



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JÉSSYCA DE FREITAS LIMA BRITO

**REMOÇÃO DE SULFETO EM SISTEMAS ANAERÓBIOS DE TRATAMENTO DE
ESGOTOS POR DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA ASSOCIADA A
MICROAERAÇÃO**

FORTALEZA

2020

JÉSSYCA DE FREITAS LIMA BRITO

REMOÇÃO DE SULFETO EM SISTEMAS ANAERÓBIOS DE TRATAMENTO DE
ESGOTOS POR DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA ASSOCIADA A
MICROAERAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino.
Coorientador: Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva.
Coorientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

FORTALEZA

2020

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)

B876r Brito, Jéssyca de Freitas Lima.

Remoção de sulfeto em sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos por desnitrificação autotrófica associada a microaeração / Jéssyca de Freitas Lima Brito. – 2020.
118 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2020.

Orientação: Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino.

Coorientação: Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva.

1. Dessulfurização. 2. Desnitrificação autotrófica. 3. Microaeração. 4. Tratamento anaeróbio de esgotos. I. Título.

CDD 628

JÉSSYCA DE FREITAS LIMA BRITO

REMOÇÃO DE SULFETO EM SISTEMAS ANAERÓBIOS DE TRATAMENTO DE
ESGOTOS POR DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA ASSOCIADA A
MICROAERAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: 24/01/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

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

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

Dr. Silvano Porto Pereira
Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE)

Dedico este trabalho a minha Mãe, Margarida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que foi o meu maior incentivador. Que nos momentos mais difíceis me mostrou que a fé é capaz de tudo. E que “Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu” (*Eclesiastes 3:1*).

A minha mãe Margarida e a minha irmã Nathália (Amor Maior). A minha mãe, por sempre priorizar minha educação, por me ensinar a agarrar todas as oportunidades que a vida nos oferece, e saber agradecer por tudo. Por todo amor, carinho, dedicação, cuidado, por ser o meu maior exemplo pessoal e profissional. Obrigada! A minha irmã, por muitas vezes ter sacrificado os seus sonhos pelos meus, por ser minha melhor amiga, por me incentivar e sempre acreditar em mim. Obrigada!

Ao meu esposo Francélio, por todo amor, carinho, companheirismo, confiança, paciência e compreensão durante o doutorado, por sempre me apoiar nas minhas escolhas e por me ajudar a ganhar forças nos momentos mais difíceis. Sem você eu não teria conseguido. Obrigada!

Ao meu pai Arísio, que mesmo ausente esteve sempre presente, por todo o amor e carinho, por sempre me ensinar que devo sonhar alto e nunca desistir de nada, apesar de todos os obstáculos.

A toda Família Freitas, que sempre torceram e vibraram com as minhas conquistas, em especial minha Avó Ana Nisa, minha segunda Avó Tia Zilda (*in memória*), e minhas primas: Rackel, Wendilla, Luanna e Yngrid.

Ao meu orientador, Paulo Igor, pela excelente orientação, pela oferta de um valioso conhecimento científico, por não medir esforços em me ajudar sempre que eu precisei, por toda paciência, incentivo e confiança. Minha admiração e gratidão!

Ao meu coorientador Marcos Erick, pelas brilhantes contribuições durante a realização desta pesquisa, por toda ajuda com a tese, principalmente com os testes estatísticos e gráficos, pela paciência, incentivo e compreensão. Muito obrigada!

Ao meu coorientador André Bezerra, pela oportunidade de pesquisa oferecida, pela confiança, ajuda, incentivo (principalmente com os congressos) e por todo o conhecimento transmitido. Muito obrigada!

A todos que fizeram parte do Team H₂S: Amanda Maria, Camylla, Davi, Gabriel Alessandro, Gabriel Garcia, Mizael, Rebeca e Samuel. Obrigada por toda ajuda na parte operacional e analítica dos reatores, e por cuidarem tão bem dos meus “*baby's*”, sou grata por ter tido um time tão especial como esse. Meu eterno carinho e gratidão por vocês.

A todos os colegas do LABOSAN, em especial a Camylla, Carol, Gilmar, João Paulo, Plínio, Ricardo e Thais, por todo carinho, amizade, companheirismo, troca de conhecimentos, por toda a ajuda na instalação e operação dos reatores, pelos “almoços felizes”. Vocês me deram forças para seguir até aqui! Obrigada!

