



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

REBECA HOLANDA LIMA

REMOÇÃO DE SULFETO POR DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA
ASSOCIADA À MICROAERAÇÃO

FORTALEZA

2019

REBECA HOLANDA LIMA

**REMOÇÃO DE SULFETO POR DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA
ASSOCIADA À MICROAERAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Coorientadora: Profa. M.Sc. Jéssyca de Freitas Lima Brito

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- H669r Lima, Rebeca Holanda.
Remoção de Sulfeto por Desnitrificação Autotrófica Associada a Microaeração / Rebeca Holanda Lima. –
2019.
52 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos .
Coorientação: Prof. Me. Jéssyca de Freitas Lima Brito .
1. Desnitrificação Autotrófica. 2. Nitrito. 3. Microaeração. 4. Sulfeto. I. Título.
- CDD 628
-

REBECA HOLANDA LIMA

**REMOÇÃO DE SULFETO POR DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA
ASSOCIADA À MICROAERAÇÃO**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. M.Sc. Jéssyca de Freitas Lima Brito (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Aos meus pais e professores que tive durante a vida, que foram guias para todos os caminhos que trilhei.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará e a todos os professores que se dedicaram para me ensinar e contribuir com o meu amadurecimento profissional e pessoal. Cada um me marcou de uma forma diferente, permitindo que eu me tornasse alguém melhor sempre.

Ao Prof. Dr. André Bezerra dos Santos, meu professor e orientador, pelos ensinamentos na sala de aula, pela orientação e pela oportunidade de fazer parte do LABOSAN.

À Profa. M.Sc. Jéssyca de Freitas Lima Brito, orientadora e amiga, que me deu a chance de participar de sua pesquisa e evoluir muito durante esse período, que me recebeu de braços abertos e me ajudou de uma forma que eu não consigo expressar em palavras.

Ao Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva, por ter aceitado ser membro da banca.

A minha família, que sempre me apoiou e me deu a oportunidade de estudar o que eu queria, onde eu queria e que me ensinou valores que me fizeram ser quem eu sou hoje.

Aos amigos da UFC Clara, Indira, Jackson, Pedro, Jéssica, Geovane, Cássio, Emanuel, Daniele, Ana Lu, Camila e Michel, que fizeram meus anos de faculdade inesquecíveis.

RESUMO

A sulfetogênese, processo no qual sulfato e compostos a base de enxofre são reduzidos à sulfeto, traz efeitos negativos associados ao gás produzido, tais como odores desagradáveis, corrosão de tubulações e prejuízos à saúde humana, podendo até levar a óbito, em altas concentrações. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de sulfeto em um reator UASB em escala laboratorial (volume útil de 3 L e TDH de 8 h), utilizando afluente sintético com etanol como substrato, associando duas tecnologias: adição de nitrito para remoção de sulfeto dissolvido (desnitrificação autotrófica) e adição de pequenas doses de oxigênio para remoção de sulfeto gasoso (microaeração). A pesquisa consistiu em sete fases operacionais, quais sejam: anaeróbia (fase I) (controle), adição de nitrito nas fases II (50 mg L⁻¹), III (100 mg L⁻¹) e IV (150 mg L⁻¹), adição de nitrito (150 mg L⁻¹) conjuntamente à microaeração (0,1 mL ar min⁻¹) na fase V, apenas microaeração (0,1 mL ar min⁻¹) na fase VI, sendo retornadas na fase VII às mesmas condições anaeróbias da fase I. Observou-se, em todas as fases, que a eficiência de remoção de DQO apresentou boa estabilidade (> 95%), e a remoção de sulfato permaneceu superior a 55%, evidenciando que o nitrito adicionado não afetou a sulfetogênese. Na fase na qual as tecnologias foram associadas (150 mg NO₂⁻ L⁻¹ e 0,1 mL ar min⁻¹), 100% do sulfeto dissolvido e gasoso foram removidos. O nitrito foi completamente consumido, indicando que houve, provavelmente, desnitrificação autotrófica, em que o sulfeto foi oxidado, provavelmente a enxofre elementar, utilizando o nitrito como acceptor de elétrons. O percentual de metano no biogás teve uma tendência de aumento quando nitrito foi adicionado, e seu valor variou de 83% a 92%. Logo, a adição de nitrito associada à microaeração em reatores anaeróbios mostra-se como uma boa opção para a remoção de sulfeto em suas frações dissolvida e gasosa.

Palavras-chave: Desnitrificação Autotrófica; Nitrito; Microaeração; Sulfeto.

ABSTRACT

Sulfidogenesis, a process in which sulfate and sulfur compounds are reduced to sulfide, has negative effects associated with the gas produced, such as unpleasant odors, corrosion of pipes and damage to human health, and can even lead to death in high concentrations. The objective of this study was to evaluate the sulfide removal in a laboratory-scale UASB reactor (working volume of 3 L and TDH of 8 h) using synthetic affluent with ethanol as substrate, associating two technologies: addition of nitrite for removal of dissolved sulfide (autotrophic denitrification) and addition of small doses of oxygen to remove gaseous sulfide (microaeration). The study consisted of seven operational phases, as following: anaerobic (phase I) (control), addition of nitrite on phases II (50 mg L⁻¹), III (100 mg L⁻¹) and IV (150 mg L⁻¹), addition of nitrite (150 mg L⁻¹) with microaeration (0.1 mL air min⁻¹) during phase V, only microaeration (0.1 mL air min⁻¹) on phase VI, being returned on phase VII to the same anaerobic conditions applied on phase I. It was observed at all stages that COD removal efficiency showed good stability (> 95%) and sulfate removal remained higher than 55%, evidencing that the added nitrite did not affect sulfidogenesis. When the technologies were associated on phase V (150 mg NO₂⁻ L⁻¹ and 0.1 mL air min⁻¹), 100% of the dissolved and gaseous sulfide were removed. Nitrite was completely consumed, indicating that there was probably autotrophic denitrification, in which sulfide was oxidized, probably to elemental sulfur, using nitrite as an electron acceptor. Methane concentration in the biogas had a tendency to increase when nitrite was added, ranged from 83% to 92%. Therefore, the addition of nitrite associated with microaeration in anaerobic reactors can be considered a good option for the removal of sulfide in both dissolved and gaseous fractions.

Keywords: Autotrophic denitrification; Nitrite; Microaeration; Sulfide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formas de sulfeto para diferentes valores de pH	23
Figura 2: Terminologia utilizada para dosagens de ar/oxigênio baseada na quantidade de oxigênio dosado.....	27
Figura 3: Processo de desnitrificação com os estados de oxidação.....	31
Figura 4: Rotas metabólicas envolvidas no processo de remoção de sulfeto por desnitrificação.	32
Figura 5: Esquema e foto do Reator UASB	38
Figura 6: Balanço de Enxofre	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estados de oxidação dos compostos de enxofre.....	18
Tabela 2: Parâmetros de projeto do reator experimental.....	38
Tabela 3: Desempenho operacional do reator UASB ao longo da pesquisa.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔG°	Energia Livre de <i>Gibbs</i>
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
BLS	<i>Bureau of Labor Statistics</i>
BOS	Bactérias Oxidadoras de Sulfato
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
BRS-OI	Bactérias Redutoras de Sulfato na Oxidação Incompleta
BRS-OC	Bactérias Redutoras de Sulfato na Oxidação Completa
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Ceará
CH ₃ COOH	Ácido Acético
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
DO	Oxigênio Dissolvido
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FNA	Ácido Nitroso Livre
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
H ₂	Gás Hidrogênio
H ₂ O	Água
HS ⁻	Sulfeto Dissolvido
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
KOH	Hidróxido de Potássio
KI	Iodeto de Potássio
LABOSAN	Laboratório de Saneamento Ambiental
MPA	Arqueias Produtoras de Metano
NaNO ₂	Nitrito de Sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio
N ₂	Gás Nitrogênio
NH ₃	Amoníaco
NH ₄ ⁺	Amônia

NO_2^-	Nitrito
NO_3^-	Nitrato
O_2	Oxigênio
OH^-	Hidróxido
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
PID	Proporcional Integral Derivativo
POR	Potencial de Oxidação Redução
PVC	Policloreto de Polivinila
R-SH	Compostos Orgânicos Sulfídricos
S^0	Enxofre Elementar
S^{2-}	Sulfeto Dissolvido
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato
SO_4^{2-}	Sulfato
ST	Sólidos Totais
STV	Sólidos Totais Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo
UFBR	Reator de Leito Fixo de Fluxo Ascendente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 CICLO DO ENXOFRE	18
3.2 PRESENÇA DE ENXOFRE NAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	19
3.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO ANAERÓBIO	19
3.4 MICROBIOLOGIA DOS PROCESSOS ANAERÓBIOS	20
3.4.1 Etapas da digestão anaeróbia.....	21
3.4.2 Sulfetogênese.....	22
3.5 PROBLEMÁTICA DO SULFETO.....	23
3.6 TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DE SULFETO	24
3.6.1 Remoção na fase gasosa	25
3.6.2 Remoção na fase líquida.....	30
3.7 DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA ASSOCIADA A MICROAERAÇÃO	35
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	37
4.1 LOCALIZAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	37
4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA	37
4.3 INÓCULO	37
4.4 SISTEMA EXPERIMENTAL	37
4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
4.6 MÉTODOS ANALÍTICOS	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
6. CONCLUSÃO.....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de processos anaeróbios no tratamento de águas residuárias aumentaram significativamente nos últimos anos, devido, principalmente, ao desenvolvimento do reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (*upflow anaerobic sludge blanket* - UASB) (GUERRERO *et al.*, 2015, CHERNICHARO, 2007).

Baixo custo de implantação e operação, baixo consumo de energia e baixa produção de biomassa, comparado aos sistemas aeróbios, são as principais vantagens desse sistema. Entretanto, odores desagradáveis são produzidos nas ETE's, sendo uma grande desvantagem dessa tecnologia de tratamento, pois tais odores geram grande incômodo na população, dificultando sua aceitação. Esse é causado por uma mistura complexa de compostos odoríferos, que tem como principal responsável o sulfeto de hidrogênio (H_2S).

O enxofre se encontra na natureza em quatro principais formas: sulfato (SO_4^{2-}), sulfeto (H_2S , HS^- , S^{2-}), enxofre elementar (S^0) e compostos orgânicos sulfídricos ($R-SH$) (KOYDON, 2004; LIMA, 2015). A formação de sulfeto acontece pelo processo biológico de redução de sulfato realizado pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) durante a digestão anaeróbia da matéria orgânica (ZHANG, 2013; LIMA, 2015; RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017). Em águas residuárias domésticas, o sulfato se encontra em uma concentração média de 30 mg L^{-1} (METCALF e EDDY, 2016). As principais atividades industriais nas quais o sulfato se encontra presente nos esgotos são: celulose e papel, fermentação, produção farmacêutica, produção de alimentos, operações de curtume, petroquímica e processos de mineração (HAO, 2014; ZHANG 2013; LIMA, 2015).

O sulfeto é corrosivo, podendo causar danos às paredes de reatores feitos de concretos, sistemas de esgotamento e encanamentos de aço (KRAYZELOVA *et al.*, 2015; NGUYEN; KHANAL, 2018; PIKAAR *et al.*, 2014). De acordo com *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), uma agência americana ligada à Segurança no Trabalho, e a *Bureau of Labor Statistics* (BLS), o H_2S é um dos gases mais perigosos do mundo em ambientes de trabalho. De 2004 a 2014, aproximadamente 83 trabalhadores perderam suas vidas e 120 ficaram doentes e faltaram ao trabalho devido à exposição ao H_2S no local de trabalho (RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017).

Assim, o controle e produção deste vem sendo investigado por diferentes métodos que envolvem geralmente a precipitação de sulfeto com substâncias metálicas (por

exemplo, ferro, zinco, chumbo), a eliminação das bactérias redutoras de sulfato com biocidas (por exemplo, ozônio, peróxido de hidrogênio e cloro), o aumento do pH por dosagem alcalina, minimizando assim a transferência de sulfeto da fase líquida para a gasosa, além da adição de diferentes tipos de oxidantes (por exemplo, nitrato, nitrito e oxigênio) (LIU *et al.*, 2014).

