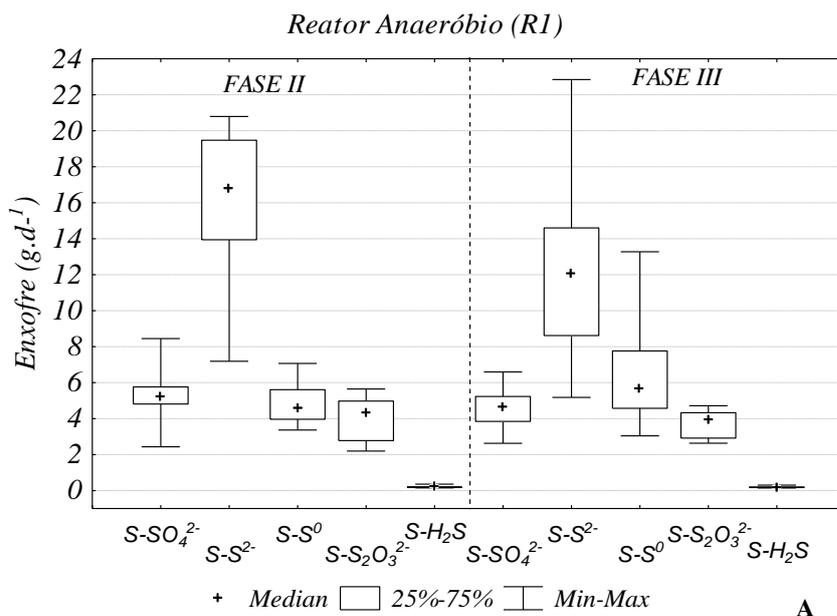
Realizou-se o balanço de massa de enxofre com a finalidade de entender os principais fluxos de conversão do enxofre distribuídos nos dois reatores. As Figura 5.10 e Figura 5.11 apresentam o balanço em termos de carga de enxofre (g.d^{-1}) afluyente e efluyente para os reatores em condição anaeróbia e microaerada, respectivamente. Os valores correspondem a carga de enxofre na forma de sulfato (S-SO_4^{2-}), sulfeto (S-S^{2-}) afluentes e efluentes; enxofre elementar (S-S^0) e tiosulfato ($\text{S-S}_2\text{O}_3^{2-}$) efluentes e sulfeto de hidrogênio no biogás ($\text{S-H}_2\text{S}$). Na Figura 5.12 apresenta-se o balanço em termos de porcentagem e, nessa imagem, foi incorporada nas parcelas o enxofre elementar (S^0) presente no lodo dos dois reatores.

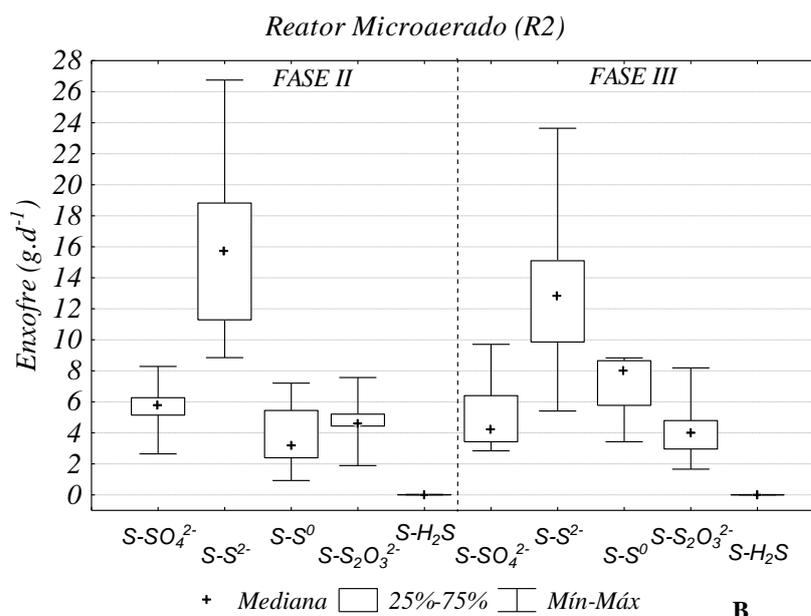
Figura 5.10: Carga de enxofre afluyente em termos de sulfato (SO_4^{2-}) e sulfeto (S^{2-}) ao reatores anaeróbico (R1) e microaerado (R2)



As cargas de enxofre na forma de sulfato foram obtidas a partir de três amostras composta do esgoto bruto afluyente a ETE – Arrudas. As cargas mínima e máxima observadas foram de 25,3 g.d⁻¹ de S-SO₄²⁻ e 32,7 g.d⁻¹ de S-SO₄²⁻. A carga mediana correspondeu a 29,6 g.d⁻¹ de S-SO₄²⁻, a qual foi utilizada no balanço de enxofre. As medianas de enxofre na forma de sulfeto foi de 0,8 e 0,08 g.d⁻¹ para as fases II e III, respectivamente.

Figura 5.11: Carga de enxofre efluente dos reatores anaeróbico -R1 (imagem A) e microaerado -R2 (imagem B) durante as fases II e III, respectivamente.





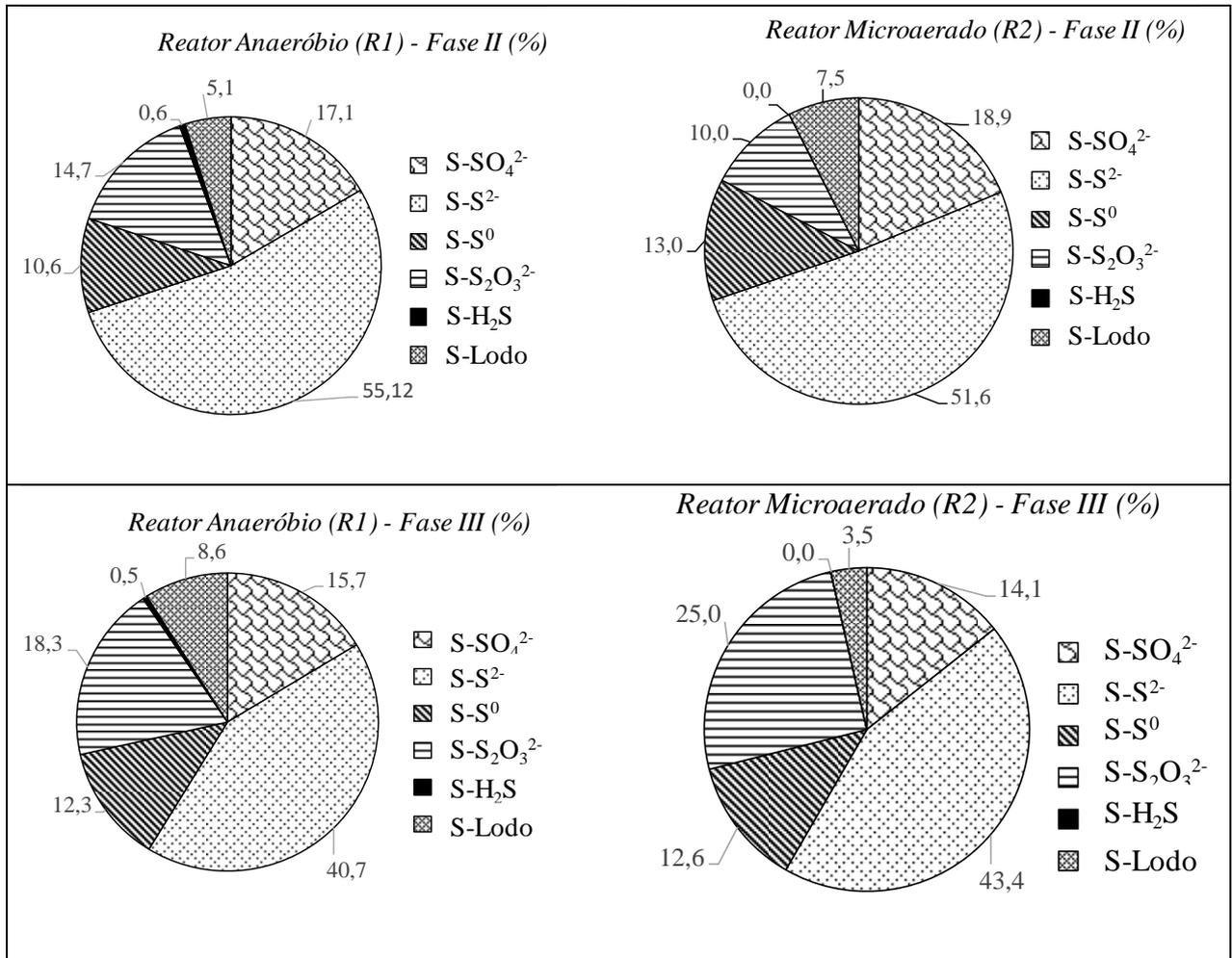
O enxofre associado ao sulfeto dissolvido, em todas as fases, foi a principal forma liberada em ambos os reatores. Souza (2009), afirmou que, de fato, o S-S²⁻ representa o grande fator a responder pela carga de enxofre efluente do reator UASB. A carga de sulfeto no efluente encontrada pelo autor em reator UASB tratando esgoto doméstico com TDH de 5 h, foi superior a 16 g.d⁻¹. Analisando o comportamento dos reatores desta pesquisa, que também obedeceram a mesma condição operacional, apresentaram cargas aproximadas ao valor reportado, principalmente durante a fase II (16,7 g.d⁻¹ para o reator R1 e 15,7 g.d⁻¹ para o reator R2). O sulfeto no efluente pode ser liberado para a atmosfera quando submetido a descargas turbulentas. As emissões odorantes (H₂S) caracterizam-se como um dos principais problemas de estações de tratamento de esgoto. Ademais, acabam por dificultar uma ainda maior aplicação de tecnologia anaeróbias.

Analisando a Figura 5.12, observa-se que, durante a fase II, o enxofre na forma de sulfato representou 17% no R1 e 19% no R2. O enxofre liberado na forma de sulfeto do hidrogênio no biogás é uma parcela relativamente pequena, caracterizando apenas 0,6% na condição anaeróbia, para as fases II e III. Esse percentual pode chegar até 1,2%, o que foi observado na fase I da presente pesquisa (dado não apresentado na Figura 5.12). Para a condição microaerada, essa parcela de enxofre foi praticamente eliminada para as fases II e III (0,02%). Sousa *et al.* (2016), avaliaram o efeito da microaeração em reator anaeróbio contínuo de bancada, tratando esgoto doméstico sintético com TDH de 11 h, revelaram que no reator microaerado da carga afluyente de enxofre (0,275 g.d⁻¹), 60,5% foram liberados do sistema nas

formas de sulfato, sulfeto dissolvido e H₂S no biogás, 39,5% do enxofre e faltante no balanço foi, provavelmente, assimilado pela biomassa, convertido a tiosulfato e enxofre elementar. As concentrações de sulfeto de hidrogênio que saíram do sistema foram de apenas 0,02%_{v/v}, bem menor que a concentração do H₂S do reator anaeróbio, ressaltando a efetividade da microaeração na remoção do H₂S do biogás.