Aos verdadeiros “presentes” que o doutorado me deu: Camylla e Gilmar. Obrigada pelos momentos de amizade, companheirismo e descontração que nunca serão esquecidos.

A todos os meus amigos que sempre estiveram presentes em todos os momentos difíceis e felizes desta longa caminhada, em especial as minhas *demoiselles*: Aline, Dayane, Iara e Jannayna, e minhas madrinhas Luana Lima e Samylla.

A minha amiga (irmã) Dayane, pela amizade, carinho, incentivo e apoio desde a graduação. Sem você essa conquista não existiria. Obrigada!

Aos professores do DEHA, pelas valiosas contribuições científicas e didáticas.

A minha banca examinadora: Prof. Dr. José Tavares e Prof. Dr. Silvano Pereira, por se disporem a avaliar a minha tese, além de ser uma honra tê-los em minha banca.

A UFC, pela oportunidade da realização do Doutorado e o LABOSAN por me conceder o espaço para realização dessa pesquisa e ampliação dos conhecimentos.

Ao CNPq, por ter disponibilizado uma bolsa de doutorado, que foi fundamental para minha permanência em Fortaleza.

Ao INCT ETEs Sustentáveis, pelo financiamento e apoio à pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Muito obrigada a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Quem acredita sempre alcança”
(Renato Russo)*

RESUMO

O presente trabalho avaliou a desnitrificação autotrófica, via nitrato e nitrito, associada a microaeração, como estratégia *in situ* para a remoção de sulfeto dissolvido e gasoso produzido durante o tratamento anaeróbio de esgotos contendo sulfato. Para isso, foi investigado o efeito de diferentes concentrações de nitrato (50-300 mg·L⁻¹) e nitrito (50-150 mg·L⁻¹) assim como de diferentes vazões de microaeração (0,1-0,4 mL ar·min⁻¹) e pontos de aplicação (*headspace* e linha de alimentação) na remoção das frações dissolvida e gasosa de sulfeto produzidas em reator anaeróbio, em escala laboratorial (volume útil de 3,0 L e tempo de detenção hidráulica de 8 h), alimentado com esgoto sintético contendo sulfato (1 g DQO·L⁻¹ e 100 mg SO₄²⁻·L⁻¹). Além disso, foi avaliado o efeito da recirculação de biogás (27 L·d⁻¹) através da manta de lodo, quando o reator era microaerado no *headspace* (0,2 e 0,4 mL ar·min⁻¹) ou suplementado com nitrato (50 mg·L⁻¹), e, então, a associação das duas tecnologias (desnitrificação autotrófica e microaeração) na remoção de sulfeto gasoso e dissolvido. Por fim, foi avaliada a cinética de remoção de sulfeto através da adição de nitrato e nitrito na presença de matéria orgânica. A adição de nitrato ou nitrito, individualmente nos reatores, teve impacto positivo na remoção de sulfeto dissolvido, cujos melhores resultados foram alcançados com a concentração de 300 mg NO₃⁻·L⁻¹ (concentração de sulfeto dissolvido 97% menor do que a esperada) e 150 mg NO₂⁻·L⁻¹ (completa remoção de sulfeto dissolvido). Contudo, essa estratégia não foi tão efetiva para remoção de sulfeto gasoso. Tanto a metanogênese quanto a sulfetogênese não foram prejudicadas pela adição das diferentes concentrações de nitrato ou nitrito, porque havia DQO em abundância. Portanto, provavelmente, o principal mecanismo de remoção de sulfeto foi a desnitrificação autotrófica, a qual ocorreu efetivamente mesmo na presença de elevado teor de matéria orgânica. Por outro lado, a microaeração apresentou-se como uma excelente tecnologia para remoção de sulfeto gasoso, alcançando eficiências de 100% quando adicionada no *headspace*, na vazão de 0,2 mL ar·min⁻¹. Porém, para o sulfeto dissolvido, não houve remoções significativas. A recirculação de biogás teve efeito positivo na remoção do sulfeto dissolvido, porém acabou comprometendo a completa remoção do sulfeto gasoso quando uma vazão menor do que 0,4 mL ar·min⁻¹ foi injetada no *headspace*. A associação dos dois processos estudados, desnitrificação autotrófica e microaeração, favoreceu a completa eliminação de sulfeto dissolvido e gasoso produzido no reator anaeróbio. Finalmente, com os estudos cinéticos, pode-se perceber que o aumento da concentração de nitrato/nitrito interferiu diretamente no processo de desnitrificação autotrófica. Ademais, constatou-se que o excesso de nitrato/nitrito adicionado leva à formação de sulfato ao invés de enxofre elementar, e,

portanto, deve ser evitado. Por fim, a presença de matéria orgânica em excesso pode impactar negativamente a remoção de sulfeto via desnitrificação autotrófica.