Os métodos físico-químicos de remoção de sulfeto de hidrogênio presente no biogás de sistemas anaeróbios de tratamento de resíduos sólidos e líquidos são caracterizados, em geral, por um alto consumo de produtos químicos e de energia com operações em altas temperaturas e pressões, ou seja, um alto custo, gerando também subprodutos indesejáveis (GABRIEL e DESHUSSES, 2003; SYED *et al.*, 2006; KLOK *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2018). Por outro lado, os métodos biológicos apresentam baixo custo operacional e baixa ou nenhuma utilização de produtos químicos (GUERRERO *et al.*, 2015; KRAYZELOVA *et al.*, 2015; MAHMOOD *et al.*, 2007).

Microaeração é a dosagem de pequenas quantidades de ar ou oxigênio puro, escolhidos de acordo com o propósito da microaeração e com o custo associado, em um sistema anaeróbio (NGUYEN; KHANAL, 2018), podendo ser dosado uma vez, intermitentemente ou continuamente em diferentes estágios da digestão anaeróbia (pré-tratamento, digestão ou pós-digestão) (GIROTTI *et al.*, 2018; NGUYEN; KHANAL, 2018). A referida técnica vem sendo utilizada para purificação *in-situ* de biogás, removendo o H₂S formado em sistemas de tratamento de esgotos com concentrações baixas e elevadas de sulfato. Normalmente, excelentes eficiências de remoção vêm sendo conseguidas, contudo, para o sulfeto dissolvido, baixas a moderadas eficiências vêm sendo encontradas (SOUSA, 2017; DOS SANTOS, 2019).

Desnitrificação é o processo no qual nitrato ou nitrito são convertidos, sendo reduzidos suscetivelmente, em gás nitrogênio, necessitando de doadores de elétrons para isto (CAPUA *et al.*, 2019). No processo de remoção de sulfeto por desnitrificação autotrófica, os processos de desnitrificação e oxidação de sulfeto são combinados, onde nitrato e nitrito são alternativas de aceptores de elétrons para a oxidação do sulfeto, recebendo elétrons provenientes H₂S ou de suas formas ionizadas (HS⁻/S²⁻), sendo ambos removidos simultaneamente (SPOSOB *et al.*, 2018; SPOSOB; BAKKE; DINAMARCA, 2017).

No processo de remoção de sulfeto por desnitrificação, a maioria dos experimentos focam em nitrato como acceptor de elétrons (MORAES; SOUZA; FORESTI, 2012), enquanto o nitrito é pouco estudado e precisa ser investigado (MUNZ

et al., 2015), apesar de já existirem alguns estudos sobre. Trabalhos que associem os processos de desnitrificação autotrófica e de microaeração em busca de melhores eficiências de remoção de sulfeto também são pouco estudados e necessitam de mais investigação. Diante deste contexto, o presente trabalho combina ambos os processos, onde a microaeração tem como objetivo a remoção de sulfeto gasoso e a desnitrificação autotrófica tem como objetivo a remoção do sulfeto dissolvido, utilizando nitrito como uma alternativa ao nitrato na função de acceptor de elétrons, de forma que quantidade de sulfeto em ambas as formas seja a menor possível.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção de sulfeto dissolvido e gasoso pelo processo de desnitrificação autotrófica associado à microaeração em reator anaeróbio tratando esgoto sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Investigar o efeito da adição de diferentes concentrações de nitrito para remoção do sulfeto dissolvido;
- ii. Avaliar a remoção do sulfeto gasoso por microaeração no *headspace* como uma estratégia de purificação *in-situ* do biogás;
- iii. Associar ambos os processos estudados para remover o sulfeto da fase líquida e gasosa;
- iv. Avaliar o impacto das referidas estratégias na estabilidade operacional do reator anaeróbio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CICLO DO ENXOFRE

O ciclo do enxofre ocorre em ambientes naturais, onde reações de transformação sequencial convertem átomos de enxofre em vários estados intermediários de valência, o que faz com que este seja considerado um dos ciclos mais complexos existentes (LIN *et al.*, 2018; MUYZER; STAMS, 2008) (Tabela 1), se conectando com os ciclos de carbono, nitrogênio e fósforo devido às propriedades bioquímicas análogas.

Tabela 1: Estados de oxidação dos compostos de enxofre

<i>Composto</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Estado de oxidação</i>
Enxofre orgânico (p. ex: mercaptanas e dissulfetos)	R-SH, RS-SR	-2
Sulfeto	H ₂ S, HS ⁻ e S ²⁻	-2
Polissulfeto	S(S) _n S ⁻	-1
Enxofre elementar	S ⁰	0
Tiosulfato	S ₂ O ₃ ²⁻	+2
Dióxido de enxofre e sulfito	SO ₂ e SO ₃ ²⁻	+4
Trióxido de enxofre e sulfato	SO ₃ e SO ₄ ²⁻	+6

Fonte: Dos Santos (2019).

Muitos desses compostos químicos, apresentados na Tabela 1, encontram-se em pequenas quantidades na natureza, sendo alguns destes intermediários de reações bioquímicas cuja concentração está diretamente relacionada a algumas condições ambientais, como pH, potencial redox e temperatura (PAUL E CLARK, 1989; SCHMIDELL *et al.*, 2007).

Na natureza, as principais formas de enxofre encontradas são: sulfato (SO₄²⁻), sulfeto (H₂S, HS⁻, S²⁻), enxofre elementar (S⁰) e compostos orgânicos sulfídricos (R-SH). O tipo de sulfeto depende do pH. Em um meio ácido, o sulfeto será volátil em forma de H₂S; em um meio neutro, o HS⁻ é a forma predominante; e, em um meio básico, S²⁻ é a forma dominante (KOYDON, 2004; LIMA, 2015).

3.2 PRESENÇA DE ENXOFRE NAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS

O H₂S geralmente está presente no biogás, em tanques sépticos e em esgotos domésticos e industriais (SPOSOB; BAKKE; DINAMARCA, 2017). Essa presença está associada ao processo biológico de conversão de sulfato (SO₄²⁻) em sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) durante a digestão anaeróbia de matéria orgânica (ZHANG, 2013; LIMA, 2015; RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017). Em águas residuárias domésticas, o sulfato se encontra em uma concentração média de 30 mg L⁻¹ (METCALF e EDDY, 2016). As principais atividades industriais nas quais o sulfato se encontra presente nos esgotos são: celulose e papel, fermentação, produção farmacêutica, produção de alimentos, operações de curtume, petroquímica e processos de mineração (HAO, 2014; ZHANG 2013; LIMA, 2015).

No Brasil e na Colômbia, valores entre 40 a 70 mg SO₄²⁻ L⁻¹ foram relatados em alguns trabalhos no tratamento anaeróbio de esgotos sanitários. Em outros lugares, onde vários reatores UASB foram recentemente construídos, problemas graves devido à presença de níveis muito altos de sulfato no esgoto foram encontrados, como no Egito, onde se encontram concentrações de 100 - 500 mg SO₄²⁻ L⁻¹ (VAN HAANDEL E VAN DER LUBBE, 2012; LIMA, 2015).

3.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO ANAERÓBIO

3.3.1 *Reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente – UASB*

O reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB ou RAFA) é um típico tratamento anaeróbio que vem sendo utilizado desde a década de 1970 e é empregado em 80% de todo o tratamento anaeróbio de efluentes em todo o mundo (ABBASI; ABBASI, 2012; WU *et al.*, 2018). Segundo Chernicharo (2007), o processo consiste basicamente em um fluxo ascendente de esgoto atravessando um lodo denso com elevada atividade, onde ocorre a digestão anaeróbia. Próximo ao fundo do reator, o lodo é denso, apresenta elevada capacidade de sedimentação e é chamado de leito de lodo. Acima deste, desenvolve-se uma zona de crescimento bacteriano mais disperso e leve, denominada manta de lodo, na qual os sólidos apresentam velocidades de sedimentação mais baixas. A estabilização da matéria orgânica ocorre em ambos, e a mistura do sistema é promovida através do fluxo ascensional do esgoto e das bolhas de gás.

O esgoto entra pelo fundo do reator, percorre a biomassa de elevada atividade, onde a matéria orgânica solúvel é degradada e transformada em biogás, até chegar em um dispositivo chamado separador trifásico. Este separa os gases formados da mistura líquida de tal forma que uma zona propícia a sedimentação seja criada no extremo superior do reator, evitando que as partículas que se desprendem da manta de lodo por causa da velocidade do líquido e da produção de gás sejam arrastadas para fora do sistema, permitindo assim que estas retornem para a câmara de digestão (CHERNICHARO, 2007; SCHMIDELL, 2007). O efluente sai por um decantador interno localizado logo acima do separador trifásico.

O bom funcionamento desse sistema requer um lodo de boa qualidade, com uma concentração de sólidos totais de 40 a 100 g ST L⁻¹ e com flocos ou grânulos de 1 a 5 mm, sendo esses parâmetros obtidos através de uma seleção artificial imposta, onde o lodo mais leve e de má qualidade é arrastado para fora do sistema e o de boa qualidade é retido no sistema (CHERNICHARO, 2007).

Segundo Guerrero *et al.*, (2015), a aplicação de processos anaeróbios no tratamento resíduos líquidos e sólidos aumentaram significativamente nos últimos anos devido principalmente ao desenvolvimento do reator UASB. A principal vantagem que os processos anaeróbios têm em relação aos processos aeróbios é que a transformação da matéria orgânica é obtida com um baixo consumo de energia. Quando comparado com os resultados de um processo aeróbio, aproximadamente 60% da energia é consumida durante a síntese de uma nova biomassa, e 40% da energia é perdida como calor de reação. Já durante um processo anaeróbio, quase 90% da energia originalmente existente no substrato é retida como biogás, e apenas 7% da energia inicial é perdida como calor de reação. Além disso, 50% do carbono no substrato é convertido em biomassa, e 50% é convertido em CO₂ no processo aeróbio, enquanto que, durante os processos anaeróbios, aproximadamente 95% da matéria orgânica é convertida em biogás (CH₄, CO₂) e apenas 5% convertidos em biomassa. Portanto, a produção de biogás gera ou recupera energia em vez de apenas economizar energia. Uma das principais desvantagens desse processo é a formação de sulfeto através da redução de sulfato.

3.4 MICROBIOLOGIA DOS PROCESSOS ANAERÓBIOS

A digestão anaeróbia é um processo de estabilização biológico complexo que segue uma série de etapas bioquímicas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e

metanogênese), realizadas por variados tipos de microrganismos, onde cada grupo excreta produtos metabólicos que são substratos para outros grupos de microrganismos (NGUYEN; KHANAL, 2018). Esse processo ocorre na ausência de oxigênio molecular e tem como produtos finais metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (CASSINI, 2003), que se desprendem da água residuária, formando uma fase gasosa chamada biogás. Em reatores anaeróbios, a formação de metano, principal constituinte do biogás, é altamente desejável, visto que a matéria orgânica, geralmente medida em DQO, é removida da fase líquida para a gasosa, pois o metano é pouco solúvel na água.

3.4.1 Etapas da digestão anaeróbia

A hidrólise é a primeira etapa do processo de digestão anaeróbia, onde o material orgânico particulado (proteínas, carboidratos, lipídios) é convertido em compostos dissolvidos com menor peso molecular (aminoácidos, açúcares, ácidos graxos) pelas bactérias fermentativas hidrolíticas, na presença de exo-enzimas que são excretadas pelas bactérias fermentativas. Em muitos casos, a velocidade da hidrólise pode ser uma etapa limitante para todo o processo de digestão anaeróbia (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Na segunda etapa, chamada acidogênese, os compostos dissolvidos gerados na hidrólise são convertidos em substâncias orgânicas simples, como ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGV), álcoois, ácido lático e compostos minerais, por bactérias anaeróbias obrigatórias, em sua maioria (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994), mas existem algumas bactérias facultativas que metabolizam o material orgânico por via oxidativa. Em sistemas anaeróbios, isso é importante, pois o oxigênio dissolvido, eventualmente presente, poderia se tornar uma substância tóxica para as arqueias metanogênicas se não fosse removido pelas bactérias acidogênicas facultativas.