Neste contexto, salienta-se que, apesar de não ter sido verificado remoção do sulfeto dissolvido nesta pesquisa, reforça-se a necessidade de otimização da técnica de microaeração, uma vez que a remoção do sulfeto dissolvido e do sulfeto de hidrogênio do biogás poderiam ser controlados no reator sem a adição de outras unidades no sistema de tratamento.

Figura 5.12: Balanço de enxofre efluente dos reatores anaeróbio e microaerado durante as três fases operacionais



E ainda, destaca-se no balanço de enxofre as parcelas de enxofre elementar e tiosulfato no efluente de ambos os reatores. Esses parâmetros representaram, na fase II, 14,7% e 10,6 %

para o reator anaeróbio e para o reator microaerado 10% e 13%, respectivamente. Durante a fase III, o enxofre elementar efluente dos reatores anaeróbio e microaerado correspondeu 18,3% e 25%, do enxofre afluente, nesta ordem. As formações desses compostos estão associadas a presença de oxigênio no meio. Sob condições limitantes de oxigênio, com concentrações de oxigênio dissolvido abaixo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, o principal produto final da oxidação biológica do sulfeto é o enxofre elementar (JANSSEN *et al.*, 1999; JANSSEN *et al.*, 1995). Alguns autores apontam que a formação espontânea do tiosulfato acontece em reator com altas cargas de sulfeto, na presença de oxigênio em meio alcalino por meio da oxidação química (JANSSEN *et al.*, 1995; POKORNA; ZABRANSKA, 2015; CAMILOTI *et al.*, 2016).

Assim, acredita-se que a unidade de decantação dos reatores, em que os níveis de oxigênio estiveram na faixa de $0,13\text{-}0,24 \text{ mg.L}^{-1}$, tenham proporcionado as condições para formação de biofilme e crescimento das BOS nas paredes do retentor de espuma e calha de efluente (Figura 5.13). Desta forma, salienta-se a necessidade de maiores investigações sobre a hipótese levantada, no que se refere à influência dessa unidade em relação as conversões do enxofre no efluente do reator UASB.

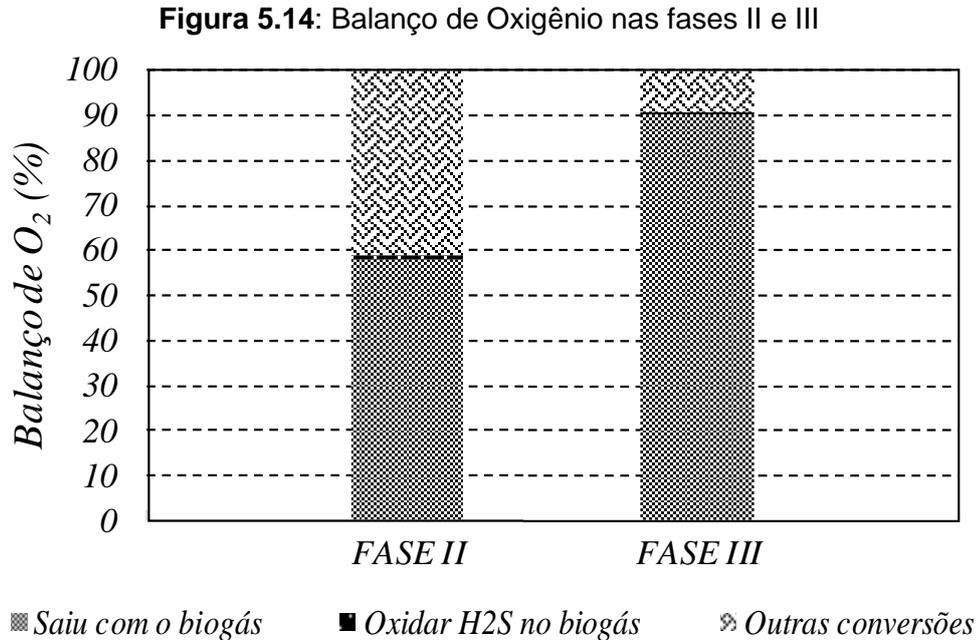
Figura 5.13: Formação de biofilmes nas paredes do retentor e calha do efluente, na unidade de decantação do UASB



5.2.1 Balanço de massa de Oxigênio no reator microaerado

O balanço de oxigênio foi realizado considerando que o H_2S do biogás foi oxidado apenas a enxofre elementar, obedecendo as relações entre sulfeto e oxigênio da equação estequiométrica 1.6 e as vazões de biogás registradas ao longo da pesquisa

Analisando o percentual de oxigênio apresentado na Figura 5.14, observa-se que a parcela de oxigênio consumida para oxidação do sulfeto no biogás correspondeu a apenas 1% e 0,6% do total de O_2 introduzido durante as fases II e III, respectivamente. O oxigênio que saiu junto com o biogás teve maior representatividade no balanço, 58% na fase II e 90% na fase III. A parcela complementar ao 100% é referente ao oxigênio utilizado por outras rotas de consumo.



Díaz *et al.* (2010b) obtiveram resultados que seguiram a mesma tendência do presente trabalho. Não obtiveram remoção de sulfeto dissolvido no lodo e a maior parte do oxigênio fornecido ao digestor anaeróbio, cerca de 60 – 70 %, foi consumido por processos não identificados. As condições de misturas foram relacionadas como principal fator limitante do processo de transferência de oxigênio.

Oliveira (2013) revelou que do total de oxigênio aplicado no sistema, 69% foi consumido para a oxidação do sulfeto, 14% foi consumido por outras rotas de conversão e 17% foi, possivelmente perdida no processo, pois saiu junto com o biogás.

A grande parcela de oxigênio perdida com o biogás pode estar relacionada com as dificuldades de transferência de oxigênio para a fase líquida. Segundo Corrêa (2009), a quantidade de oxigênio dissolvido aumenta quanto menor o tamanho da bolha e, também, quando a bolha contém apenas oxigênio. Certamente, foram alguns dos fatores que comprometeram a taxa de transferência do oxigênio para a fase líquida durante a fase III.

5.3 *Microaeração e remoção de matéria orgânica, produção de metano e análises microbiológicas*

Com a finalidade de acompanhar o desempenho do reator UASB microaerado em termos de remoção de matéria orgânica e a atividade das arqueias produtoras de metano, monitorou-se as concentrações de DQO; sólidos suspensos em suas frações: totais, voláteis; os sólidos sedimentáveis; produção de metano, balanço de DQO e o teste da AME (atividade metanogênica específica no final da terceira fase). A diversidade bacteriana, também, foi analisada para cada fase. Nos próximos tópicos são apresentados e discutidos os resultados encontrados no presente trabalho.

5.3.1 Frações de Sólidos

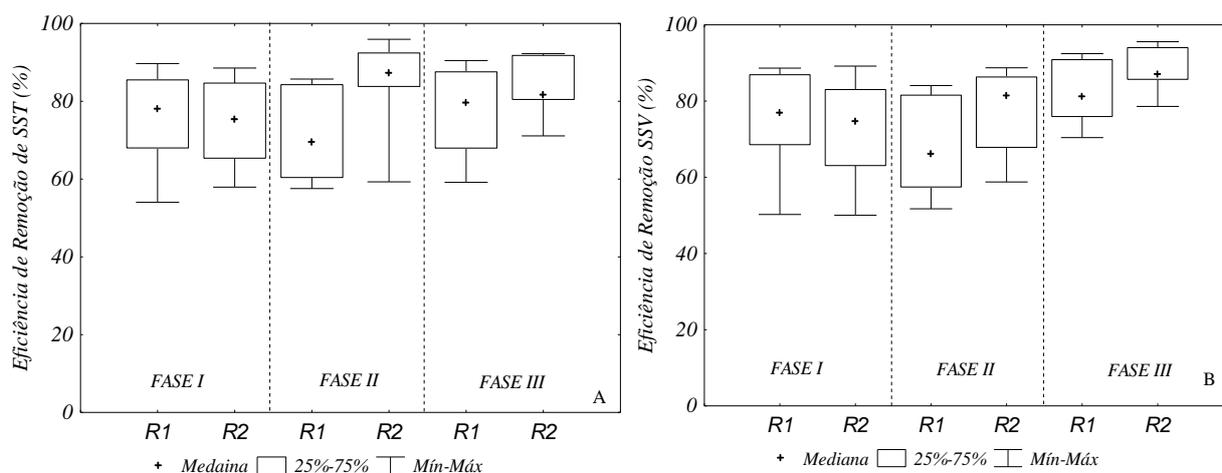
Para investigar em campo o efeito provocado pela intensidade da microaeração no arraste de lodo da zona de digestão, inicialmente monitorou-se a concentração de sólidos sedimentáveis nos efluentes dos dois reatores. Os valores estão apresentados na Tabela 5.3. A proximidade entre as concentrações, nas fases I, II e III, dos dois reatores, indica que a turbulência adicional provocada pela introdução do ar, não influenciou o arraste de sólidos para o efluente do reator microaerado.

Tabela 5.3: Concentrações de sólidos sedimentáveis no efluente dos reatores anaeróbico e microaerado

Fases Operacionais	R. Anaeróbico (mL.L ⁻¹)				R. Microaerado (mL.L ⁻¹)			
	Mediana	Média	Desvio padrão	Nº de dados	Mediana	Média	Desvio padrão	Nº de dados
Fase I	0,50	0,46	0,08	6	0,50	0,68	0,35	10
Fase II	1,00	1,07	0,51	7	0,91	0,55	1,06	6
Fase II	0,60	0,67	0,19	7	0,50	0,54	0,36	5

A Figura 5.15 exibe o percentual de remoção das frações de sólidos suspensos nos dois reatores durante o período operacional (fases I, II e II). Os valores de eficiência de remoção dos SST e SSV se distribuíram na faixa de 50 – 90%, para as três fases operacionais em ambos os reatores.