Palavras-chave: Dessulfurização. Desnitrificação autotrófica. Microaeração. Tratamento anaeróbio de esgotos.

ABSTRACT

The present work evaluated autotrophic denitrification, via nitrate and nitrite, associated with microaeration, as an in situ strategy for the removal of dissolved and gaseous sulfide produced during anaerobic treatment of sulfate-containing sewage. For this, the effect of different concentrations of nitrate (50-300 mg·L⁻¹) and nitrite (50-150 mg·L⁻¹) as well as different microaeration flow rates (0.1-0.4 mL air·min⁻¹) and application points (headspace and feeding line) on the removal of dissolved and gaseous sulfide fractions produced in a lab-scale anaerobic reactor (3.0-L working volume and 8-h hydraulic retention time), fed with synthetic sewage containing sulfate (1 g COD·L⁻¹ and 100 mg SO₄²⁻·L⁻¹), was investigated. In addition, the effect of biogas recirculation (27 L·d⁻¹) through the sludge blanket was evaluated when the reactor was microaerated in the headspace (0.2 and 0.4 mL air·min⁻¹) or supplemented with nitrate (50 mg·L⁻¹), and, then, the association of the two technologies (autotrophic denitrification and microaeration) for the removal of gaseous and dissolved sulfide. Finally, the kinetics of sulfide removal by nitrate and nitrite addition in the presence of organic matter was evaluated. The addition of nitrate or nitrite, individually to the reactors, had a positive impact on the removal of dissolved sulfide, whose best results were achieved with the concentration of 300 mg NO₃⁻·L⁻¹ (97% lower than the expected dissolved sulfide concentration) and 150 mg NO₂⁻·L⁻¹ (complete removal of dissolved sulfide). However, this strategy was not so effective for gas sulfide removal. Both methanogenesis and sulfidogenesis were not impaired by the addition of different nitrate or nitrite concentrations, because COD was abundant. Therefore, probably, the main mechanism of sulfide removal was autotrophic denitrification, which occurred effectively even in the presence of high organic matter content. On the other hand, microaeration was an excellent technology for gaseous sulfide removal, achieving efficiencies of 100% when added to the headspace, at a flow rate of 0.2 mL air·min⁻¹. However, for dissolved sulfide, there were no significant removals. Biogas recirculation had a positive effect on the removal of dissolved sulfide, but ultimately compromised the complete removal of gaseous sulfide when a flow less than 0.4 mL air·min⁻¹ was injected into the headspace. The association of the two studied processes, autotrophic denitrification and microaeration, favored the complete elimination of dissolved and gaseous sulfide produced in the anaerobic reactor. Finally, with the kinetic studies, it can be noticed that the increase of nitrate/nitrite concentration directly interfered in the autotrophic denitrification process. In addition, it was found that the excess of nitrate/nitrite added leads to sulfate formation rather

than elemental sulfur, and therefore should be avoided. Finally, the presence of excess organic matter can negatively impact sulfide removal via autotrophic denitrification.