Os ácidos graxos voláteis e os outros compostos formados na acidogênese são convertidos em substratos para a produção de metano, acetato, hidrogênio e dióxido de carbono pelas bactérias acetogênicas, que sobrevivem em relação de simbiose com as arqueias metanogênicas, na terceira etapa conhecida por acetogênese (CAMPOS, 1999).

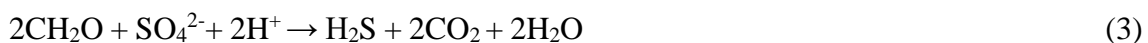
Por fim, na metanogênese, o metano é produzido pela redução do ácido acético pelas arqueias acetotróficas ou a partir da redução do dióxido de carbono pelas arqueias hidrogenotróficas, de acordo com as equações a seguir:



As arqueias metanogênicas acetotróficas geralmente limitam a velocidade de transformação de material orgânico complexo, pois as hidrogenotróficas crescem mais rapidamente que elas. Há ainda um outro processo que pode ocorrer em reatores anaeróbicos na presença de sulfato, chamado sulfetogênese.

3.4.2 Sulfetogênese

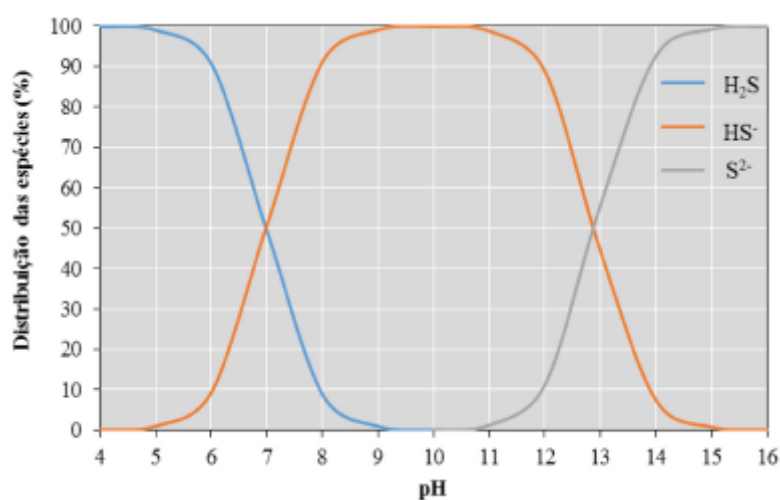
Em condições anaeróbicas, a presença de sulfato no esgoto permite o desenvolvimento das bactérias redutoras de sulfato (BRS), microrganismos anaeróbicos que degradam e utilizam matéria orgânica ou H_2 como doadores de elétrons e reduzem sulfato e outros compostos a base de enxofre a sulfeto gasoso e dissolvido (AUGUET *et al.*, 2016; CHERNICHARO, 2007; WU *et al.*, 2018), ou seja, diminuindo a produção de metano (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). De acordo com Gilbert *et al.* (2002), esse processo ocorre de acordo com a equação a seguir, na qual CH_2O representa um composto orgânico:



As bactérias redutoras de sulfato competem com as arqueias metanogênicas e com as bactérias acetogênicas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011; WU *et al.*, 2018). As BRS podem ser classificadas em dois tipos, de acordo com diferentes caminhos metabólicos para a conversão da matéria orgânica (CHERNICHARO, 2007; WU *et al.*, 2018): bactérias redutoras de sulfato na oxidação incompleta (BRS-OI) do material orgânico, que preferem a conversão para acetato ao invés de CO_2 e utilizam etanol como doador de elétrons (HAO *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2018) WU *et al.*, 2018) e bactérias redutoras de sulfato na oxidação completa (BRS-OC) do material orgânico, que convertem acetato principalmente, em CO_2 ou HCO_3^- . Tanto as BRS-OI quanto as BRS-CO apresentam vantagens termodinâmicas e cinéticas na digestão anaeróbia, mas as BRS-CO podem superar as arqueias metanogênicas utilizando o acetato e elevar ainda mais a concentração de sulfeto no reator (CHEN *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2018).

O sulfeto formado se dissocia em água e tem relação com o pH e a temperatura do meio. Segundo Van Haandel e Van Der Lubbe (2012), o pH da reação de dissociação do H_2S para HS^- é 6,96, ou seja, em um pH de 7,0 a 9,0 (faixa de pH usualmente associada a digestão anaeróbia), o H_2S estará presente na forma dissociada (menos tóxica): variando de 50% de HS^- em um pH = 7 a 90% HS^- em um pH = 8, conforme a Figura 1. Em um pH médio de 7,4, o sulfeto estará com 30% de H_2S e 70% de HS^- (RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017). Para pH inferior a 7,0 a forma molecular que se encontra predominantemente é o H_2S .

Figura 1: Formas de sulfeto para diferentes valores de pH



Fonte: Dos Santos (2019)

3.5 PROBLEMÁTICA DO SULFETO

Um das principais desvantagens dos reatores anaeróbios é o odor característico e desagradável que o sulfeto produz. Nos últimos anos, o controle de odores se tornou uma das principais considerações na elaboração de projetos e operação das redes coletoras, no tratamento e na disposição final de esgoto, principalmente em relação a aceitação pública de tais instalações. Projetos já foram rejeitados em vários locais por conta dos odores (NUVOLARI, 2003).

De acordo com a NBR 9896/1993, o odor é definido como uma sensação que resulta da excitação dos órgãos olfativos, ou seja, o ato de perceber um cheiro. Em uma estação de tratamento de água residuária, os principais compostos odoríficos são provenientes de uma mistura complexa de moléculas com enxofre (H_2S , mercaptanas e outros compostos reduzidos a base de enxofre), nitrogênio (NH_3 e aminas), fenóis,

aldeídos, álcoois e ácidos orgânicos (MORALES, 2012). O gás sulfídrico (H_2S) é considerado o principal composto responsável pela percepção de odores em estações de tratamento de esgotos, principalmente pelo fato de o sistema olfativo humano ser capaz de detectá-lo em baixas concentrações, cerca de 5 ppb (LUPATINI, 2007; CARVALHO, 2013) e 0,3 ppm, concentrações menores que os mais sensíveis aparelhos de monitoramento de H_2S (RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017).

Outras desvantagens existentes são a competição entre as bactérias redutoras de sulfato e as arqueias metanogênicas, onde uma menor quantidade de elétrons é obtida para metanogênese, gerando um declínio na produção de biogás, causando problemas se este for utilizado para produção de energia (POKORNA; ZABRANSKA, 2015), e a toxicidade resultante do acúmulo de intermediários metabólicos, como ácidos graxos voláteis (AGV), levando à acidificação do reator, a uma diminuição acentuada na eficiência de remoção da demanda química de oxigênio e, eventualmente, um colapso no processo (WU et al., 2018). Além disso, o sulfeto é corrosivo e pode causar danos às paredes de reatores feitos de concretos, sistemas de esgotamento e encanamentos de aço (KRAYZELOVA *et al.*, 2015; NGUYEN; KHANAL, 2018; PIKAAR *et al.*, 2014). A reabilitação e substituição dos canos de esgoto danificados é bastante cara. De acordo com a United States Environmental Protection Agency, em 2010, somente nos EUA, a reabilitação de esgotos poderia custar até 3,2 bilhões de dólares por ano.

De acordo com Occupational Safety and Health Administration (OSHA), uma agência do departamento de trabalho dos Estados Unidos, e Bureau of Labor Statistics (BLS), o H_2S é um dos gases mais perigosos do mundo em ambientes de trabalho. De 2004 a 2014, aproximadamente 83 trabalhadores perderam suas vidas e 120 ficaram doentes e faltaram o trabalho devido a exposição ao H_2S no local de trabalho (RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017).

Percebe-se que os problemas relacionados ao sulfeto são graves e variados, atingindo tanto os microrganismos quanto os seres humanos, devendo ser, portanto, removido.

3.6 TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DE SULFETO

Devido às dificuldades anteriormente mencionadas, alguns métodos já foram desenvolvidos para a remoção do sulfeto, tanto na fase gasosa como na fase líquida. Os métodos podem ser divididos em físico-químicos, caracterizados, em geral, por um alto

consumo de produtos químicos e de energia com operações em altas temperaturas e pressões, ou seja, um alto custo, gerando também subprodutos indesejáveis (GABRIEL e DESHUSSES, 2003; SYED *et al.*, 2006; KLOK *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2018) e métodos biológicos, que apresentam baixo custo operacional e baixa ou nem uma utilização de produtos químicos (GUERRERO *et al.*, 2015; KRAYZELOVA *et al.*, 2015; MAHMOOD *et al.*, 2007). Uma breve descrição dos principais métodos será dada a seguir, com ênfase nas tecnologias de desnitrificação autotrófica e microaeração, testadas neste trabalho.

3.6.1 Remoção na fase gasosa

3.6.1.1 Precipitação e oxidação química

A remoção química de sulfetos pode se dar por precipitação, na qual um precipitado de sulfeto metálico altamente insolúvel é formado pela adição de sais de ferro (principalmente), zinco, chumbo ou cobre (ZHANG *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2010), pela adição de oxidantes como ar, oxigênio e nitrato (ZHANG *et al.*, 2008; GUTIERREZ *et al.*, 2013; LIMA, 2015) ou ainda fortes oxidantes como peróxido de hidrogênio, hipocloritos, cloro e permanganato de potássio (JIANG *et al.*, 2010). Os sulfetos metálicos formados ficam retidos no sistema, ou seja, sua forma gasosa é impedida de ser emitida para atmosfera. Uma das grandes desvantagens da técnica de precipitação é justamente a formação de grandes volumes de materiais inertes retidos no reator, que resulta em problemas operacionais para o processo. Os altos custos de aquisição dos produtos químicos utilizados em ambas as técnicas também são uma grande desvantagem, pois tornam economicamente inviável o uso dessas técnicas para remoção de grandes concentrações de gases odorantes (LIMA, 2015).

3.6.1.2 Biofiltração

Biofiltração é o processo no qual um gás com um poluente alvo atravessa um meio suporte inorgânico ou orgânico poroso (GÓMEZ-BORRAZ *et al.*, 2017; VIKRANT *et al.*, 2018). A biodegradação dos contaminantes ocorre no biofilme formado no meio suporte, que é composto por microrganismos e água, onde as moléculas poluentes são absorvidas a partir da fase gasosa (GÓMEZ-BORRAZ *et al.*, 2017).

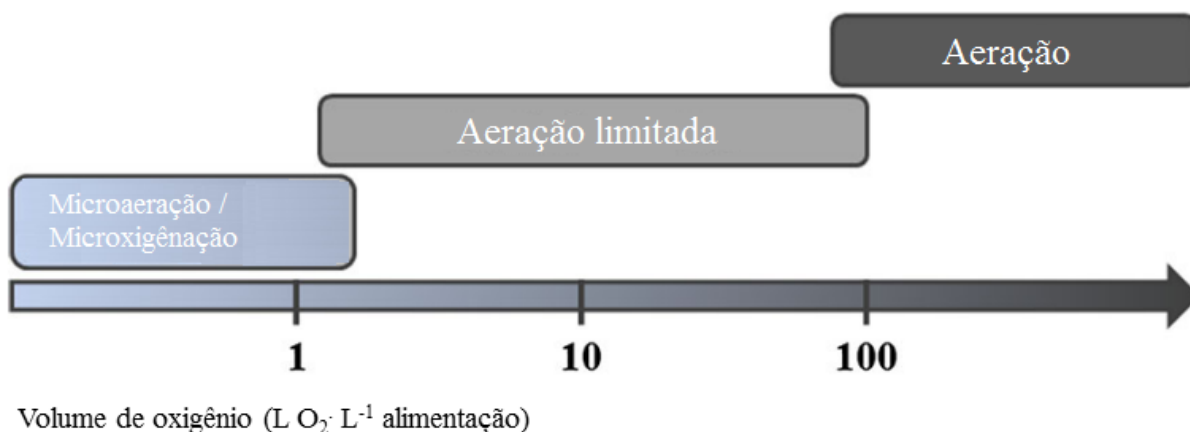
A transferência de poluentes e a cinética da biodegradação estão sujeitas às características do material do leito, tais como retenção de água, nutrientes, valor de pH e propriedades mecânicas (GÓMEZ-BORRAZ et al., 2017). Apesar de algumas desvantagens da biofiltração, como ser sensível às condições de operação/contaminação e ser um processo relativamente lento (LESTARI et al., 2016), esta é amplamente utilizada para remoção de H₂S (HABEEB et al., 2018).