Figura 5.15: Eficiência de remoção de SST (A) e SSV (B) dos reatores anaeróbio e microaerado durante as fases I, II e III



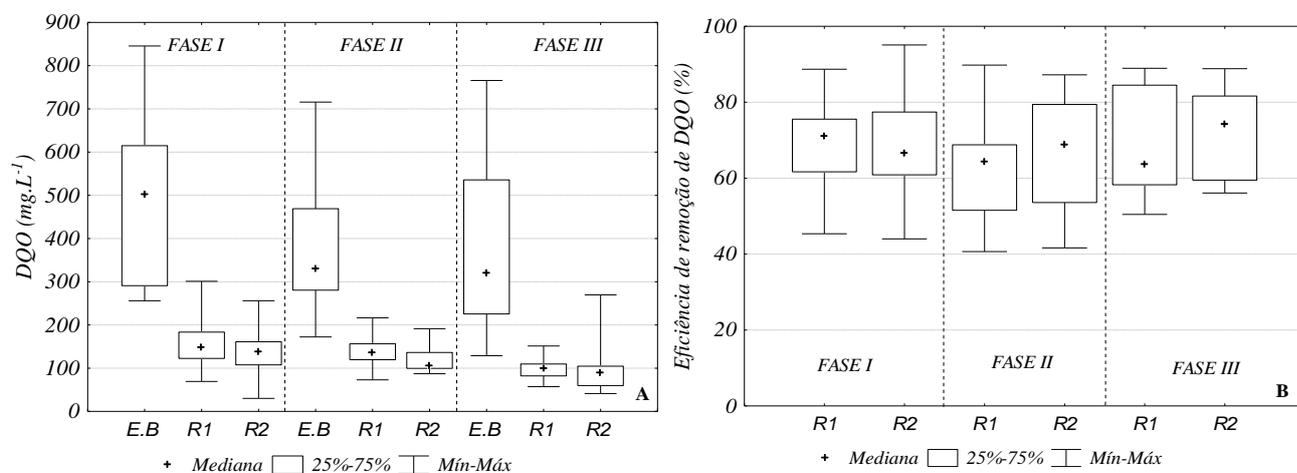
A eficiência de remoção dos SST, em ambos os reatores, se assemelha com o reportado pela literatura (Tabela 3.3). No que se refere à eficiência dos sólidos suspensos voláteis, as porcentagens obtidas para o reator anaeróbio e microaerado foram de 76,9% e 74,6%; 66,1% e 81,4%; 81,2% e 86,4% para as fases I, II e III, respectivamente. Valores bem próximos dos reportados por Lima (2015), que estudou o controle e remoção do sulfeto em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário a partir da adição limitada de oxigênio.

Segundo Chernicharo *et al.* (2015), os sólidos em suspensão podem constituir 50-65% da DQO total. Dessa forma, a conversão da DQO total é largamente limitada pela hidrólise das partículas. Diáz *et al.* (2011) fez referência ao melhoramento no processo de hidrólise em digestores microaerados, face a maior diversidade de microrganismos no processo. Esses aspectos, a princípio, justificariam os valores pouco maiores de eficiências de SST no reator microaerado da presente pesquisa.

5.3.2 Demanda Química de Oxigênio

A Figura 5.16 apresenta as concentrações de DQO afluente e efluente dos dois reatores durante a três fases operacionais e as respectivas eficiências de remoção. Os valores obtidos de concentração efluente corroboraram com a literatura, conforme é apresentado na Tabela 3.3.

Figura 5.16: Concentrações de DQO no afluente e fluente (A) e as respectivas eficiências de remoção (B) dos reatores anaeróbico e microaerado durante as fases I, II e III, respectivamente.



Os valores de eficiência, em sua maioria (percentis 25 e 75%), se distribuíram na faixa de 50 – 70% para dois reatores durante as três fases operacionais, corroborando com o que é apresentado pelos autores Von Sperling (2014) (55-70%) e Almeida *et al.* (2013) (50-70%). As eficiências medianas foram de 70,95% e 66,48%, 64,33% e 68,82%, 63,72% e 74,14% para os reatores R1 e R2 nas fases I, II e III, respectivamente.

Comparando os percentuais de remoção obtidos, durante todo o período operacional, para o reator anaeróbico e para o reator microaerado, os valores indicam que a introdução de ar não afetou negativamente o desempenho de remoção da matéria orgânica em termos de DQO, visto que os valores de eficiência foram muito próximos. Jenicek *et al.*, 2014, revelaram melhora na biodegradabilidade associada à microaeração, causada pelo completo processo de redução e oxidação e, também, pelo aumento da diversidade das espécies na população microbiana.

Ramos e Polanco (2013) apontaram que menores taxas de crescimento de biomassa facultativa foram observadas sob condições anaeróbicas e que, de fato, é possível identificar o aumento nos grupos bacterianos na presença de oxigênio. Esse fato, auxilia o digestor a superar a carga de choque sem qualquer deterioração na sua produtividade.

Para o nível de comparação entre as concentrações de DQO de ambos os reatores, aplicou-se o teste estatístico U de Mann-Whitney, com nível de significância de 5%. As concentrações dos reatores não apresentaram diferenças significativas. Desta forma, infere-se que para as condições de operação desta pesquisa, o oxigênio dissolvido que não foi utilizado no processo

de oxidação do sulfeto, não afetou negativamente o desempenho do reator UASB em termos de remoção de matéria orgânica. E também, não foi consumido pelas bactérias facultativas para oxidação da matéria orgânica.

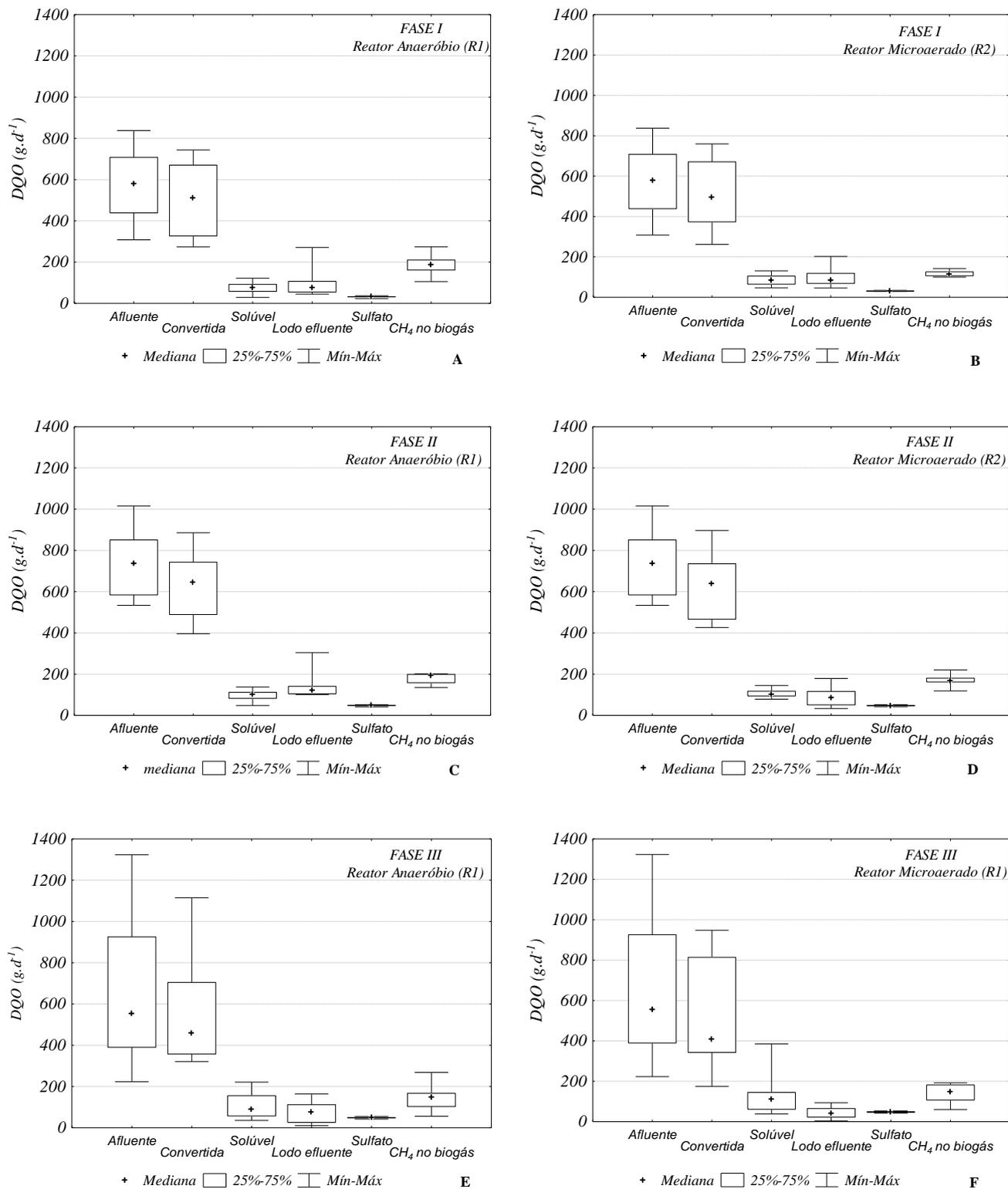
5.3.2.1 Balanço de DQO

Realizou-se o balanço de massa de DQO com a finalidade de entender os principais fluxos de conversão da matéria orgânica nos dois reatores. A Figura 5.17 apresenta a carga de DQO diária (g.d^{-1}) nas fases I, II e III para os dois reatores.

O balanço de massas se refere às parcelas de DQO: afluyente aos reatores, convertida, solúvel no efluente, perdida como lodo no efluente, a utilizada para a redução do sulfato e a convertida em metano no biogás. Saliencia-se que não foram analisadas as parcelas de DQO utilizada para a formação do metano dissolvido e para o crescimento celular do lodo retido no reator, durante o experimento. No entanto, para inserir essas parcelas no balanço, utilizou-se a concentração mediana do metano dissolvido dos mesmos reatores obtida por outros estudos desenvolvidos paralelamente no âmbito do programa e a carga de DQO utilizada para crescimento celular reportada por Souza (2010).

Na Figura 5.17, verifica-se a princípio a variabilidade das cargas afluentes durante as três fases operacionais. Essa variabilidade é influenciada pela variação das vazões e concentrações de entradas nas unidades. Nota-se que a principal parcela no consumo de DQO é destinada a formação do metano no biogás, isto é percebido em todas as fases operacionais. A DQO necessária para a redução do sulfato caracteriza-se como a de menor requerimento, pode-se justificar tal fato devido às baixas cargas de sulfato afluyente aos reatores que são típicas de esgoto doméstico.

Figura 5.17: Balanço de massas de DQO nos reatores anaeróbio e microaerado durante as fases I (A e B), II (C e D) e III (E e F), respectivamente



O principal objetivo do balanço de massa de DQO foi destacar as quantidades utilizadas na conversão a metano no biogás em ambos os reatores. As porcentagens de contribuição de cada parcela no balanço de massas de DQO estão apresentadas na Tabela 5.4. Para entendimento, a DQO convertida consiste na quantidade DQO afluyente que foi utilizada pelos grupos de microrganismos no processo de digestão anaeróbia. Algumas das vias de consumo e conversão podem acontecer por meio das reações de redução do sulfato, da formação do metano dissolvido e do metano no biogás, do lodo perdido no efluente e do crescimento celular no lodo retido no reator. As parcelas relativas à DQO solúvel e à DQO do lodo perdido com o efluente constituem a DQO efluente dos reatores e que não são removidas no sistema.