Keywords: Desulfurization. Autotrophic denitrification. Microaeration. Anaerobic wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de distribuição para o H ₂ S a 25 °C.....	23
Figura 2.2 – Terminologia quanto à dose de ar/oxigênio.	31
Figura 3.1 – Configuração do sistema experimental utilizado.	47
Figura 3.2 – Balanço de massa de enxofre.	50
Figura 4.1 – Configuração do sistema experimental utilizado.	62
Figura 4.2 – Balanço de massa de enxofre.	66
Figura 4.3 – MEV do lodo do reator na Etapa V.	70
Figura 5.1 – Configuração do sistema experimental utilizado.	76
Figura 5.2 – Balanço de massa de enxofre.	84
Figura 5.3 – MEV do lodo do reator na Etapa V.	85
Figura 5.4 – Balanço de massa de enxofre.	87
Figura 5.5 – Balanço de massa de enxofre.	88
Figura 5.6 – Balanço de massa de enxofre.	92
Figura 6.1 – Fluxograma dos testes em batelada.	96
Figura 6.2 – Concentrações de sulfeto (●), sulfato (▲), nitrato (■) e nitrito (×) ao longo do tempo para diferentes relações NO ₃ ⁻ /S ²⁻	99
Figura 6.3 – Concentrações de sulfeto (●), sulfato (▲) e nitrato (■) ao longo do tempo para diferentes relações DQO/NO ₃ ⁻ com a adição de matéria orgânica.	102
Figura 6.4 – Concentrações de sulfeto (●), sulfato (▲), e nitrito (×) ao longo do tempo para diferentes relações NO ₂ ⁻ /S ²⁻	104
Figura 6.5 – Concentrações de sulfeto (●) e nitrito (×) ao longo do tempo para diferentes relações DQO/NO ₂ ⁻	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Métodos físico-químicos de dessulfurização.	25
Tabela 2.2 – Métodos biológicos de dessulfurização, exceto microaeração.	26
Tabela 2.3 – Trabalhos que utilizaram a microaeração para remoção de sulfeto em reatores anaeróbios.	38
Tabela 2.4 – Trabalhos que utilizaram a desnitrificação autotrófica para remoção de sulfeto em reatores anaeróbios.	44
Tabela 3.1 – Parâmetros de dimensionamento e operação do reator.	47
Tabela 3.2 – Parâmetros operacionais do reator.	48
Tabela 3.3 – Desempenho operacional do reator.	53
Tabela 4.1 – Parâmetros de dimensionamento e operação do reator.	62
Tabela 4.2 – Parâmetros operacionais do reator.	63
Tabela 4.3 – Desempenho operacional do reator.	67
Tabela 5.1 – Parâmetros de dimensionamento e operação do reator.	76
Tabela 5.2 – Parâmetros operacionais do reator.	77
Tabela 5.3 – Desempenho operacional do reator nas etapas I a V.	83
Tabela 5.4 – Desempenho operacional do reator nas etapas VI a VIII.	86
Tabela 5.5 – Desempenho operacional do reator nas etapas IX a XI.	88
Tabela 5.6 – Desempenho operacional do reator nas etapas XI a XIII.	90
Tabela 6.1 – Condições experimentais dos ensaios em batelada.	97
Tabela 6.2 – Resultados cinéticos dos testes em bateladas.	100
Tabela 6.3 – Resultados cinéticos dos testes em bateladas na presença de MO.	102
Tabela 6.4 – Resultados cinéticos dos testes em bateladas.	104
Tabela 6.5 – Resultados cinéticos dos testes em bateladas na presença de MO.	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Arqueas Metanogênicas
APHA	American Public Health Association
BOS	Bactérias oxidantes de sulfeto
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de carbono
COV _r	Carga orgânica volumétrica removida
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará
DEHA	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EGSB	Reator de lodo granular expandido
ETE	Estação de tratamento de esgoto
GC	Gas Chromatography (Cromatografia gasosa)
H ²	Hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HS ⁻ , S ²⁻	Sulfeto dissolvido
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Matéria Orgânica
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio
NaNO ₃	Nitrato de sódio
NaNO ₂	Nitrito de sódio
N ₂	Nitrogênio
NH ₃	Amônia
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
NO _x	Óxidos de nitrogênio
O ₂	Oxigênio

OD	Oxigênio dissolvido
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVC	Policloreto de Polivinila
S ⁰	Enxofre Elementar
SO ₄ ²⁻	Sulfato
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFC	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	21
1.1.1	<i>Objetivo geral</i>	21
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Produção de sulfeto e seus problemas associados à digestão anaeróbia ...	22
2.2	Tecnologias para remoção de sulfeto	23
2.3	Tecnologias não biológicas para remoção de sulfeto	24
2.3.1	<i>Absorção</i>	24
2.3.2	<i>Precipitação e oxidação química</i>	24
2.3.3	<i>Adsorção em carbono ativado</i>	28
2.4	Tecnologias biológicas para remoção de sulfeto	29
2.4.1	<i>Ex situ</i>	29
2.4.1.1	<i>Processo fotossintético</i>	29
2.4.1.2	<i>Biofiltros</i>	30
2.4.2	<i>In situ</i>	31
2.4.2.1	<i>Microaeração</i>	31
2.4.2.1.1	Princípios	31
2.4.2.1.2	Microrganismos envolvidos	33
2.4.2.1.3	Fatores que influenciam	34
2.4.2.2	<i>Desnitrificação autotrófica</i>	40
2.4.2.2.1	Princípios	40
2.4.2.2.2	Microrganismos envolvidos	41
2.4.2.2.3	Fatores que influenciam	41
3	AVALIAÇÃO DE DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA VIA NITRATO PARA REMOÇÃO DE SULFETO EM REATOR ANAERÓBIO	45
3.1	Introdução	45
3.2	Material e métodos	46
3.2.1	<i>Água residuária</i>	46
3.2.2	<i>Sistema experimental</i>	46