3.6.1.3 Microaeração

Microaeração é a dosagem de pequenas quantidades de ar ou oxigênio puro, escolhidos de acordo com o propósito da microaeração e com o custo associado, em um sistema anaeróbio (NGUYEN; KHANAL, 2018), podendo ser dosado uma vez, intermitentemente ou continuamente em diferentes estágios da digestão anaeróbia (pré-tratamento, digestão ou pós-digestão)(GIROTTI et al., 2018; NGUYEN; KHANAL, 2018).

Diferentes terminologias vêm sendo usadas em referência a esse processo. Na maioria dos casos, o termo microaeração é utilizado quando o gás usado é ar e microoxigenação quando o gás usado é oxigênio (KRAYZELOVA et al., 2015). Em relação a concentração de oxigênio, os termos "aeração/ oxigenação" compreendem uma dosagem alta, de 102 a 218 L O₂ L⁻¹ (BEKMEZCI et al., 2011). Para quantidades de oxigênio entre 2,6 e 6,4 L O₂ L⁻¹ (LOHWACHARIN; ANNACHHATRE, 2010) ou 5,1 L O₂ L⁻¹ (ZHOU, 2007), os autores usaram o prefixo "limitado". O prefixo "micro" é utilizado quando a quantidade de oxigênio está entre 0,03 a 1,27 L O₂ L⁻¹ (DÍAZ et al., 2011a; KRAYZELOVA et al., 2014; RODRÍGUEZ; LOPES; GARCÍA-ENCINA, 2012). No entanto, Van Der Zee *et al.* (2007) usaram o prefixo "moderado" para alimentação de 0,74 a 0,94 LO₂ L⁻¹. Vale ressaltar que não existe uma regra clara e que todos os autores adotem (KRAYZELOVA et al., 2015).

Figura 2: Terminologia utilizada para dosagens de ar/oxigênio baseada na quantidade de oxigênio dosado



Fonte: Krayzelova et al., (2015).

A taxa de microaeração varia dependendo da finalidade, como o controle da acumulação e produção de ácido graxos voláteis, estabilização do processo de digestão anaeróbia, eliminação do sulfeto de hidrogênio, aumento da hidrólise e rendimento total de metano (NGUYEN; KHANAL, 2018).

Em biorreatores com uma alimentação rica em SO₄²⁻, existe uma coexistência de bactérias redutoras de sulfato (BRS), que reduzem sulfato para sulfeto por via dissimilatória, e de bactérias oxidadoras de sulfato (BOS) (NGUYEN; KHANAL, 2018). A remoção biológica do sulfeto de hidrogênio (H₂S) do biogás em condições microaeróbias requer um aceptor de elétrons e é baseada na oxidação bioquímica de sulfeto para enxofre elementar (S₀) ou / e sulfato (SO₄²⁻) pelas BOS (KRAYZELOVA et al., 2015; NGUYEN; KHANAL, 2018).

A microaeração cria um ambiente único com condições anaeróbias e aeróbias, mantendo nichos para microrganismos anaeróbios e microaeróbios em tal ambiente. A parte externa das bactérias facultativas provavelmente atua tanto como escudo físico quanto biológico contra o oxigênio, protegendo assim as bactérias e arqueias anaeróbias estritas, permitindo que elas sobrevivam e funcionem efetivamente sob condições microaeróbias (NGUYEN; KHANAL, 2018). É importante ressaltar que mudanças na concentração de ácidos graxos voláteis, H₂ e CO₂ nos processos operando sob condições microaeróbias podem afetar as comunidades de arqueias e, portanto, a via metanogênica dominante (NGUYEN; KHANAL, 2018).

As BOS atuantes nesse processo são, principalmente, as quimiotróficas, que utilizam oxigênio como aceptor de elétrons para os elétrons que são doados pelo sulfeto

e usam CO₂ e matéria orgânica como fonte de carbono e energia (NGUYEN; KHANAL, 2018). Como a microaeração geralmente acontece em fermentadores anaeróbios escuros, as BOS fototróficas, que utilizam energia solar como fonte de energia, não são envolvidas nesse processo (KRAYZELOVA et al., 2015).

De acordo com Jenicek *et al.*, (2011), a adição de oxigênio aumentou as atividades das BOS, resultando em uma remoção de H₂S maior que 99% no biogás. Segundo Krayzelova *et al.* (2015), a remoção de H₂S pode ser calculada com base na relação molar O₂/S²⁻ de 0,5 a 1,5. Em concentrações de oxigênio abaixo de 0,1 mg L⁻¹, o enxofre elementar é o principal produto final da oxidação de sulfeto (Eq. 3), com uma oxidação parcial para tiosulfato (KRAYZELOVA et al., 2015). O sulfato é formado sob condições limitantes de sulfeto e implica em maior consumo de oxigênio por mole de sulfeto (Eq. 4). Ou seja, a formação de enxofre elementar ou sulfato é controlada pela quantidade de oxigênio dosada.



Teoricamente, 0,5 mol O₂/S²⁻ é necessário para a oxidação de sulfeto para enxofre elementar (Eq. 3). Segundo Alcântara *et al.*, (2004), estados estacionários produtores de enxofre foram alcançados em relações de O₂/S²⁻ variando de 0,5 a 1,5. A formação de enxofre elementar máxima (85% do enxofre total afluente) ocorreu na proporção de 0,5. Quando a relação foi aumentada para 2, o sulfeto foi completamente oxidado a sulfato. Em relações baixas de O₂/S²⁻ de 0,15 mol/mol, a atividade de oxidação de sulfeto diminuiu severamente. Segundo os autores, esse fato provavelmente esteve relacionado a uma limitação de oxigênio na cultura que promoveu o acúmulo de sulfeto no reator (ALCA; VELASCO; MUN, 2004). Em relações de 0,25 e 0,35, tiosulfato foi detectado na cultura.

Munz *et al.* (2009) observaram que, em alguns casos, menos de 0,5 mol/mol de

O_2/S^{2-} foi necessário para a uma oxidação bem-sucedida de sulfeto para enxofre elementar. Autores observaram 91, 87 e 85% de sulfeto sendo convertidos a enxofre elementar na proporção O_2/S^{2-} de 0,015, 0,005 e 0,03 mol/mol, respectivamente. Além disso, a produção máxima de enxofre elementar diminuiu com o aumento do pH (de 85-91% para 53-59% em pH 8 e 9, respectivamente), indicando que o pH tem um papel importante na oxidação do sulfeto, visto que o valor do pH influencia na distribuição de sulfeto entre as fases líquida e gasosa e é particularmente importante quando apenas o H_2S é removido por microaeração no *headspace* (KRAYZELOVA et al., 2015).

Segundo Klok *et al.* (2013), a oxidação biológica de sulfeto depende significativamente da concentração deste, e a atividade oxidante de sulfeto aumentou quando sua concentração aumentou de 0 a 0,15 mmol L⁻¹. Nas concentrações de 0,3 a 1,0 mmol L⁻¹, a atividade biológica diminuiu gradualmente e aumentou novamente nas concentrações de 1,0 a 5,0 mmol L⁻¹. Este foi, provavelmente, o resultado da adaptação de bactérias a altas concentrações de sulfeto. Buisman *et al.* (1990a) observaram que a oxidação química do sulfeto foi maior quando a taxa de enxofre afluyente aumentou.

Além das relações de O_2/S^{2-} , um dos parâmetros mais importantes a ser levado em consideração é o ponto de dosagem do de oxigênio. Vários autores comparam a eficiência da microaeração quando o ar é dosado no *headspace*, parte superior do reator, ou na fase líquida de digestores anaeróbicos. A injeção de ar ou oxigênio no *headspace* do reator tem sido amplamente praticada para a remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás, com eficiência de remoção de até 99% (KRAYZELOVA et al., 2015). No entanto, devido à limitação da difusão ar/oxigênio na interfase gás-líquido, especialmente em condições de alto teor de sólidos, esse método de microaeração não remove sulfeto dissolvido na fase líquida ou melhora a taxa de hidrólise (BOE et al., 2010; KRAYZELOVA et al., 2015; SHEETS; GE; LI, 2015).

Quando a dosagem acontece no *headspace*, o oxigênio pode reagir diretamente com o H_2S , diminuindo a quantidade de ar necessária para a remoção de uma determinada quantidade de sulfeto de hidrogênio e diminuindo também a contaminação do biogás por nitrogênio, principal composto do ar (KRAYZELOVA et al., 2015). Quando o ar é dosado no lodo, o contato intenso entre o oxigênio e a fase líquida facilitará a oxidação não específica de compostos orgânicos degradáveis, aumentando a dosagem de ar necessária e, portanto, a contaminação do biogás por nitrogênio (KRAYZELOVA et al., 2015).

A dosagem de ar na fase líquida também causa diminuição da concentração de sulfeto na fase líquida (KRAYZELOVA et al., 2014; ZHOU, 2007), mas sua diminuição

é geralmente apenas cerca de 20-30% (KRAYZELOVA et al., 2014) e não pode explicar a grande diminuição na concentração de H₂S no biogás. Isto implica que a maior parte da oxidação do H₂S ocorre no *headspace*, mesmo que o ar seja dosado na fase líquida. Em reatores sujeitos a microaeração, as BOS foram encontradas quase exclusivamente no *headspace* dos reatores ou na interfase gás-líquido, sugerindo também que a oxidação do sulfeto ocorreu lá (KRAYZELOVA et al., 2015).

A microaeração também pode acontecer em duas diferentes categorias de configuração: uma primeira, em que o oxigênio/ar é fornecido diretamente no reator onde ocorre a digestão anaeróbia completa e uma segunda, na qual a microaeração é realizada em uma câmara ou unidade separada (KRAYZELOVA et al., 2015).

Outros parâmetros de controle recomendados são proporcional-integral-derivativo (PID) e controle baseado no potencial de oxidação-redução (ORP/POR). No entanto, uma grande variação nos valores de ORP foi relatada durante a microaeração. Provavelmente, essa diferença é causada pela exclusividade de cada sistema e de suas condições operacionais (KRAYZELOVA et al., 2015). Além disso, muitas vezes não é claro se os resultados expressos utilizam eletrodo de hidrogênio como referência (ORPH) ou se utilizam eletrodo de cloreto de prata (ORP_{Ag}) (KRAYZELOVA et al., 2015).

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) não é um bom parâmetro de controle para o processo de microaeração, pois a formação de sulfato ou sulfeto elementar ocorre em concentrações de OD menores que 0,1 mg L⁻¹, que é o menor limite de detecção de eletrodos de oxigênio comumente disponíveis (Janssen et al. 1995).

3.6.2 Remoção na fase líquida

3.6.2.1 Adsorção

Adsorventes são sólidos porosos com grande área superficial disponível para a adsorção. Adsorção é um processo usado com o objetivo de separar misturas de líquido/gás, para remover ar ou contaminantes de água. A eficiência do processo depende das diferentes propriedades de superfície dos adsorventes, onde a diferença de tamanho dos poros tem destaque entre elas, e do composto a ser adsorvido, chamado adsorbato (KWAŚNY; BALCERZAK, 2016).

Alguns adsorventes como sílica gel (BELMABKHOUT; WEIRELD; SAYARI, 2009), alumina (BAE et al., 2009), zeólitas (ALONSO-VICARIO et al., 2010) e carvão

ativado (ELSAYED et al., 2009), sendo o último o mais versátil, são utilizados para a remoção de H_2S . O carvão ativado é bastante utilizado por possuir alta capacidade de adsorção, principalmente devido à distribuição da área superficial e volume e tamanho dos poros. Alguns produtos químicos cáusticos, como iodeto de potássio (KI), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), são adicionados para elevar a eficiência de remoção de sulfeto (CHOI et al., 2008; HABEEB et al., 2018).