Tabela 5.4: Balanço de massas de DQO para as fases I, II e III

Parcelas de DQO	FASE I (%)			FASE II (%)			FASE III (%)		
	R1	R2	Compl.	R1	R2	Compl.	R1	R2	Compl.
Convertida	88,0	85,4		87,0	86,6		82,3	75,0	
Solúvel Efluente	12,0	14,6		13,0	13,4		17,7	20,2	
Lodo Efluente	14,5	17,0		19,0	13,5		10,7	8,0	
^a Lodo Retido	12,9	13,4		11,8	11,4		15,9	13,5	
Sulfato Redução	6,3	6,2	R1-8,0	7,5	7,4	R1:4,9	10,7	11,4	R1:-3,1
CH ₄ Biogás	36,3	22,9	R2-18,0	29,9	26,5	R2:13,9	32,4	35,0	R2:-1,6
^b CH ₄ dissolvido	22,0	22,8		26,9	27,3		33,4	33,7	

^aValores estimados de acordo com Souza (2010) para reator com TDH 7h e 5h (Lodo retido = 66,1 e 72,8 g.d⁻¹, respectivamente). ^bconcentrações medianas obtidas por trabalhos desenvolvidos no grupo de pesquisa (24,0 e 21,0 mg.L⁻¹)

Para complemento do balanço, são indicadas as porcentagens da parcela complementar faltante aos 100%. Na primeira célula da coluna compl., refere-se ao complemento global tendo como referência a parcela de DQO afluyente aos reatores (100%). Neste cálculo, é considerada a porcentagem de DQO que foi convertida e a porcentagem da DQO solúvel. Na segunda célula da coluna compl., os percentuais faltantes remetem à porcentagem da DQO convertida (100%).

De acordo com a Tabela 5.4, verifica-se que durante a fase I as parcelas de DQO solúvel no efluente e a convertida em metano no biogás se mostraram com maiores diferenças entre os dois reatores. De toda DQO convertida, 36% foi transformada em metano no biogás do reator anaeróbio, enquanto que essa parcela representou 23% no reator microaerado. Esses valores sugerem uma perda na produção de metano no reator microaerado. Contudo, em razão da proximidade do ponto de aplicação do ar com a unidade de decantação, para essa fase,

acredita-se que o ar/O₂ não impactaria na atividade das bactérias para conversão da DQO em metano. Outras variáveis técnicas e operacionais podem ser levantadas, como por exemplo, o início da alimentação do reator microaerado ocorreu após 3 meses do início da operação do reator anaeróbio. Desta forma, entende-se que a processo de digestão do reator anaeróbio esteve mais estável, para essa fase, justificando a maior conversão de DQO em metano.

No que se refere às parcelas complementares do balanço, verificou-se que 8,0% e 18,0% acabaram não sendo incorporadas no balanço dos reatores anaeróbio e microaerado, respectivamente. Esses percentuais podem ter sido influenciados pelas parcelas estimadas que não representaram por completo as quantidades presentes nos reatores. Ou por outra perspectiva, parâmetros adicionais poderiam ser considerados nos cálculos do balanço de massa de DQO, visto a eventual conversão por outras vias de degradação.

Para a segunda fase, as porcentagens entre os reatores se mostraram similares. A parcela de metano no biogás foi, também, maior para o reator anaeróbio, porém os valores foram relativamente próximos (30% e 26% para os reatores anaeróbio (R1) e microaerado (R2), respectivamente). Já para a terceira fase, observa-se que 32% e 35 % de DQO foi convertida em metano nos reatores anaeróbio e microaerado, respectivamente. Portanto houve uma tendência de ganho de produção de metano relativa para o reator microaerado com a evolução das fases.

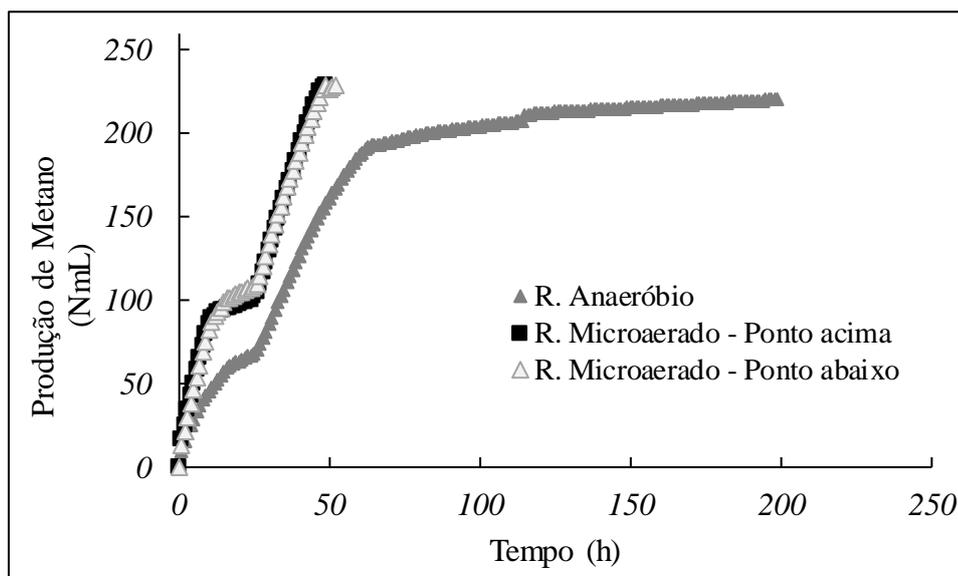
Krayzelova *et al.* (2014), apresentaram que de toda a DQO afluente aos reatores UASB, tratando efluente de cervejaria, 80% foi encontrada no biogás do reator microaerado e 79% no reator anaeróbio, a DQO do efluente no reator microaerado e anaeróbio representou 9% e 10%, respectivamente. A DQO necessária para o crescimento da biomassa contabilizou 1% para os dois reatores. A DQO em forma de sulfeto foi de aproximadamente 1% em ambos os reatores. O ar dosado no reator microaerado contabilizou 1% da remoção da DQO. O complemento para o fechamento do balanço de massa de DQO foi de 7% e 8% para o reator microaerado e anaeróbio, respectivamente. Observa-se que a parcela de DQO utilizada para conversão de metano foi praticamente igual entre as condições anaeróbia e microaerada. A introdução limitada de ar no reator anaeróbio mostra maior influência no que diz respeito à diluição do metano no biogás. As quantidades de nitrogênio adicionadas no sistema aumentam o volume do biogás e promovem a diluição do metano.

5.3.3 Teste de atividade metanogênica específica

No final da terceira fase, foi realizado o teste de atividade metanogênica específica com a finalidade de avaliar a exposição do lodo ao oxigênio fornecido pela introdução de ar no reator UASB microaerado. A Figura 5.18 exibe a produção de metano ao longo das horas de desenvolvimento do teste para a biomassa do reator microaerado e do reator anaeróbio. No reator microaerado foram realizados os testes para lodo de dois pontos diferentes no reator, um localizado acima do ponto de aplicação de ar e o outro abaixo do referido ponto de introdução do ar atmosférico. Para cada amostra foram realizadas em triplicatas.

O lodo de ambos os reatores foi, inicialmente, incubado sem substrato extra (estabilização) durante 24 h com o objetivo de remover a interferência da produção residual de metano devido ao decaimento endógeno no teste AME. Analisando o período de estabilização, a produção de metano a partir de decaimento endógeno no lodo de reator microaerado, posicionado acima do ponto de aplicação de ar, e, portanto, teoricamente em maior contato com o ar atmosférico introduzido, apresentou produção de metano de $180 \text{ NmLCH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$, maior em comparação com a produção do lodo posicionado abaixo do ponto de aplicação e, também, do lodo do reator em condições anaeróbias, que foram de $138,7 \text{ NmLCH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$ e $86,1 \text{ NmLCH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente.

Figura 5.18: Teste de atividade metanogênica específica - produção de metano ao longo do tempo para o lodo coletado nos reatores anaeróbio e microaerado



Analisando de forma geral a produção de metano durante o teste de atividade (após 24h de estabilização, seguida adição de substrato aceto de sódio), observa-se que a taxa de produção de metano no reator microaerado, em ambos os pontos amostrados, foi maior em comparação com o reator em condição anaeróbia. O ponto amostrado acima do ponto de aplicação de ar, no reator microaerado, apresentou uma taxa de produção de metano de $136,7 \text{ NmLCH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$ superior ao ponto abaixo, com produção de $122,0 \text{ NmLCH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$. O reator anaeróbio, por sua vez, atingiu uma taxa de produção de metano de $80,4 \text{ NmLCH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$. Esses valores de produção demonstram o mesmo comportamento obtido durante o teste de incubação do lodo. Contudo, com menores valores de produção de metano.

Diáz *et al.* (2011), analisando o efeito da aplicação limitada de oxigênio sobre a degradação anaeróbia da celulose, obtiveram produção máxima de metano no reator anaeróbio $316 \pm 11 \text{ mLCH}_4 \cdot \text{gSV}^{-1}$ em 19 dias, essa produção foi atingida no reator microaerado com aproximadamente 14 dias de duração do teste. Os autores indicaram que houve melhor desempenho na etapa inicial de hidrólise durante a degradação da celulose com a adição de oxigênio.

Os valores da AME em termos de metano convertido a DQO, conforme taxa máxima de produção atingida durante os testes, em condições normais de temperatura e pressão, foram de $0,19 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,18 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ para o lodo localizado cima e abaixo do ponto de aplicação do ar no reator UASB microaerado, respectivamente. No reator UASB anaeróbio, o valor da AME foi $0,12 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

Krayzelova *et al.* (2014), avaliando o desempenho de um reator UASB microaerado tratando efluente sintético de cervejaria, e, Lima *et al.* (2015), analisando o reator UASB microaerado tratando esgoto doméstico, mencionaram que o valor da atividade metanogênica específica do lodo do reator não apresentou diferenças significativas com o lodo do reator anaeróbio. Os valores obtidos por Lima *et al.* (2015), foram de $0,087 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ para reator microaerado e de $0,088 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ para o reator anaeróbio. Os autores destacam a tolerância ao oxigênio pela biomassa produtora de metano.

Outros autores encontraram valores menores para atividade de biomassa exposta a microaeração. Oliveira (2013), mencionou valores de $0,31 \text{ g DQO} \cdot \text{g SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ para o lodo em condição anaeróbia e de $0,13 \text{ g DQO} \cdot \text{g SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ para o lodo em condição de microaeração. Contudo, a produção global de metano no sistema não foi prejudicada. Jenicek *et al.* (2010),

relataram que a produção total de metano e, também, a produção de biogás foram menores para a biomassa do digestor microaerado de 16 e 9% respectivamente. Resultado associado ao mecanismo diferente de degradação do substrato, visto que foi comprovada a degradação completa do acetato.