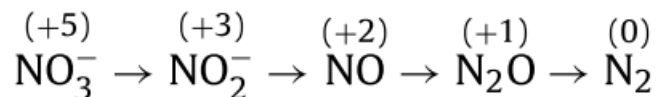
De acordo com Bandosz et al. (2000), os custos de aquisição dos produtos químicos encarecem o processo, assim como a formação de enxofre elementar, que se deposita sobre a superfície do carvão, esgotando-o e dificultando o emprego de técnicas de regeneração de baixo custo. Outra desvantagem do método é que os poluentes são transferidos apenas de fase (gasosa para matriz adsorção) ao invés de serem destruídos.

3.6.2.3 Desnitrificação Autotrófica

Desnitrificação é o processo no qual nitrato ou nitrito são convertidos, sendo reduzidos suscetivelmente, em gás nitrogênio, necessitando de doadores de elétrons para isto (CAPUA et al., 2019).

Figura 3: Processo de desnitrificação com os estados de oxidação.

Forma	Fórmula	Estado de oxidação
Nitrogênio molecular	N_2	0
Nitrogênio orgânico	Variável	Variável
Amônio livre	NH_3	-3
Ion amônio	NH_4^+	-3
Nitrito	NO_2^-	+3
Nitrato	NO_3^-	+5



Fonte: Dos Santos (2019) e Ghafari *et al.*, (2009)

No processo de remoção de sulfeto por desnitrificação autotrófica, os processos de desnitrificação e oxidação de sulfeto são combinados, onde nitrato e nitrito são alternativas de aceptores de elétrons para a oxidação do sulfeto, recebendo elétrons provenientes H_2S ou de suas formas ionizadas (HS^-/S^{2-}), sendo ambos removidos

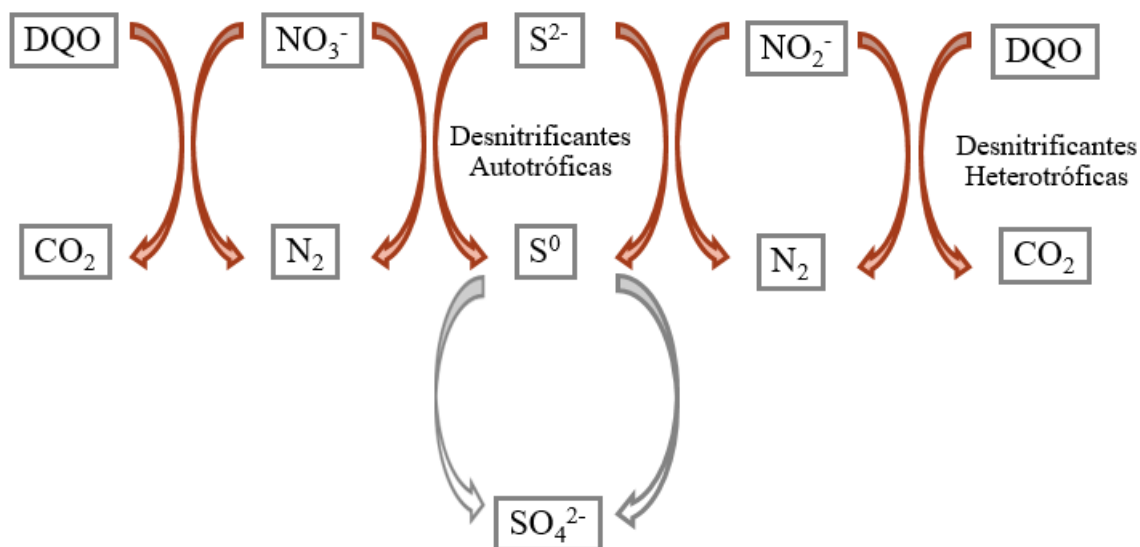
simultaneamente (SPOSOB et al., 2018; SPOSOB; BAKKE; DINAMARCA, 2017).

As atividades das bactérias oxidadoras de enxofre (BOS) quimiotróficas e fototróficas são responsáveis por esse processo. As BOS fototróficas utilizam a energia solar como fonte de energia e as BOS quimiotróficas tem como fonte de energia compostos químicos, onde oxigênio (espécies aeróbias) ou nitrato e nitrito (espécies anóxicas) servem como aceptores de elétrons para os elétrons liberados na oxidação de sulfetos (KRAYZELOVA et al., 2015). Essas bactérias também são capazes de usar outras formas de composto de enxofre reduzidos como doadores de elétrons para a desnitrificação autotrófica (MANCONI; CARUCCI; LENS, 2007; MORAES; SOUZA; FORESTI, 2012; SHOW; LEE; PAN, 2013). Para a remoção biológica de sulfetos, as BOS quimiotróficas são preferíveis (KRAYZELOVA et al., 2015; POKORNA; ZABRANSKA, 2015).

Nitrato e nitrito são constituintes usuais presentes em vários tipos de águas residuárias, mas podem ser adicionados sem alterações no sistema, sendo facilmente aplicados (AUGUET et al., 2016; SPOSOB; BAKKE; DINAMARCA, 2017) e podendo ser gerados separadamente em um reator de nitrificação, por exemplo, o que diminui os custos operacionais, principalmente devido a potência exigida em sistemas com aeração (BRITO et al., 2018; JING; PING; MAHMOOD, 2009; SRI SHALINI; JOSEPH, 2012). O nitrito pode ser inclusive gerado a partir da própria água residuária e já existem estudos nessa linha, como o de Zheng *et al.*, (2017), que converteu aproximadamente 50% do nitrogênio presente na urina do próprio esgoto em nitrito para controle de sulfeto, em um processo que envolve a separação da urina, sua conversão para nitrito e subsequente adição ao esgoto, que normalmente é acompanhada por uma adição de ácido para produzir ácido nitroso livre (FNA). Quando comparados com O_2 , NO_3^- e NO_2^- possuem a vantagem de serem altamente solúveis (JING; PING; MAHMOOD, 2009).

A Figura 4 apresenta as rotas envolvidas no processo de remoção de sulfeto por desnitrificação. Existe uma outra divisão de bactérias atuantes no processo de desnitrificação em bactérias desnitrificantes autotróficas, bactérias desnitrificantes heterotróficas e bactérias desnitrificantes mixotróficas, dependendo de onde vem a energia da oxidação, se é de compostos inorgânicos, orgânicos, ou ambos (CAPUA et al., 2019).

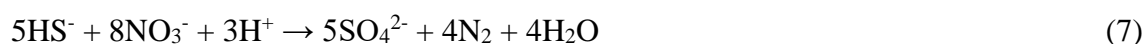
Figura 4: Rotas metabólicas envolvidas no processo de remoção de sulfeto por desnitrificação.



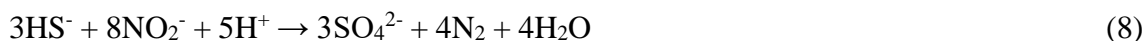
Fonte: Elaborado pela autora (2019)

As bactérias desnitrificantes autotróficas utilizam compostos inorgânicos como fonte de elétrons para a desnitrificação. O sulfeto é um composto inorgânico, podendo, portanto, ser utilizado por esta. Nesse processo, nitrato ou nitrito são reduzidos a gás nitrogênio e sulfeto é oxidado a enxofre elementar ou sulfato, dependendo do grau de oxidação. Por não utilizar substratos orgânicos para o crescimento bacteriano, na desnitrificação autotrófica a produção de biomassa e os custos operacionais são baixos (SAHINKAYA; DURSUN, 2012; SPOSOB; BAKKE; DINAMARCA, 2017). Vale ressaltar que CO_2 , composto inorgânico, pode ser usado na desnitrificação autotrófica como fonte de carbono para a construção de novo material celular (GHAFARI; HASAN; AROUA, 2009; NGUYEN; KHANAL, 2018; POKORNA; ZABRANSKA, 2015). Paralelamente a esse processo, as bactérias desnitrificantes heterotróficas utilizam a matéria orgânica (DQO) como fonte de elétrons, e esta é convertida em CO_2 (SHOW; LEE; PAN, 2013).

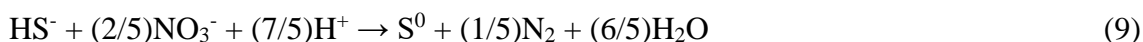
De acordo com Mahmood *et al.* (2007), as reações químicas estequiométricas para desnitrificação autotrófica de nitrato e nitrito, com oxidação completa de sulfeto, são dadas pelas equações (6) e (7), respectivamente. Segundo Jing *et al.* (2010), quando a oxidação parcial de sulfeto para enxofre elementar ocorre, as reações químicas são descritas nas equações (8) e (9):



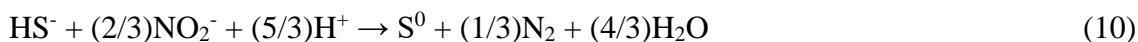
$$\Delta G^\circ = -3848 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -2944 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -252,8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -305,7 \text{ kJ/mol}$$

Através da análise da variação da energia livre padrão de Gibbs, percebe-se que as reações com oxidação completa de sulfeto são termodinamicamente mais favoráveis. Contudo, muitos estudos têm relatado a formação de enxofre elementar como um intermediário da desnitrificação autotrófica em função da concentração de sulfeto (CAPUA et al., 2019).

Tendo em vista a formação de S_0 , que é notada visualmente com a formação ou mudança de cor da biomassa para branca (MORAES; SOUZA; FORESTI, 2012), estudos vem sendo realizados com o intuito de aumentar a concentração deste (SPOSOB et al., 2018), otimizando as diferentes relações de carbono/nitrato/sulfato (HUANG et al., 2017). Este, pode ser usado como fertilizante ou fungicida, por exemplo (CHUNG et al., 2013; SPOSOB et al., 2018; TAN et al., 2016). Diferentemente do enxofre elementar “inorgânico”, a formação biológica de S_0 é caracterizada por ser hidrofílica (CAPUA et al., 2019; JANSSEN et al., 2009; SPOSOB et al., 2018).

A produção de S^0 e/ou SO_4^{2-} pode ser controlada pela relação de elétrons doadores e elétrons aceptores. De acordo com Sposob *et al.* (2018), a oxidação para enxofre elementar é possível para baixas relações de N/S, e, em altas relações, o doador de elétrons é oxidado para SO_4^{2-} . Cardoso *et al.* (2006) relataram que a taxa de geração de S_0 diminuiu gradualmente com o aumento da razão molar sulfeto/nitrato sob a relação molar fixa de carbono/nitrato de 1/1 em um reator UASB. Huang *et al.* (2015a) examinaram a influência das relações de $\text{S}_2^-/\text{NO}_3^-$, com uma razão molar variando de 5/2 a 5/9. A razão $\text{S}_2^-/\text{NO}_3^- = 5/6$ obteve os melhores resultados para uma alta taxa de recuperação de S_0 , com relação acetato- C/ $\text{NO}_3\text{-N}$ de 1/2. Cai *et al.* (2008) reportaram que a relação S/N controlada em 5/2 melhorou a remoção de S_2^- e NO_3^- quando comparada com razões de S/N de 5/5 e 5/8 em reatores anóxicos oxidantes de sulfeto, mas concluiu

que a recuperação de enxofre elementar não poderia ser garantida.

A razão entre enxofre e nitrogênio deve ser considerada, porém é importante ressaltar que a estequiometria do processo é flexível, uma vez que o processo converte sulfeto, nitrito ou nitrato e carbono (DQO) em enxofre elementar (S_0) ou sulfato (SO_4^{2-}), gás nitrogênio (N_2) e dióxido de carbono (CO_2), simultaneamente (SHOW; LEE; PAN, 2013), ampliando a faixa de valores das relações de S/N potencialmente adequados (MUNZ et al., 2015).

Jiang *et al.* (2010) testaram concentrações de 40 a 120 NO_2^- mg L^{-1} em reatores de ar pressurizados e concluiu que, em concentrações acima de 80 mg NO_2^- L^{-1} , era possível controlar completamente a redução de sulfato e, em concentrações menores que 40 mg NO_2^- L^{-1} , apenas um controle parcial do sulfeto foi atingido. Esses resultados se deviam a dois processos: a oxidação do sulfeto por bactérias oxidadoras de sulfeto e a um declínio nas atividades das bactérias redutoras de sulfato. Porém, a produção de metano caiu e conclui-se que a metanogênese era mais suscetível ao nitrito do que as bactérias redutoras de sulfato. A recuperação das atividades de ambos depois da adição de nitrito segue o recrescimento das bactérias envolvidas nos processos, sugerindo o efeito letal do nitrito para esses microrganismos. Para atingir um certo nível de inibição, um tempo de exposição mais longo poderia compensar uma menor concentração de nitrito e vice-versa, existindo uma concentração mínima de nitrito e tempo de exposição necessário para um nível de inibição.

Brito *et al.* (2018) estudaram sobre o efeito que a mudança de nitrato para nitrito como o acceptor de elétrons tem sobre a eficiência de remoção de H_2S em um filtro biológico percolador (FBP) e concluiu que o nitrito é viável como acceptor, com uma remoção de $94.74 \pm 0.01\%$, porém mais nitrogênio foi necessário para oxidar o sulfeto. Quando nitrato foi utilizado, uma proporção de 0,4 e 1,6 mol-N/mol-S foi necessária para oxidação parcial e total, respectivamente, e com o nitrito, 0,67 e 2,67 mol-N/ mol-S.

A maioria dos trabalhos foca em nitrato como acceptor de elétrons no processo de desnitrificação (MORAES; SOUZA; FORESTI, 2012), enquanto o nitrito é pouco estudado e precisa ser investigado (MUNZ et al., 2015), apesar de já existirem alguns trabalhos, como os descritos anteriormente.

3.7 DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA ASSOCIADA À MICROAERAÇÃO

Oxigênio, nitrato ou nitrito são os mais comuns aceptores de elétrons no processo

de oxidação de sulfeto durante o processo de dessulfurização biológica (ZHANG et al., 2019). A versatilidade das BOS possibilita a utilização e associação destes na desnitrificação e na microaeração. Como dito anteriormente, as bactérias oxidadoras de sulfato podem oxidar o sulfeto utilizando oxigênio, nitrito e nitrato como acceptor de elétrons. Baspinar *et al.* (2011) atingiram eficiências maiores que 95% em um experimento realizado em um biofiltro associando ambos os processos, com uma taxa ótima de água residual nitrificada/biogás de 2-3m³.

Bayrakdar *et al.* (2016) alcançaram uma eficiência de remoção de 95% de sulfeto e 90% de nitrato quando o pH do afluente foi de 7.7 em um reator de leito fixo de fluxo ascendente (UFBR). No entanto, a entrada do UFBR foi entupida várias vezes devido ao acúmulo de partículas elementares de enxofre produzidas biologicamente, e o entupimento resultou em problemas operacionais. Quando o UFBR foi alimentado com o H₂S absorvido do biogás e operado com um pH afluente de 8–9, aproximadamente 98% de sulfeto e 97% de nitrato foram removidos. No biogás, 95% de sulfeto foi removido na forma de enxofre elementar, e o efluente foi reutilizado para recirculação sem problemas de entupimento.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 LOCALIZAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

O experimento ocorreu no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABOSAN) da Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Fortaleza – Ceará.

4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA

A água residuária usada foi sintética, preparada utilizando água, meio basal (macro e micronutrientes), tampão, etanol como fonte de carbono ($1,0 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$), sulfato de sódio (Na_2SO_4) como fonte de sulfato ($0,1 \text{ g SO}_4^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$) e nitrito de sódio (NaNO_2) em concentrações variadas como fonte de nitrito. O meio basal foi preparado de acordo com Dos Santos (2005). Para que o pH permanecesse próximo a 7,0, a solução foi tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO_3), em uma proporção de 1 g de NaHCO_3 para cada 1 g de DQO. Todos os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem purificação adicional.

4.3 INÓCULO

O reator foi inoculado com lodo anaeróbio proveniente de um reator UASB que tratava esgoto doméstico, sendo a estação de tratamento de responsabilidade da Companhia de Água e Esgoto do Ceará – CAGECE. As concentrações do inóculo, em termos de sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV), foram, respectivamente, $90 \text{ g ST}\cdot\text{L}^{-1}$ e $56 \text{ g STV}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.4 SISTEMA EXPERIMENTAL

A investigação experimental consistiu na instalação e operação de um reator em escala experimental, de acordo com o a Tabela 2. Os materiais utilizados para confecção do reator foram tubos e conexões de PVC para esgoto (Figura 5). O reator era alimentado por meio de bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) através de tubos flexíveis de Tygon® (Cole-Parmer, EUA) e operado à temperatura ambiente de aproximadamente 28

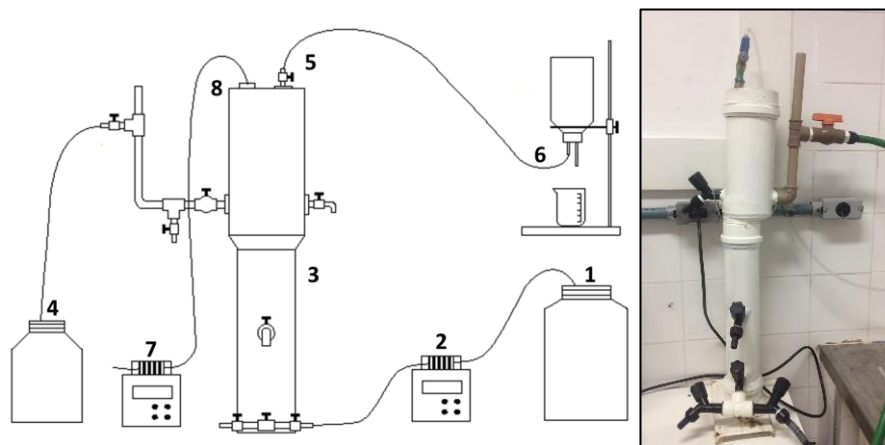
°C. O biogás produzido era coletado e medido por deslocamento de líquido através de um frasco Mariotte com solução salina de 25 g.L^{-1} de NaCl e acidificada com HCl até pH menor que 2 para evitar a solubilização dos gases produzidos durante a digestão anaeróbia.

Tabela 2: Parâmetros de projeto do reator experimental.

Volume útil (L)	3
Volume total (L)	3,5
Volume <i>Headspace</i> (L)	0,5
Altura total (m)	0,64
Diâmetro maior (mm)	100
Diâmetro menor (mm)	75
Material Construtivo	PVC
Tempo de detenção hidráulica (h)	8
Vazão afluyente (L/d)	9

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Figura 5: Esquema e foto do Reator UASB



1, afluyente; 2, bomba peristáltica (alimentação); 3, reator UASB; 4, efluente; 5, biogás; 6, medidor de gás.

Fonte: elaborada pela autora (2019).

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A pesquisa consistiu em sete fases operacionais, quais sejam: anaeróbia (fase I) (controle), adição de nitrito nas fases II (50 mg L^{-1}), III (100 mg L^{-1}) e IV (150 mg L^{-1}), adição de nitrito (150 mg L^{-1}) conjuntamente à microaeração ($0,1 \text{ mL ar min}^{-1}$) na fase V,

apenas microaeração ($0,1 \text{ mL ar min}^{-1}$) na fase VI, sendo retornadas, na fase VII, às mesmas condições anaeróbias da fase I. As diferentes concentrações de nitrito foram testadas com o objetivo de remover a fração dissolvida de sulfeto (II a IV). A microaeração teve como objetivo a remoção da fração gasosa de sulfeto, sendo, portanto, o ar aplicado no *headspace* do reator, onde existe um maior contato entre este e o sulfeto gasoso. Primeiramente, a microaeração foi aplicada em conjunto com a adição de nitrito (V) e na fase seguinte foi aplicada individualmente (VI), de forma que sua eficiência fosse testada de forma associada e não associada. As concentrações de nitrito avaliadas e a vazão de ar foram definidas a partir da demanda teórica de sulfeto no reator, segundo as Equações 4 e 10.

Tabela 3: Parâmetros operacionais do reator.

Etapa	I	II	III	IV	V	VI	VII
Duração da etapa (dias)	64	51	21	21	19	22	27
Fim da etapa (dia)	64	115	136	157	176	198	225
TDH (h)	8	8	8	8	8	8	8
DQO total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1202	1132	1139	1129	1140	1129	1106
Sulfato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	133	125	126	126	132	135	145
Nitrito teórico * ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	-	50	100	150	150	-	-
Microaeração ($\text{mL ar}\cdot\text{min}^{-1}$)	-	-	-	-	0,1	0,1	-
DQO/SO ₄ ²⁻	9,03	9,056	9,039	8,96	8,63	8,36	7,69

DQO, demanda química de oxigênio; TDH, tempo de detenção hidráulica.

Fonte: elaborada pela autora (2019).

4.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

DQO, sulfeto dissolvido, amônia, pH e alcalinidade foram analisados de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Sulfato, nitrito e nitrato foram determinados por cromatografia líquida em um cromatógrafo de íons Dionex™ ICS – 1100 (Thermo Scientific). Foram injetados $5 \mu\text{L}$ da amostra filtrada, e a separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Dionex IonPac™ AS23 (RFIC™ 2x250 mm). O cromatógrafo também era equipado com uma pré-coluna Dionex IonPac™ AG23 (RFIC™ 2x50mm) e uma supressora Dionex AERS 500 (2 mm). A temperatura era de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, e a corrente 7 mA . O eluente utilizado teve uma proporção de $4,5 \text{ mM}$ de carbonato de sódio e $0,8 \text{ mM}$ de bicarbonato de sódio a um fluxo

de $0,25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com um tempo de corrida de 30 minutos. As análises foram realizadas com o afluente e o efluente do reator, possibilitando, assim, a avaliação de desempenho e eficiência do sistema.

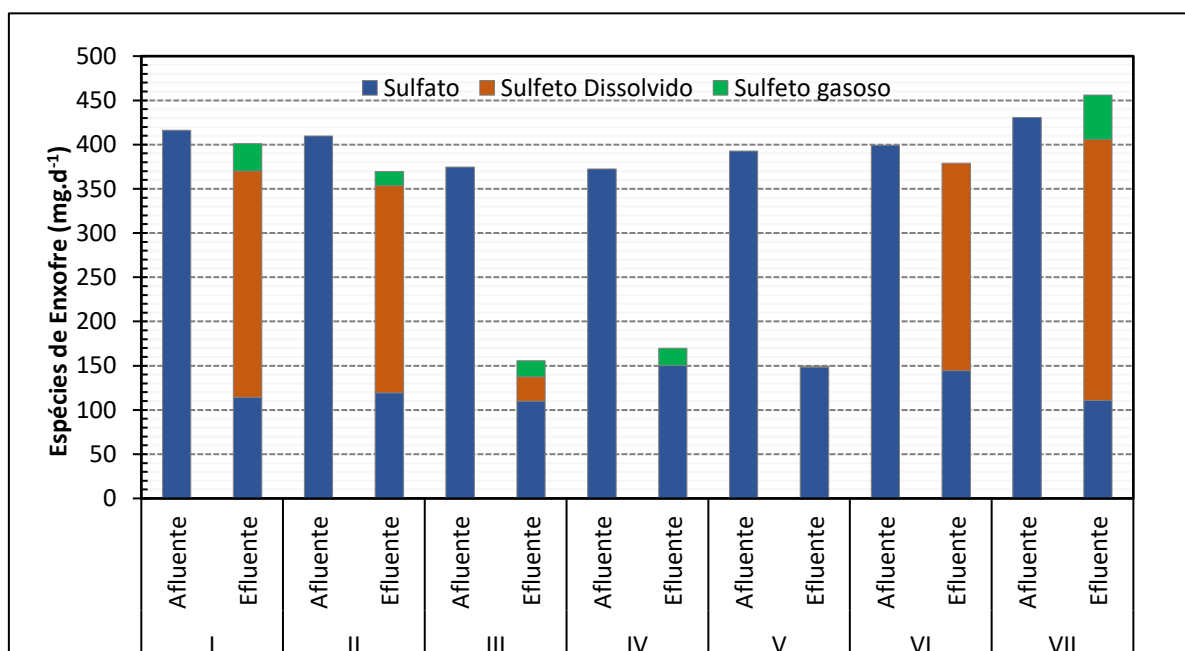
A caracterização do biogás foi realizada, e o ar ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) foi determinado por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, *Shimadzu Corporation*, Japão) de acordo com Firmino (2013), e as concentrações de H_2S , CO_2 e CH_4 foram determinadas utilizando um cromatógrafo gasoso com detector de ionização por plasma BID (GC-2010 Plus, *Shimadzu Corporation*, Japão).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros operacionais do reator são apresentados na Tabela 4. O gráfico 1 mostra o balanço de enxofre. Na primeira fase (controle), uma elevada remoção de DQO foi obtida (95%), enquanto a eficiência de remoção de sulfato foi de 55%. A quantidade de sulfeto formada no efluente foi de $29 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ e, no biogás, foi de $0,94 \text{ mmol H}_2\text{S dia}^{-1}$. A concentração de metano no biogás era de aproximadamente 88%.