Os microrganismos metanogênicos são um grupo chave na digestão anaeróbia, porque quando a atividade metanogênica é inibida a etapa de digestão é bloqueada, provocando a degradação incompleta da matéria orgânica. A otimização da metanogênese ainda é um desafio e isso se deve principalmente às baixas taxas de crescimento dos metanogênicos e sua alta suscetibilidade às mudanças nas condições ambientais e à sensibilidade aos compostos tóxicos (PAULO *et al.*, 2015).

5.3.4 Diversidade Bacteriana

A fim de verificar a diversidade da comunidade bacteriana desenvolvida nos reatores anaeróbio e microaerado, nas diferentes fases operacionais, foi realizado as análises de PCR – DGGE. A Figura 5.19 apresenta os perfis de DGGE da comunidade bacteriana das amostras de lodo (L), da espuma do separador trifásico (S) e da espuma da unidade de decantação (D), dos dois reatores (anaeróbio - R1 e microaerado - R2) obtidas nas fases I, II e III. As bandas identificadas a partir do gel de DGGE são apresentadas na Tabela 5.5.

Figura 5.19: Perfil do gel de DGGE contendo fragmentos de DNAr 16S amplificados com primers para bactérias geral (1055F/1392R-GC)

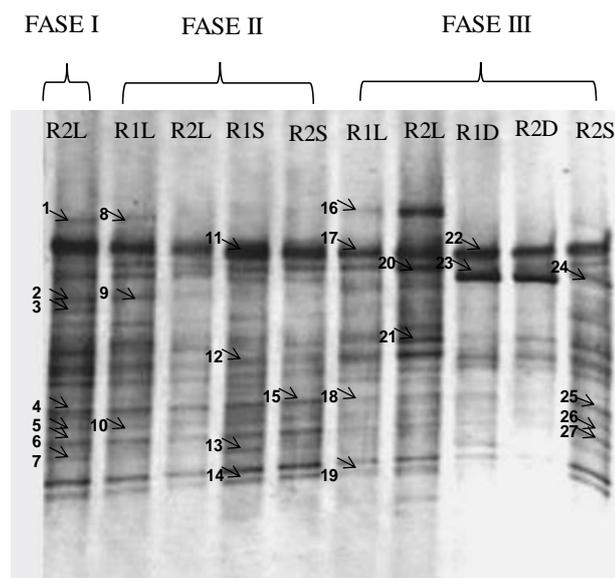


Tabela 5.5: Identificação das bandas de DGGE a partir do RDP Classifier e Blastn

Banda	RDP Classifier	Blastn	Similaridade ¹ (%)	Nº de Acesso
1	<i>Syntrophaceae</i>	<i>Syntrophus sp</i>	94	NR_102776.1
2	<i>Neisseriaceae</i>	<i>Neisseria sp</i>	95	KX096300.1
3	<i>Desulfuromonadales</i>	<i>Desulfuromusa sp</i>	89	NR_029276.1
4	<i>Rhizobiales</i>	<i>Mesorhizobium sp. não cultivável</i>	92	LM655336.1
5	<i>Xanthomonadales</i>	<i>Lysobacter sp</i>	89	NR_116465.1
6	<i>Nocardiaceae</i>	<i>Rhodococcus sp</i>	91	KT262967.1
7	<i>Synergistia</i>	<i>Synergistaceae não cultivável</i>	83	HM929779.1
8	<i>Syntrophaceae</i>	<i>Syntrophus sp</i>	93	NR_117565.1
9	<i>Neisseriaceae</i>	<i>Neisseria sp</i>	92	NR_041989.1
10	<i>Rhizobiales</i>	<i>Aurantimonas sp não cultivável</i>	89	JN375381.1
11	<i>Anaerolineaceae</i>	<i>Anaerolinea sp</i>	95	NR_036818.1
12	<i>Rhizobiales</i>	<i>Methylocystis sp</i>	91	NR_025544.1
13	<i>Actinomycetales</i>	<i>Actinomycetales não cultivável</i>	88	HQ212859.1
14	<i>Smaragdicoccus sp</i>	<i>Smaragdicoccus sp</i>	92	NR_146040.1
15	<i>Rhizobiaceae</i>	<i>Rhizobium sp</i>	96	NR_144599.1
16	<i>Smithella sp</i>	<i>Smithella sp</i>	91	NR_024989.1
17	<i>Anaerolineaceae</i>	<i>Anaerolinea t</i>	89	NR_074383.1
18	<i>Rhizobiaceae</i>	<i>Rhizobium sp</i>	91	NR_114121.1
19	<i>Smaragdicoccus sp</i>	<i>Smaragdicoccus sp</i>	89	NR_146040.1
20	<i>Leptolinea sp</i>	<i>Leptolinea sp</i>	91	NR_040971.1
21	<i>Anaerolineaceae</i>	<i>Bellilinea sp</i>	92	NR_041354.1
22	<i>Anaerolineaceae</i>	<i>Anaerolinea sp</i>	92	NR_074383.1
23	<i>Oscillatoriales</i>	<i>Pseudoscillatoria sp</i>	91	NR_116573.1
24	<i>Anaerolineaceae</i>	<i>Leptolinea sp</i>	90	NR_040971.1
25	<i>Shinella sp</i>	<i>Shinella zoogloeoides</i>	97	NR_114067.1
26	<i>Rhizobiales</i>	<i>Mesorhizobium sp</i>	95	NR_135858.1
27	<i>Nocardiaceae</i>	<i>Rhodococcus sp</i>	92	NR_136860.1

¹ As porcentagens representam similaridade entre as sequências das bandas do DGGE com as sequências mais próximas no *GenBank*.

A partir da análise de sequenciamento das bandas excisadas foram verificadas as bactérias da família *Syntrophaceae*, encontrada no lodo dos reatores microaerado e anaeróbio (bandas 1 e 8). São bactérias principalmente responsáveis pela conversão de compostos orgânicos em CH₄. Fermentadores secundários porque fermentam os produtos dos fermentadores primários, produzindo H₂, CO₂ e acetato. No entanto, os *syntrophs* são incapazes de realizar estas reações em cultura pura; seu crescimento requer organismos parceiro consumidor de H₂, e este requisito está diretamente ligado à energia dos processos sintróficos. O gênero *Syntrophus* apresenta 3 números de espécies filogenético deltaproteobacteria e utilizam como substrato benzoato e vários compostos aromáticos, alguns ácidos graxos e álcoois (MADIGAN *et al.*, 2010).

Os microrganismos da família *Anaerolineae* foram identificadas a partir das bandas 11, 17, 22 e 24 nas amostras da espuma do separador e do lodo dos dois reatores. São comumente detectados em lodo granular e considerados importantes para a sedimentação do lodo em reatores UASB (LIANG *et al.*, 2015), foram basicamente presentes em todas as amostras analisadas. Os gêneros *Anaerolinea* e *Leptolinea* são pertencentes ao filo Chloroflexi, que inclui bactérias hidrolíticas fermentativas. Fermentam pequenos sacarídeos moleculares (por exemplo, glucose, frutose, xilose, sacarose) a ácidos graxos de cadeia curta (por exemplo, acetato, propionato, butirato e lactato) e H₂ (MADIGAN *et al.*, 2010).

Geralmente membros do gênero *Rhizobium* são desnitrificantes e capazes de fixar nitrogênio em simbiose com plantas, em associação leguminosas como soja, ervilha, trevo e alfarrobeira (MADIGAN *et al.*, 2010), não são normalmente encontradas em lodo de reatores anaeróbios tratando de esgoto domésticos, mas foram identificadas em todas as amostras da presente pesquisa.

Apesar do grande número de bandas no gel, muitas sequências não puderam ser utilizadas porque a qualidade do sequenciamento não ficou boa. A maioria das bandas presentes na mesma altura apresentou a mesma classificação e identificação taxonômica. Na Tabela 5.5 é exibido a identificação das bandas que apresentaram melhor qualidade no sequenciamento e similaridade. Na Tabela 5.6 é apresentado os gêneros que estiveram presentes em cada amostra analisadas, nos respectivo reator, durante cada fase.

O gênero *Lysobacter*, da ordem *Xanthomonadales*, identificado no lodo do reator microaerado, compreendem bactérias aeróbias, quimiorganotrófica e a espécie *Lysobacter brunescens* que pode utilizar nitrato e amônio como fonte de nitrogênio (CHRISTENSEN *et al.*, 1978).

Metanotróficas do gênero *Methylocystis sp*, encontrada na espuma do separador trifásico do reator anaeróbio, apresentam-se em geral na forma de bastonetes e arranjos simples (BRENNER *et al.*, 2005). São aeróbias ou microaerofílicas, mesofílicas, neutrófilas e utilizam somente metano e metanol como fonte de carbono e energia. Fixam o formaldeído para formação celular pela via metabólica da serina, o que as caracteriza como metanotróficas do tipo II (HANSON e HANSON, 1996).

Tabela 5.6: Diversidade bacteriana nos reatores anaeróbio (R1) e microaerado (R2) para as amostras de lodo, espuma do separador e espuma do decantador nas três fases monitoradas

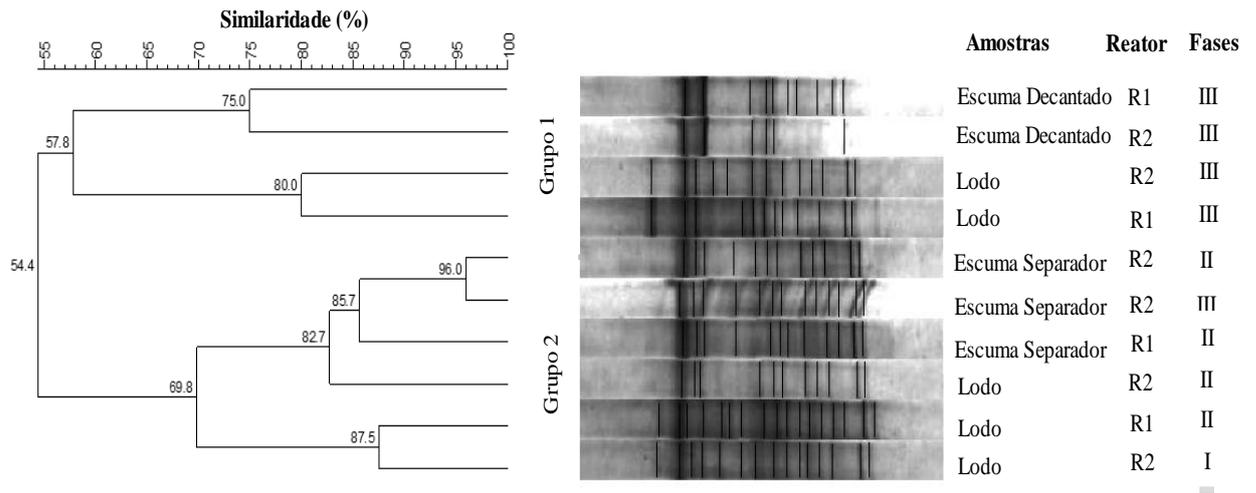
Fase I - 20 mL.min ⁻¹ /3m			
Lodo do R. microaerado – (R2L)			
<i>Syntrophaceae</i> (<i>Syntrophus sp</i>) - <i>Neisseriaceae</i> (<i>Neisseria sp</i>) - <i>Desulfuromonadales</i> (<i>Desulfuromusa sp</i>) - <i>Rhizobiales</i> (<i>Mesorhizobium sp. não cultivável</i>) - <i>Xanthomonadales</i> (<i>Lysobacter sp</i>) - <i>Synergistia</i> (<i>Synergistaceae não cultivável</i>) - <i>Nocardiaceae</i> (<i>Rhodococcus sp</i>)			
Fase II - 30 mL.min ⁻¹ /3m			
R. Anaeróbio		R. Microaerado	
Lodo	Escuma do Separador	Lodo	Escuma do Separador
<i>Syntrophaceae</i> (<i>Syntrophus sp</i>) <i>Neisseriaceae</i> (<i>Neisseria sp</i>) <i>Rhizobiales</i> (<i>Aurantimonas sp não cultivável</i>)	<i>Anaerolineaceae</i> (<i>Anaerolinea sp</i>) <i>Rhizobiales</i> (<i>Methylocystis sp</i>) <i>Actinomycetales</i> (<i>Actinomycetales não cultivável</i>) <i>Smaragdicoccus sp</i> (<i>Smaragdicoccus sp</i>)	-	<i>Rhizobiaceae</i> (<i>Rhizobium sp</i>)
Fase III - 30 mL.min ⁻¹ /1m			
R. Anaeróbio		R. Microaerado	
Lodo	Escuma do Decantador	Lodo	Escuma do Separador
<i>Smithella sp</i> (<i>Smithella sp</i>) <i>Anaerolineaceae</i> (<i>Anaerolinea t</i>) <i>Rhizobiaceae</i> (<i>Rhizobium sp</i>) <i>Smaragdicoccus sp</i> (<i>Smaragdicoccus sp</i>)	<i>Anaerolineaceae</i> (<i>Anaerolinea sp</i>) <i>Oscillatoriales</i> (<i>Pseudoscillatoria sp</i>)	<i>Leptolinea sp</i> (<i>Leptolinea sp</i>) <i>Anaerolineaceae</i> (<i>Bellilinea sp</i>)	<i>Anaerolineaceae</i> (<i>Leptolinea sp</i>) <i>Shinella sp</i> (<i>Shinella zoogloeoides</i>) <i>Rhizobiales</i> (<i>Mesorhizobium sp</i>) <i>Nocardiaceae</i> (<i>Rhodococcus sp</i>)

Nocardiaceae é uma família de bactérias estritamente aeróbias, utilizam principalmente hidrocarboretos (MADIGAN et al., 2010). O gênero *Rhodococcus sp.*, correspondeu as bandas número 6 e 27, foi identificado nas amostras do lodo e da espuma do separador trifásico do reator microaerado, respectivamente. Ramos *et al.* (2011), também, encontraram o gênero *Rhodococcus sp.* no grupo de bactérias oxidadoras de sulfeto aderidas nas paredes do *headspace* do digestor microaerado. Zhang *et al.* (2009) utilizou uma cepa de *Rhodococcus sp.* para remoção do H₂S em biopercoladores. A presença desse gênero de bactérias na espuma do separador trifásico do reator microaerado sugere, portanto, a possível via de oxidação biológica do sulfeto de hidrogênio do biogás.

Para análise comparativa dos perfis de bandas de DNA obtidos através do gel do DGGE, gerou-se, pelo *software BioNumerics*, o dendograma que reporta os coeficientes de similaridade entre os perfis, conforme é apresentado no Figura 5.20. O dendograma separa

amostras por agrupamentos de amostras com características semelhantes, considerando a presença e ausência de bandas resultantes da técnica de DGGE. O coeficiente de similaridade gerado engloba o total de bandas presentes no DGGE e os perfis comuns às amostras analisadas.

Figura 5.20: Dendograma do perfil da comunidade bacteriana do DGGE dos reatores anaeróbio e microaerado para as fases I, II e III



A partir do dendograma, observa-se que dois agrupamentos distintos foram identificados, que apresentaram um coeficiente de similaridade de 54,4%. O primeiro agrupamento apresentou 57,8% de similaridade e incluiu as amostras de espuma retida no decantador e as amostras de lodo da fase III. A similaridade de 69,8% obtida para o segundo agrupamento, corresponde às amostras do lodo, da fase I e II, e, também, às amostras da espuma retida no separador nas fases II e III.

No que se refere ao primeiro agrupamento, as amostras da espuma retida no decantador dos reatores R1 e R2, para a fase III, apresentaram similaridade de 75%. A similaridade foi pouco menor (80%) para as amostras de lodo de ambos os reatores, na respectiva fase. As amostras de espuma da unidade de decantação apresentaram o menor coeficiente de similaridade entre os dois reatores. No que se refere ao lodo, a adição de 30mL.min⁻¹ de ar não provocou mudanças, mais expressivas, na diversidade bacteriana do lodo do reator UASB.

No segundo agrupamento, observa-se que os microrganismos constituintes da comunidade microbiana do lodo e a da espuma do separador trifásico (*headspace*) para os dois reatores apresentaram diversidade similares. Os lodos coletados no final das fases I e II

corresponderam ao lodo localizado logo acima do ponto de aplicação do ar, à 3m do fundo do reator (mesma posição para os dois reatores). A proximidade entre a localização das amostras de lodo e da espuma do separador poderia justificar a similaridade entre as comunidades microbianas das amostras.

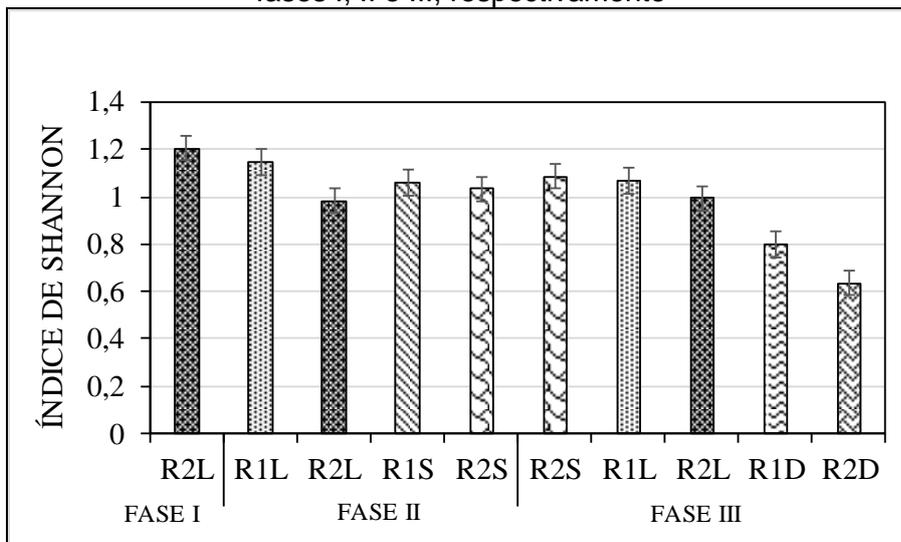
Ao analisar as amostras do separador trifásico do reator microaerado, das fases II e III quando foram introduzidos $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar à 3 e 1m do fundo do reator, respectivamente, verifica-se que o coeficiente de similaridade entre ambas as amostras foi de 96%. Nesse sentido, presume-se que a mudança do ponto de aplicação do ar não alterou as condições de forma a provocar mudanças na diversidade da comunidade bacteriana na espuma retida no separador trifásico. Ademais, quando se verifica a similaridade das amostras de espuma do separador entre os reatores anaeróbio e microaerado, observa-se menor coeficiente de similaridade (85,7%).

O índice de diversidade de Shannon-Wiener, é usado para calcular a diversidade de espécies com base na uniformidade e riqueza, revelou que o menor valor foi observado na amostra da espuma do decantador do reator microaerado (0,63) para a fase III, enquanto a amostra do lodo do reator microaerado, na fase I, apresentou valor mais elevado (Figura 5.21).

Comparando a diversidade entre as amostras de lodo do reator anaeróbio (R1) com o reator microaerado (R2), para a segunda fase, o lodo do reator anaeróbio apresentou maior valor do índice de *Shannon* de 1,15, o reator microaerado o índice foi de aproximadamente 1,0.

No que se refere a diversidade do separador trifásico, o valor apresentado no reator microaerado foi de 1,03 e 1,09 para as fases II e III, respectivamente. No reator anaeróbio o valor foi de 1,06 durante a fase II.

Figura 5.21: Índice de Shannon das amostras de lodo, da espuma do separador trifásico e da espuma do decantador, dos reatores anaeróbio e microaerado, coletados no final das fases I, II e III, respectivamente



O índice de Shannon foi, portanto, bastante similar entre as amostras dos dois reatores. A diversidade e riqueza inferidas a partir do índice sugere que a microaeração não provocou severas mudanças na comunidade microbiana do reator UASB.

6 CONCLUSÕES

A microaeração aplicada na zona de digestão do reator UASB mostrou-se um método eficiente para remoção do sulfeto de hidrogênio da fase gasosa, alcançando remoção maior que 90%, sob diferentes condições hidrodinâmicas e configurações operacionais, o que beneficia na atenuação dos problemas de corrosão associados na utilização do biogás.

Para reator UASB com TDH típico de 7 horas, com aplicação da microaeração na parte superior dentro da zona de digestão do reator e com vazão de ar de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, obteve-se concentração média de sulfeto de hidrogênio no biogás de 36 ppm_v. Tal biogás está em condições qualitativas apropriadas para aproveitamento energético, contando com a concentração média de metano de 53%_{v/v}.

Outras condições operacionais foram pesquisadas (fases), sempre mantendo as concentrações bastante controladas de sulfeto de hidrogênio, mas com variações nas concentrações de metano. A diminuição da concentração do metano no biogás ocorreu, principalmente, devido à diluição provocada pelo N₂ oriundo do ar atmosférico introduzido pelo processo de microaeração, como também, da parcela dissolvida no esgoto bruto afluente ao reator UASB microaerado.

A introdução do ar a 1,0 m do fundo do reator (fase III) não ocasionou perda de eficiência na remoção de matéria orgânica, visto que as eficiências de remoção do reator UASB microaerado foram praticamente iguais ou superiores ao reator anaeróbio. Ademais, a atividade das bactérias produtoras de metano mostrou-se maior que a do reator anaeróbio controle, com valor de AME de $0,19 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4}\cdot\text{gSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ para o reator microaerado e de $0,12 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4}\cdot\text{gSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ para o reator anaeróbio, indicando que não houve prejuízos na produção de metano a partir da introdução de ar na zona de digestão do reator UASB. Ademais, houve de fato produção de metano ligeiramente maior no reator microaerado nesta fase, comparado ao controle.