Na segunda fase, a introdução de nitrito ($50 \text{ mg NO}_2^- \text{ L}^{-1}$) não alterou a remoção de DQO e de sulfato, mas houve uma pequena redução dos níveis de sulfeto no efluente. Observando-se a figura 6, percebe-se que proporcionalmente houve uma maior redução de sulfeto gasoso, porém essa redução provavelmente se deve a transferência de massa do sistema e, aparentemente, a menor produção de sulfeto dissolvido não foi resultado de uma diminuição da redução de sulfato pela presença de um aceptor de elétrons energeticamente preferencial ou mais favorável (nitrito), como reportado por alguns autores (AUGUET et al., 2016; JIANG et al., 2010a; MOHANAKRISHNAN et al., 2008), visto que os valores de eficiência permaneceram os mesmos. Muito provavelmente, houve oxidação parcial do sulfeto biogênico a enxofre elementar pela ação de bactérias desnitrificantes autotróficas, que utilizam o sulfeto como doador de elétrons para a redução de nitrito a nitrogênio gasoso, conforme Equação 10.

Figura 6: Balanço de Enxofre



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 4: Desempenho operacional do reator UASB ao longo da pesquisa.

Etapa		I	II	III	IV	V	VI	VII
Nitrito	Afluente (mg·L ⁻¹)	-	50	100	150	150	-	-
Microaeração	(mL ar·min ⁻¹)	-	-	-	-	0,1	0,1	-
DQO	Afluente (mg·L ⁻¹)	1202 (46)	1132 (74)	1139 (82)	1129 (81)	1140 (71)	1129 (56)	1106 (65)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	60 (20)	52 (17)	42 (17)	55 (17)	60 (12)	43 (9)	57 (15)
	Eficiência (%)	95 (2)	95 (2)	96 (2)	95 (2)	95 (3)	96 (1)	95 (1)
SO₄²⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	133 (9)	125 (13)	126 (3)	126 (9)	132 (4)	135 (7)	145 (11)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	52 (4)	57 (16)	52 (11)	55 (14)	50 (4)	49 (3)	37 (4)
	Eficiência (%)	55 (9)	55 (13)	57 (10)	63 (9)	62 (3)	64 (2)	74 (3)
S²⁻	Efluente (mg·L ⁻¹)	29 (6)	26 (1)	3 (1)	0	0	26 (3)	33 (3)
NH₄⁺	Afluente (mg·L ⁻¹)	67 (4)	65 (3)	60 (4)	59 (7)	64 (6)	58 (3)	62 (1)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	64 (4)	60 (6)	57 (4)	53 (7)	61 (4)	56 (3)	58 (2)
	Eficiência (%)	6 (4)	7 (8)	5 (4)	8 (4)	5 (3)	3 (6)	6 (3)
NO₂⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	-	45 (10)	94 (10)	149 (5)	148 (5)	0	0
	Efluente (mg·L ⁻¹)	-	0	0	0	0	0	0
	Eficiência (%)	-	100 (0)	100 (0)	100 (0)	100 (0)	100 (0)	100 (0)
NO₃⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	-	5 (6)	3 (3)	0	0	0	0
	Efluente (mg·L ⁻¹)	-	0	0	0	0	0	0
	Eficiência (%)	-	100 (0)	100 (0)	0	0	0	0
H₂S	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,94 (0,08)	0,55 (0,42)	0,57 (0,10)	0,62 (0,12)	0	0	1,53 (0,19)
O₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0	0	0	0	0,05 (0,01)	0,04 (0,01)	0
N₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,58 (0,38)	2,40 (1,00)	3,26 (0,93)	3,64 (1,50)	3,66 (1,54)	0,92 (0,26)	0,26 (0,02)
CH₄	Biogás (mmol·d ⁻¹)	94 (3)	101 (6)	119 (8)	114 (3)	119 (4)	117 (4)	102 (3)
CO₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	11 (2)	12 (5)	8 (2)	7 (1)	7 (3)	22 (4)	17 (2)

Fonte: elaborado pela autora (2019).

O nitrito adicionado foi totalmente consumido (Tabela 4). Porém, para a oxidação de 29 mg $\text{HS}^- \text{L}^{-1}$ a S^0 , são necessários apenas 26,89 mg NO_2^-/L , ou seja, o nitrito disponível estava em excesso (1,8 vezes a demanda estequiométrica). Logo, o excedente de nitrito (22,26 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$) foi, muito provavelmente, convertido à nitrogênio gasoso pela rota da desnitrificação heterotrófica. A quantidade de N_2 presente no biogás teve o seu valor quadruplicado quando comparada com os valores de N_2 na primeira fase (Tabela 4). Por outro lado, não foi observada diferença significativa na produção de metano, ou seja, não houve supressão da metanogênese, contrariando estudos anteriores (JIANG et al., 2010b; MOHANAKRISHNAN et al., 2008; WU et al., 2018).

Na terceira fase (100 mg $\text{NO}_2^- \text{L}^{-1}$), a remoção de DQO e de sulfato aumentaram em relação à primeira fase. O aumento da concentração de nitrito teve como resultado uma diminuição bastante significativa da quantidade de sulfeto dissolvido para 3 mg $\text{HS}^- \text{L}^{-1}$. Contudo, a quantidade de H_2S do biogás aumentou sutilmente, ou seja, o aumento na quantidade de nitrito (2 vezes em relação à primeira etapa) não resultou no aumento da remoção da fração gasosa de sulfeto presente no biogás. A produção de metano aumentou (26%) em relação à primeira fase, assim como a de nitrogênio, devido à maior quantidade de nitrito desnitrificada.

Na quarta fase (150 mg $\text{NO}_2^- \text{L}^{-1}$), a eficiência de remoção de DQO voltou a ser 95%, e a remoção de sulfato aumentou novamente, 6% em relação à fase anterior, indicando que, de fato, a adição de nitrito não afetou negativamente o processo de sulfetogênese. O sulfeto dissolvido produzido foi totalmente removido, enquanto a quantidade de sulfeto gasoso no biogás permaneceu praticamente a mesma (Tabela 4 e Figura 6). A quantidade de nitrogênio no biogás aumentou novamente e a quantidade de CH_4 diminuiu levemente, porém ainda permaneceu alta.

Na quinta fase (150 mg $\text{NO}_2^- \text{L}^{-1}$), a quantidade de nitrito adicionada foi a mesma da etapa anterior, visto que o sulfeto dissolvido foi totalmente removido. Entretanto, com o objetivo de remover o sulfeto gasoso, que não foi satisfatoriamente removido nas etapas anteriores, uma pequena quantidade de ar (0,1 mL ar min^{-1}) foi adicionada no *headspace* do reator. A eficiência de remoção de DQO permaneceu a mesma, e a eficiência de remoção do sulfato foi similar à fase anterior, ou seja, o oxigênio adicionado pareceu não afetar a sulfetogênese ou a metanogênese. Observando o balanço, percebe-se que o sulfeto dissolvido continuou sendo totalmente removido, e a implantação da microaeração gerou o efeito esperado, removendo completamente o sulfeto gasoso. Surpreendentemente, o

nitrogênio formado no biogás foi similar à fase anterior quando se esperava um aumento, já que foi adicionado ar (79% de N₂). A formação de metano também foi similar às outras duas etapas anteriores. Como a eficiência de remoção de DQO foi praticamente a mesma em todas as fases, pode-se concluir que a adição de nitrito não alterou de forma negativa os processos de digestão anaeróbia. Mesmo com o aumento no percentual de nitrogênio na composição do biogás de 0,5% para 3,5%, aproximadamente, na quinta fase e com a adição de oxigênio referente à microaeração, o percentual de metano ainda permaneceu alto, maior que 90%.

A relação molar de O₂/S²⁻ foi de 1,5 nessa fase. De acordo com Krayzelova et al., (2015), esse valor tem como principal produto final o enxofre elementar. Durante o experimento, foi observado manchas brancas e amareladas dentro do reator, sendo estas, provavelmente, decorrentes do enxofre elementar precipitado.

Na sexta fase, o nitrito não foi adicionado, permanecendo a microaeração no *headspace*. As eficiências de remoção de DQO e sulfato foram similares às encontradas na fase anterior. Com a retirada do nitrito, a concentração de sulfeto dissolvido foi próxima à da primeira fase, mas o sulfeto gasoso continuou sendo todo removido, indicando que de fato a microaeração é uma boa estratégia para remoção de sulfeto do biogás. Quando a microaeração ocorre no *headspace* do reator, o O₂ reage de forma mais fácil e direta com o H₂S (DÍAZ et al., 2011b; KRAYZELOVA et al., 2015). A quantidade de N₂ diminuiu bastante, porém também teve o valor dobrado em relação à primeira fase. Essa quantidade de nitrogênio está relacionada à introdução de ar, que além de O₂, tem N₂ como componente (aproximadamente 79%). A quantidade de metano permaneceu similar às encontradas nas três fases anteriores.

Observando o comportamento do CO₂ durante o experimento, percebe-se que, com a introdução e aumento na quantidade de nitrito, existe uma tendência de diminuição do CO₂. Uma possível explicação para esse comportamento seria que no processo de desnitrificação autotrófica, em que o CO₂ é a fonte de carbono usada para a construção de novo material celular (GHAFARI; HASAN; AROUA, 2009; NGUYEN; KHANAL, 2018; POKORNA; ZABRANSKA, 2015). Então, provavelmente, parte do CO₂ existente pode ter sido utilizado na desnitrificação autotrófica.

A sétima fase foi feita com o objetivo de observar se, sem a adição de nitrito e de oxigênio, as condições iniciais seriam reestabelecidas. O percentual de remoção de DQO permaneceu similar ao das etapas anteriores, porém a eficiência de remoção de sulfato foi

de 55% na primeira fase e 74% na sétima fase, um aumento considerável na sulfetogênese e, conseqüentemente, na quantidade de sulfeto formado, como pode ser observado na Figura 6. A literatura reporta que a adição de nitrato e nitrito acarreta acúmulo de intermediários de enxofre (por exemplo, S_0 ou $S_2O_3^{2-}$), resultando em um aumento da produção de H_2S após a interrupção da adição do nitrito (HORTA, 2016), já que esses intermediários podem ter sido utilizados como aceptores de elétrons. A quantidade de N_2 presente no biogás foi, aproximadamente, metade da quantidade de N_2 da primeira fase, a de metano foi 8,5% maior, e a de CO_2 54,5% maior.

Por fim, durante todas as fases, o pH do meio manteve-se próximo a neutralidade, não foi verificado acúmulo de ácidos (relação $AGV/AT < 0,3$) no reator (dados não mostrados), e os níveis de amônia mantiveram-se constantes em todas as etapas do experimento.

6.CONCLUSÃO

Diante do exposto, foi possível concluir que:

- A adição de nitrito teve o efeito esperado na remoção de sulfeto dissolvido e dentre as concentrações de nitrito testadas, a que teve maior eficiência de remoção foi de $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (100% de sulfeto dissolvido e 34% de sulfeto de hidrogênio em relação à etapa controle);
- A microaeração apresentou-se como uma ótima tecnologia para remoção de sulfeto gasoso, alcançando eficiência de 100% com uma concentração de $0,1 \text{ mL ar min}^{-1}$;
- Quando associados, os dois processos estudados se mostraram promissores para a eliminação de sulfeto dissolvido e gasoso produzido em reatores anaeróbios;
- Ambos os processos não prejudicaram a remoção de DQO e a produção de metano no biogás.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Formation and impact of granules in fostering clean energy production and wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1696–1708, 2012.

ADIB F, BAGREEV A, BANDOSZ TJ. Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons. **Environ Sci Technol**; as special 34: 686–692, 2000.