A diversidade bacteriana das amostras de lodo, da espuma do separador trifásico e da espuma do decantador do reator UASB não foi alterada com a introdução de ar na zona de digestão do reator.

Contudo, ainda são necessárias maiores investigações dos fatores e mecanismos envolvidos na oxidação do sulfeto dissolvido, visto que não foi observado eficiência de remoção no reator microaerado. Os mecanismos de transferência de oxigênio na massa líquida podem dificultar a taxa de remoção do sulfeto e comprometer a eficiência de oxidação do sulfeto dissolvido.

7 RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados obtidos e com base nas dificuldades e limitações identificadas no presente trabalho, recomenda-se:

- Promover a otimização de menores vazões de ar no espaço do gás com o objetivo de minimizar a diluição de metano provocado pelo nitrogênio gasoso e manter a estabilidade da oxidação do sulfeto de hidrogênio.
- Estudar a técnica de microaeração com a introdução de oxigênio, na zona de digestão do reator, para a minimização da concentração de sulfeto dissolvido e no biogás sem as desvantagens inerentes à diluição do metano provocada pelo nitrogênio do ar atmosférico;
- Avaliar diferentes tipos de difusores e/ou os mecanismos de mistura do ar na massa líquida de forma a melhorar a taxa de transferência do oxigênio no meio para promover a oxidação do sulfeto dissolvido a enxofre elementar ou a sulfato.
- Realizar o monitoramento das concentrações de sulfeto dissolvido antes da unidade de decantação, de forma a avaliar a influência da unidade nas conversões à enxofre elementar e a tiosulfato no reator UASB.
- Avaliar o efeito do oxigênio sobre as arqueias produtoras de metano através das técnicas de biologia molecular.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, P. G. S.; MARCUS, A. K.; RITTMANN, B.E.; CHERNICHARO, C. A. L. Performance of plastic- and sponge-based trickling filters treating effluents from an UASB reactor. *Wat Sci Technol*, v. 67(5), p.1034–1042, 2013.
- ALVES, B. H.; MOCHIDA, G. A.; CRUZ, G. J. G.; DUMA, M.; GOMES, C. S. Precipitação química e cloração para combate a maus odores em estações de tratamento de esgoto anaeróbias. *SANARE – Revista Técnica da Sanepar, Curitiba*, v. 21, n. 21, p. 19-32, 2004.
- ANDRIANI, D.; WRESTA, A.; ATMAJA, T. D.; SAEPUJIN. A. A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas Through CO₂ Removal Using Various Techniques. *Appl Biochem Biotechnol*. 2013.
- ANNACHATRE, A. P. & SUKTRAKOOLVAIT, S. Biological sulfide oxidation in a fluidized bed reactor. *Environmental Technology*. v. 22. p.661-672. 2001.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington: APHA,1998.
- AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. Metodologia para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. *Eng. Sanit. Ambiente*. v.12, p.192-201, 2007.
- BILOTTA, P.; ROSS, B. Z. P. Estimativa de geração de energia e emissão evitada de gás de efeito estufa na recuperação de biogás produzido em estação de tratamento de esgotos. *Revista de Engenharia Sanitária Ambiental*. v.21, n.2, p.275-282, 2016.
- BIOPROCESS CONTROL SWEDEN AB. *AMPTS II Automatic Methane Potential Test System*. Lund: Bioprocess Control Sweden AB, 2013.
- BOTHEJU, D.; BAKKE, R. Oxygen effects in Anaerobic Digestion – A Review. *The open Waste Management Journal*, v.4, p.1-19, 2011.
- BRENNER, D. J.; KRIEG, N. R.; STALEY, J. T. *Bergey's manual of systematic bacteriology*. Vol. Two. The Proteobacteria – Part C: The Alpha-, Beta-, Delta- and Epsilonproteobacteria. *Second Edition*. USA: Springer, 2005.
- BUISMAN, C.; POST, R.; IJSPEERT, P.; GERAATS, G.; LETTIXGA, G. Biotechnological Process for Sulphide Removal with Sulphur Reclamation. *Acta Biotechnol*, v. 9, p. 255-267, 1989.
- CALEGARI-JAQUES, S. M. *Bioestatística: princípios e aplicações*. Artmed Editora S.A, Porto Alegre, 2003. 255 p.
- CAMILOTI, P. R. *Recuperação de enxofre elementar em reatores microaerados*. 2012. 139f. Dissertação (mestrado) – em ciências (engenharia hidráulica e saneamento), Universidade Federal de São Paulo – Escola de engenharia de São Carlos, São Carlos, 2012.
- CAMILOTI, P. R.; OLIVEIRA, G. H. D.; ZAIAT, M. Sulfur Recovery from Wastewater Using a Micro-aerobic External Silicone Membrane Reactor (ESMR). *Water Air Soil Pollut*.v.227:31, 2016.
- CAMPOS, J. R. *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo*, 1a ed, Rio de Janeiro: ABES, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, Projeto PROSAB, p .464, 1999.

- CARDOSO, R. B.; SIERRA-ALVAREZ, R. ROWLETTE, P.; FLORES E. R.; GÓMEZ, J.; FIELD, J. A. Sulfide Oxidation Under Chemolithoautotrophic Denitrifying Conditions. *Biotechnology and Bioengineering*. v.10, p. 1140-1156, 2006
- CHERNICHARO, C. A. L.; ALMEIDA P. G. S.; LOBATO LCS, COUTO, T.C.; BORGES J. M. Experience with the design and start up of two full-scale UASB plants in Brazil: enhancements and drawbacks. *Wat Sci Technol*. v.60 (2), p.507–515, 2009.
- CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R.M.; SOUZA. C.L.; MELO, G. C. B. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. *Engenharia Sanitaria Ambiental*.v.15(3), p.229–236, 2010.
- CHERNICHARO, C. A. L.; VAN LIER, J. B.; NOYOLA, A.; BRESSANI RIBEIRO, T. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges *Rev Environ Sci Biotechnol*. v.14, p.649–679, 2015.
- CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. *Princípio do tratamento biológico de águas residuárias*. 2ª. ed. Belo Horizonte: UFMG 2007.
- CHRISTENSEN, P.; COOK, F.D. Lysobacter, a new genus of nonfruiting, gliding bacteria with a high base ratio. *Int. J. Syst. Bacteriol*. v. 28 , pp. 367–393, 1978.
- COLLERAN, E.; FINNEGAN S.; LENS, P. Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 67, p. 29-46, 1995.
- CORRÊA, C. L. *Controle do processo de transferência de oxigênio em corpos hídricos. Dissertação de mestrado - em ciências da engenharia ambiental*. Universidade de São Paulo – Escola de engenharia de São Carlos. São Carlos. 2006.
- DÍAZ, I.; LOPES, A.C; PÉREZ, S.I.; FDZ-POLANCO, M. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 7724-7730, 2010.
- DÍAZ, I.; PÉREZ, S.I.; FERRERO, E.M.; FDZ-POLANCO, M. Effect of oxygen posing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. *Bioresource Technology*, v.102, p.3768-3775, 2011.
- FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE e. V – FNR (edit.). *Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização*. Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha, 2010. 233 p.
- FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE. *Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização*. Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor. 2010.
- GARCIA, G. P. P; DINIZ, R. C. O; BICALHO, S. K.; FRANCO, V.A. S.; GONTIJO, E. M. O.; TOSCONO, R. A.; CANHESTRO, K. O.; SANTOSA, M. R.; CARMO, A. L. R. D.; LABOTA, L. C. S.; BRANDTA, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; ARAUJO, J. C. Biological sulphide removal from anaerobically treated domestic sewage: reactor performance and microbial community dynamics. *Environmental Technology*. 2015.
- GLÓRIA, R. M. *Estudo do processo de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgoto doméstico*. 2009. 65 f. Dissertação (mestrado) – em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- GLÓRIA, R. M.; SILVA, A. M. L.; MOTTA, T. M.; SANTOS, A. M. S.; SOUZA, dos C. L. Estudo da microaeração em reatores UASB tratando esgotos domésticos. In.: 28º

- CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2015. Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015.
- HANSON, R. S.; HANSON, T. E. Methanotrophic bacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, v. 60, n. 2, p. 439-471, 1996. ISSN 1092-2172 10922172.
- HENSAHAW, P.; MEDLAR, D.; MCEWEN, J. Selection of a support medium for a fixed-film green sulphur bacteria reactor. *Water Res.*, v.33, n.14, p.3107-3110, 1999.
- HENSHAW, P.F.; BEWTRA, J.K.; BISWAS, N. Hydrogen sulphide conversion to elemental sulphur in a suspended-growth continuous stirred tank reactor using *Chlorobium limicola*. *Water Res.*, v.32, n.6, p.1769- 1778, 1998.
- HULSHOFF POL, L. W.; LENS, P.N.L.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sulphaterich wastewaters. *Biodegradation*, v.9, p.213-224, 1998.
- Inc., 4 ed, 1819p. 2004.
- JANSSEN, A. J. H.; LETTINGA, G.; KEISER, A. Removal of hydrogen sulfide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulfur. Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles. *Elsevier*. v.151, p.389-397, 1999.
- JENICEK, P.; KOUBOVA, J.; BINDZAR, J.; ZABRANSKA, J. Advantages of anaerobic digestion of sludge in microaerobic conditions. *Water Science & Technology—WST*. V62.2, p. 427 – 434, 2010.
- JENICEK, P; CELIS, C. A.; KRAYZELOVA, L.; ANFEROVA, N.; POKORNA, D. Improving products of anaerobic sludge digestion by microaeration. *Water Science e Techbology*. v.69.4, p.803-809, 2014.
- JENSEN, A. B.; WEBB, C. Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: a review. *Process Biochemistry*, v. 30, n. 3, p. 225-236, 1995.
- JIANG, G.; KEATING, A.; CORRIE, S.; O’HALLORAN, K.; NGUYEN, L; YUAN, Z. Dosing free nitrous acid for sulfide control in sewers: Results of field trials in Australia. *Water Research*. v.47, p.4331-4339, 2013.
- KHANAL, S. K.; HUANG, J.C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. *Water Research*, v. 37, p. 2053–2062, 2003.
- KIEINJANA, W. E.; KEIZER, A.; JANSSEN, A. J. H. Kinetics of the chemical oxidation of polysulfide anions in aqueous solution. *Water Research*, v.39, p.4093–4100, 2005.
- KLEEREBEZEM, R.; JOOSSE, B.; ROZENDAL, R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Anaerobic digestion without biogas?. *Rev Environ Sci Biotechnol*. v.14, p.787–80, 2015.
- KOBAYASHI, T.; LI, Y.; KUBOTA, K.; HARADA, H.; MAEDA, T.; YU, H. Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a full-scale anaerobic digester employing biological desulfurization. *Appl Microbiol Biotechnol* v.93, p.847–857, 2012.
- KRAYZELOVA, L.; BARTACEK, J.; DIÁZ, I.; JEISON, D.; VOLCKE, E. I. P.; JENICEK, P. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol*, v.14, p. 703–725, 2015.
- KRAYZELOVA, M.; BARTACEK, J.; KOLESAROVA, N.; JENICEK, P. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. *Bioresource Technology*, n.172, p. 297-302, 2014.