ALCA, S.; VELASCO, A.; MUN, A. N. A. Hydrogen Sulfide Oxidation by a Microbial Consortium in a Recirculation Reactor System: Sulfur Formation under Oxygen Limitation and Removal of Phenols. v. 38, n. 3, p. 918–923, 2004.

ALONSO-VICARIO, A. et al. Microporous and Mesoporous Materials Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 100–107, 2010.

AUGUET, O. et al. Control of sulfide and methane production in anaerobic sewer systems by means of Downstream Nitrite Dosage. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 1116–1125, 2016.

BAE, J. W. et al. Effect of Al₂O₃ content on the adsorptive properties of Cu / ZnO / Al₂O₃ for removal of odorant sulfur compounds. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 20, p. 8733–8740, 2009.

BASPINAR, A. B. et al. Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification : Integration of sulphide and nitrogen removal. *Process Biochemistry*, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 916–922, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2011.01.001>>

BAYRAKDAR, Alper; TILAHUN, Ebrahim; CALLI, Baris. Biogas desulfurization using autotrophic denitrification process. [s. l.], p. 939–948, 2016.

BEKMEZCI, O. K. et al. Sulfidogenic biotreatment of synthetic acid mine drainage and sulfide oxidation in anaerobic baffled reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 3, p. 670–676, 2011.

BELMABKHOUT, Y.; WEIRELD, G. DE; SAYARI, A. Amine-Bearing Mesoporous Silica for CO₂ and H₂S Removal from Natural Gas and Biogas. v. 25, n. 17, p. 13275–13278, 2009.

BOE, K. et al. State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. **Water Research**, v. 44, n. 20, p. 5973–5980, 2010.

BRITO, J. et al. Progressive change from nitrate to nitrite as the electron acceptor for the oxidation of H₂S under feedback control in an anoxic biotrickling filter. **Biochemical Engineering Journal**, v. 139, n. September, p. 154–161, 2018.

CAI, Jing; ZHENG, Ping; MAHMOOD, Qaisar. Effect of sulfide to nitrate ratios on the simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99, n. 13, p. 5520–5527, 2008.

CAMPOS, J. R. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbico e Disposição Controlada no Solo. **Prosab**, n. 1, p. 436, 1999.

CAPUA, F. DI et al. Electron donors for autotrophic denitrification. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, n. 3, p. 922–937, 2019.

CARDOSO, R. et al. 2006. Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions. **Biotechnol Bioeng**. 95, 1148–1157. <https://doi.org/10.1002/bit.21084>.

CASSINI, Sérgio Túlio (Coord.). Digestão de Resíduos Orgânicos e Aproveitamento do Biogás. Vitória, ES; ABES, 2003.

CHEN, C. et al. Elementary sulfur in effluent from denitrifying sulfide removal process as adsorbent for zinc(II). **Bioresource Technology**, v. 121, p. 441–444, 2012.

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

CHOI, D. Y. et al. Adsorption dynamics of hydrogen sulfide in impregnated activated carbon bed. **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, 2008.

CHUNG, W. J. et al. Feedstock for polymeric materials. v. 5, n. June, 2013.

HUANGA, C et al. Elemental sulfur recovery and spatial distribution of functional bacteria and expressed genes under different carbon/nitrate/sulfide loadings in up-flow anaerobic sludge blanket. **Journal of Hazardous Materials**, v. 26(?), n. 6, p. 1725–1731, 2017.

DÍAZ, I. et al. Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3768–3775, 2011a.

DÍAZ, I. et al. Determination of the optimal rate for the microaerobic treatment of several H₂S concentrations in biogas from sludge digesters. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 233–238, 2011b.

ELSAYED, Y. et al. Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations. v. 155, p. 594–602, 2009.

GHAFAARI, S.; HASAN, M.; AROUA, M. K. Effect of carbon dioxide and bicarbonate as inorganic carbon sources on growth and adaptation of autohydrogenotrophic denitrifying bacteria. v. 162, p. 1507–1513, 2009.

GIROTTO, F. et al. Effect of Aeration Applied During Different Phases of Anaerobic Digestion. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 2, p. 161–174, 2018.

GÓMEZ-BORRAZ, T. L. et al. Characterization of the bio filtration of methane emissions from municipal anaerobic effluents. v. 63, n. August, p. 204–213, 2017.

GUERRERO, L. et al. Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes : A review. **Environmental Review**, v. 100, n. November, p. 1–61, 2015.

HABEEB, O. A. et al. Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: A review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, n. 6, p. 837–854, 2018.

HAO, T. WEI et al. **A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment. Water Research.** 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.043>>

HUANG, C. et al. Enhanced elementary sulfur recovery with sequential sulfate-reducing,

denitrifying sulfide-oxidizing processes in a cylindrical-type anaerobic baffled reactor. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 478–485, 2015.

HUANG, C et al. Elemental sulfur recovery and spatial distribution of functional bacteria and expressed genes under different carbon/nitrate/sulfide loadings in up-flow anaerobic sludge blanket. **Journal of Hazardous Materials**, v. 26(?), n. 6, p. 1725–1731, 2017.

HUANG, C. et al. Efficient regulation of elemental sulfur recovery through optimizing working height of upflow anaerobic sludge blanket reactor during denitrifying sulfide removal process. **Bioresource Technology**, v. 200, n. 3, p. 1019–1023, 2016.

JANSSEN, A. J. H. et al. Application of bacteria involved in the biological sulfur cycle for paper mill effluent purification. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 4, p. 1333–1343, 2009.

JANSSEN, A. J. H. et al. Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, 47, 327–333, 1995.

JIANG, G. et al. Effects of nitrite concentration and exposure time on sulfide and methane production in sewer systems. **Water Research**, v. 44, n. 14, p. 4241–4251, 2010a.

JIANG, G. et al. Effects of nitrite concentration and exposure time on sulfide and methane production in sewer systems. **Water Research**, v. 44, n. 14, p. 4241–4251, 2010b.

JING, C.; PING, Z.; MAHMOOD, Q. Simultaneous sulfide and nitrate removal in anaerobic reactor under shock loading. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 12, p. 3010–3014, 2009.

JING, C.; PING, Z.; MAHMOOD, Q. Influence of various nitrogenous electron acceptors on the anaerobic sulfide oxidation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 2931–2937, 2010. acceptors on the anaerobic sulfide oxidation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 2931–2937, 2010.

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

KRAYZELOVA, L. et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 297–302, 2014.

KRAYZELOVA, L. et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 703–725, 2015.

KWAŚNY, J.; BALCERZAK, W. Sorbents Used for Biogas Desulfurization in the Adsorption Process. v. 25, n. 1, p. 37–43, 2016.

LESTARI, R. A. S. et al. Hydrogen sulfide removal from biogas using a salak fruit seeds packed bed reactor with sulfur oxidizing bacteria as biofilm. **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 2, p. 2370–2377, 2016.

LIMA, J. D. F. **Controle e remoção de sulfetos em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário**. [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA, 2015.

LIMA, J. DE F. et al. Controle E Remoção De Sulfetos Em Reatores Anaeróbios Tratando Esgoto Sanitário. **Revista DAE**, v. 64, n. 202, p. 65–75, 2016.

LIN, S. et al. Biological Sulfur Oxidation in Wastewater Treatment: A Review of Emerging Opportunities. **Water Research**, v. 143, p. 399–415, 2018.

LIU, Y. et al. Sulfide elimination by intermittent nitrate dosing in sewer sediments. **JES**, v. 27, p. 259–265, 2014.

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

MALONE RUBRIGHT, S. L.; PEARCE, L. L.; PETERSON, J. Environmental toxicology of hydrogen sulfide. **Nitric Oxide - Biology and Chemistry**, v. 71, p. 1–13, 2017.

MANCONI; CARUCCI, A.; LENS, P. Combined Removal of Sulfur Compounds and Nitrate by Autotrophic Denitrification in Bioaugmented Activated Sludge System. **Biotechnology and bioengineering**, v. 9, n. 4, p. 3251–3253, 2007.

MANNUCCI, A. et al. Nitrite and nitrate as electron acceptors for biological sulphide oxidation. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 4, p. 593–599, 2015.

METCALF, L.; EDDY, H. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. Rio de Janeiro; Amgh Editora, 2016.

MOHANAKRISHNAN, J. et al. Nitrite effectively inhibits sulfide and methane production in a laboratory scale sewer reactor. **Water Research**, v. 42, n. 14, p. 3961–3971, 2008.

MORAES, B. S.; SOUZA, T. S. O.; FORESTI, E. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 9, p. 1395–1401, 2012.

MUNZ, Giulio et al. Chemosphere Monitoring biological sulphide oxidation processes using combined respirometric and titrimetric techniques. *Chemosphere*, [s. l.], v. 76, n. 5, p. 644–650, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.039>>

MUNZ, G. et al. Nitrite and nitrate as electron acceptors for biological sulphide oxidation. p. 593–599, 2015.

MUYZER, G.; STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. v. 6, n. june, 2008.

NGUYEN, D.; KHANAL, S. K. A little breath of fresh air into an anaerobic system: How microaeration facilitates anaerobic digestion process. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 7, 2018.

NUVOLARI, Ariovaldo (Coord.). Esgoto Sanitário: coleta, transporte, tratamento e reúso agrícola. São Paulo: Editora Blucher, 2003.

PAN, X. et al. Methane production from formate, acetate and H₂/CO₂; focusing on kinetics and microbial characterization. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 796–806, 2016.

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

PIKAAR, I. et al. Reducing sewer corrosion through integrated urban water management. v. 345, n. 6198, p. 812–815, 2014.

POKORNA, D.; ZABRANSKA, J. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 6, p. 1246–1259, 2015.

REN, G. et al. Assessment of pH shock as a method for controlling sulfide and methane formation in pressure main sewer systems. **Water Research**, v. 48, n. 1, p. 569–578, 2013.

RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A.; GARCÍA-ENCINA, P. A. Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at anaerobic and micro-aerobic conditions. p. 2181–2191, 2012.

SCHMIDELL, W., et al., 2007. Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Florianópolis, p.533-566. SAHINKAYA, E.; DURSUN, N. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement. **Chemosphere**, v. 89, n. 2, p. 144–149, 2012.

SHEETS, J. P.; GE, X.; LI, Y. Bioresource Technology Effect of limited air exposure and comparative performance between thermophilic and mesophilic solid-state anaerobic digestion of switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 180, p. 296–303, 2015.

SHOW, K. Y.; LEE, D. J.; PAN, X. Simultaneous biological removal of nitrogen-sulfur-carbon: Recent advances and challenges. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 4, p. 409–420, 2013.

SPOSOB, M. et al. Temperature-induced changes in a microbial community under autotrophic denitrification with sulfide. **Process Biochemistry**, v. 69, n. March, p. 161–168, 2018.

SPOSOB, M.; BAKKE, R.; DINAMARCA, C. Metabolic divergence in simultaneous biological removal of nitrate and sulfide for elemental sulfur production under temperature stress. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 209–215, 2017.

SRI SHALINI, S.; JOSEPH, K. Nitrogen management in landfill leachate: Application

of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON-ANAMMOX process. **Waste Management**, v. 32, n. 12, p. 2385–2400, 2012.

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

TAN, W. et al. Bioaugmentation of activated sludge with elemental sulfur producing strain *Thiopseudomonas denitrificans* X2 against nitrate shock load. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 647–650, 2016.

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

VIKRANT, K. et al. Biofiltration of hydrogen sulfide : Trends and challenges. v. 187, 2018.

WU, J. et al. A gradual change between methanogenesis and sulfidogenesis during a long-term UASB treatment of sulfate-rich chemical wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 168–176, 2018.

ZHANG, L. et al. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. **Water Research**, v. 42, n. 1–2, p. 1–12, 2008.

ZHANG, R. et al. Bioreactor performance and microbial community analysis of autotrophic denitrification under micro-aerobic condition. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 914–922, 2019.

ZHENG, Min et al. Nitrite production from urine for sulfide control in sewers. **Water Research**, [s. l.], v. 122, p. 447–454, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.048>>

ZHOU, W. Effect of limited aeration on the anaerobic treatment of evaporator condensate from a sulfite pulp mill. v. 66, p. 924–929, 2007.