- LAUREN, N.R.; WATKINSON, J.H. Elemental sulphur analysis using high-performanceliquid chromatography on 10- μ m rigid polymer particles. *Journal of Chromatography, Amsterdam*, v. 348, p. 317-320, 1985.
- LENS P. N. L., VISSER A., JANSEN A. J. H., HULSHOFF POL L. W. AND LETTINGA G. Biotechnological treatment of organic sulphate-rich wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 28, p. 41-88, 1998.
- LIMA, J. F.; SOUSA, J. T.; LIMA, D. A.; HENRIQUE, I. N.; SANTOS, E. V. M.; Controle e remoção de sulfetos em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário. *DAE*, p. 65-75, 2016.
- LIMA, Jéssyca de Freitas. *Controle e remoção de sulfeto em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário*. Dissertação de Mestrado – em ciência e tecnologia ambiental. Universidade Estadual da Paraíba, p. 97. 2015.
- LOHWACHARIN, J.; ANNACHHATRE, A. P. Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 2114–2120, 2010.
- MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. *Brock biology of microorganisms*. Prentice-Hall, 3rd ed., 2010. 1155 p.
- MAHMOOD, Q.; ZHENG, P.; CAI, J.; HAYAT, Y.; HASSAN, M.J.; WU, D-L.; HU, B-L. Sources of sulfide in waste streams and current biotechnologies for its removal. *Journal of Zhejiang University Science A*, v.8, n.7, p. 1126-1140, 2007
- METCALF; EDDY, 2003. Inc. *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*. 4ed. New York, McGraw-Hill Book, 1815p.
- MOREIRA, H. C; PLATZER, C (coord.). Aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto. Brasília: Ministério das Cidades, 2015. 164 p.
- NIESNER. J.; JECHA, D.; STEHLÍK, P. Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region. *Chemical Engineering Transactions*. v.35, p.517-522, 2013.
- NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*.v.5, p.93–114, 2006.
- OLIVEIRA, C. J. S. *Avaliação da microaeração na eficiência, estabilidade operacional, qualidade do biogás e controle de odor em sistemas anaeróbios de tratamento*. 2013.105p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of different wastewater treatment technologies operating in a developing country. *J Water Sanit Hyg Dev*. v1(1), p.37–56, 2011.
- OYARZÚN, P.; ARANCIBIA, F.; CANALES, C.; AROCA, G. E. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus*. *Process Biochemistry*, v.39, p.165-170, 2003.
- PANDEY, N.; DUBEY, S. K. Up-flow Anaerobic Sludge Bed (UASB) Based Sewage Treatment Plant (STP) at Mirzapur: A Review. *International Research Journal of Environment Sciences*. v. 3(8),p. 67-71, 2014.
- PANTOJA FILHO, J. L. R. *Avaliação da utilização de diferentes materiais suporte na biofiltração de sulfeto de hidrogênio*. Dissertação (mestrado)-Escola de Engenharia-Universidade de São Paulo- São Carlos, 2008.

- PAUL, E. A.; CLARK, F. E. *Soil microbiology and biochemistry*. Academic, San Diego, CA. 1989.
- PAULO, L. M.; STAMS, A. J. M.; SOUSA, D. Z. Methanogens, sulphate and heavy metals: a complex system. *Rev Environ Sci Biotechnol*. v.14, p.537–553, 2015.
- PEU, P., PICARD, S., DIARA, A., GIRAULT, R., BÉLINE, F., BRIDOUX, G., DABERT, P. Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates. *Bioresour. Technol*. 121, 419–424. 2012.
- PIKAAR, I.; SHARMA, K. R.; HU, S.; GERNJAK, W.; KELLER, J.; YUAN, ZHIGUO. Reducing sewer corrosion through integrated urban water management. *Water engineering*, v.345, p.812 – 814, 2014.
- PLAS, C.; HARANT, H.; DANNER, H.; JELINEK, E.; WIMMER, K.; HOLUBAR P.; BRAUN, R. Ratio of biological and chemical oxidation during the aerobic elimination of sulphide by colourless Sulphur sulphur bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*. v. 36, n. 6, p. 817-822, 1992.
- POKORNA, D.; ZABRANSKA, J. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. *Biotechnology Advances*, p.1 – 14, 2015.
- PORPATHAM, E.; RAMESH, A.; NAGALINGAM, B Investigation on the effect of concentration of methane in biogás when used as a fuel for a spark ignition engine. *Fuel*. v.87, p.1651–1659, 2008.
- RAMÍREZ, M.; GÓMEZ, J. M.; AROCA, G.; CANTERO, D. Removal of hydrogen sulfide by immobilized Thiobacillus thio-parus in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Bioresource Technology*.v.100, p 4989–4995, 2009.
- RAMOS, I., PEÑA, M., FDZ-POLANCO M. Where does the removal of H₂S from biogas occur in microaerobic reactors?. *Bioresource Technology*, v. 166, p. 151-157, 2014
- RAMOS, I.; FDZ-POLANCO, M. The potential of oxygen to improve the stability of anaerobic reactors during unbalanced conditions: Results from a pilot-scale digester treating sewage sludge. *Bioresource Technology*, v.140, p.80–85, 2013.
- RAMOS, I.; PÉREZ, R.; FDZ-POLANCO, M. Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for removal of H₂S from biogas. *Bioresource Technology*, v. 142, p. 633-640, 2013.
- RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A.; FDZ-POLANCO, M.; STAMS, A. J. M.; GARCÍA-ENCINA, P. A. Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at anaerobic and micro-aerobic conditions. *Appl Microbiol Biotechnol*. v. 93, p.2181–2191, 2012.
- ROSA, A. P, LOBATO, L. C. S, CHERNICHARO, C. A. L.; MARTINS, D. C. R. B.; MACIEL, F.M; BORGES, J.M. Improving performance and operational control of UASB reactors via proper sludge and scum discharge routines. *Water Pract Technol*. v.7(3), p.11, 2012.
- ROSA, A. P.; LOBATO, L. C. S.; BORGES, J. M.; MELO, G.C B.; CHERNICHARO, C. A. L. Potencial energético e alternativas para o aproveitamento do biogás e lodo de reatores UASB: estudo de caso Estação de tratamento de efluentes Laboreaux (Itabira). *Revista de Engenharia Sanitária Ambiental*. v.21 n.2, p.315-328, 2016.
- SERCU, B.; NÚÑEZ,D; LANGENHOVE, V. H.; AROCA, G.; VERSTRAETE, W. Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter

removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide. *Biotechnology and Bioengineering*. v.90(2): p.259-269.2005.

SILVA, F. J. A, LIMA, MGS, MENDONCA, L. A. R, GOMES, M. J. T. L Septic Tank combined with anaerobic filter and conventional UASB—results from full scale plants. *Braz J Chem Eng*.v. 30(1), p.133–140, 2013.

SINBUATHONG, N.; KHAODHIAr, S.; LIENGCHARERNSIT, W.; Sirirote, P.; Watts, D. Effect of sulfate on the methanogenic activity of a bacterial culture from abrewery wastewater during glucose degradation. *J. Environ. Sci*. v.19, p.1025–1027, 2007.

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, nº.5, p.529-537, 2017.

SOUSA, M. R.; OLIVEIRA, C. J. S.; LOPES, A. C.; RODRÍGUEZ, E. R.; HOLANDA, G. B. M; LANDIM, P. G. C.; FIRMINO, P. I. M.; SANTOS, A. B. Technical, Economical, and Microbiological Aspects of the Microaerobic Process on H₂S Removal for Low Sulfate Concentration Wastewaters. *Appl Biochem Biotechnol*. v.180, p.1386-1400, 2016.

SOUTO, T. F.; AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity teste. *Biodegradation*. v.21, p. 411- 424, 2010.

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

SOUZA, C. L.; *Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB*. 2010. 127 f. Tese (Doutorado) - em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SUBITIL, E. L.; CASSINI, S. T. A.; GONÇALVES, R. F. Sulfate and dissolved sulfide variation under low COD/Sulfate ratio in Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) treating domestic wastewater. *Revista Ambiente e Água An Interdisciplinary Journal of Applied Science*: v. 7, n. 1, 2012.

SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P; BÉLAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Canadian Biosystems Engineering*, v.48, p. 2,1 – 2,14, 2006.

TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMATI, M. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochemical Engineering Journal*, v.44, n.1, p.1-22, 2009.

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

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. *Tratamento anaeróbio de esgotos - Um manual para regiões de climas quentes*. Campina Grande, Brasil.: Universidade Federal da Paraíba, 1994

VIDAL, G.; DIEZ, M.C. Methanogenic toxicity and continuous anaerobic treatment of wood processing effluents. *Journal of Environmental Management*, v.74, p. 317–325, 2005.

VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*- Vol. 1: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. 4ª.ed. Belo Horizonte, 2014. 472 p.

WEF. *Control of odors and emissions from wastewater treatment plants*. Water Environment Federation, Alexandria. 2004.

WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. *World Health Organization*. 4th ed. p.541.

XU, X.; CHEN, C.; WANG, A.; FANG, N. YUAN, Y.; REN, N.; LEE, D.J. Enhanced elementary sulfur recovery in integrated sulfate-reducing, sulfur-producing reactor under micro-aerobic condition. *Bioresource Technology*, v.116, p. 517–521, 2012.

ZHANG, J. ZHANG, Y. CHANG, J. QUAN, X. LI, Q. Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic digestion under dissimilatory Fe (III) e Reducing conditions. *Water Research*. v. 47, p.2033-3040, 2013.

ZHANG, L.; WANG, Q.; TIAN, S.; WANG, X.; XIE, W.; SUN, P. Biodegradation of hydrogen sulphide by inoculated *Rhodococcus* sp.zw11 in a pilot-scale biotrickling filter. . *Environ. Pollut.* v.37, p. 450–465, 2009.

ZHANG, L; SCHRYVER, P. D.; GUSSEME, B. D.; MUYNCK, W. D.; BOON, N.; ERSTRAETE, W. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: *A review*. *Water Research*. v.42, p. 1 – 12, 2008.

ZHENG, S.; CUI, C. Efficient COD removal and nitrification in an upflow microaerobic sludge blanket reactor for domestic wastewater. *Biotechnol Lett.* v.34, p.471–474, 2012.

ZHOU, W.; IMAI, T.; UKITA, M.; LI, F.; YUASA, A. Effect of limited aeration on the anaerobic treatment of evaporator condensate from a sulfite pulp mil. *Chemosphere*. v. 66, p.924–929, 2007.