3.2.3	<i>Procedimento experimental</i>	48
3.2.4	<i>Métodos analíticos</i>	48
3.2.5	<i>Método estatístico</i>	49
3.3	Resultados e discussão	49
3.4	Conclusões	57
4	DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA VIA NITRITO ASSOCIADA A MICROAERAÇÃO PARA REMOÇÃO DE SULFETO EM REATOR ANAERÓBIO	59
4.1	Introdução	59
4.2	Material e métodos	61
4.2.1	<i>Água residuária</i>	61
4.2.2	<i>Sistema experimental</i>	61
4.2.3	<i>Procedimento experimental</i>	63
4.2.4	<i>Métodos analíticos</i>	64
4.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio X (DRX)</i>	64
4.2.6	<i>Métodos estatísticos</i>	65
4.3	Resultados e discussão	65
4.4	Conclusões	72
5	REMOÇÃO MICROAERÓBIA DE SULFETO: EFEITO DA VAZÃO DE MICROAERAÇÃO, PONTO DE APLICAÇÃO, RECIRCULAÇÃO DE BIOGÁS E ADIÇÃO DE NITRATO	73
5.1	Introdução	73
5.2	Material e métodos	75
5.2.1	<i>Água residuária</i>	75
5.2.2	<i>Sistema experimental</i>	75
5.2.3	<i>Procedimento experimental</i>	76
5.2.3.1	<i>Efeito da vazão de microaeração e do ponto de aplicação</i>	80
5.2.3.2	<i>Efeito da recirculação de biogás</i>	80
5.2.3.3	<i>Efeito da adição de nitrato</i>	80
5.2.3.4	<i>Efeito da recirculação de biogás na presença de nitrato</i>	80
5.2.4	<i>Métodos analíticos</i>	81
5.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio X (DRX)</i>	81
2.2.6	<i>Métodos estatísticos</i>	81

5.3	Resultados e discussão	82
5.3.1	<i>Efeito da vazão de microaeração e do ponto de aplicação</i>	82
5.3.2	<i>Efeito da recirculação de biogás</i>	85
5.3.3	<i>Efeito da adição de nitrato</i>	87
5.3.4	<i>Efeito da recirculação de biogás na presença de nitrato</i>	90
5.4	Conclusões	92
6	ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE SULFETO POR DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA.....	94
6.1	Introdução.....	94
6.2	Material e métodos.....	95
6.3	Resultados e discussão	98
6.3.1	<i>Efeito da relação molar NO_3^-/S^{2-} na remoção de sulfeto por desnitrificação autotrófica</i>	<i>98</i>
6.3.2	<i>Efeito da presença de matéria orgânica (MO) na remoção de sulfeto por desnitrificação autotrófica via nitrato</i>	<i>101</i>
6.3.3	<i>Efeito da relação molar NO_2^-/S^{2-} na remoção de sulfeto por desnitrificação autotrófica</i>	<i>103</i>
6.3.4	<i>Efeito da concentração de matéria orgânica (MO) na relação molar NO_2^-/S^{2-}</i>	<i>105</i>
6.4	Conclusões	107
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
	REFERÊNCIAS	110

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias anaeróbias de tratamento de águas residuárias apresentam algumas vantagens em relação ao tratamento aeróbio, como baixo custo de implantação e operação, baixo consumo de energia e baixa produção de lodo. Entretanto, a relação entre essa tecnologia de tratamento e a população nem sempre é harmônica devido aos incômodos causados pela geração de odores desagradáveis (LIMA *et al.*, 2016; CHERNICHARO, 2016).

Em uma estação de tratamento de esgotos (ETE), os principais compostos odoríficos são provenientes de uma mistura complexa de moléculas de enxofre (H_2S , mercaptanas e outros compostos reduzidos à base de enxofre), nitrogênio (NH_3 e aminas), fenóis, aldeídos, álcoois e ácidos orgânicos (MORALES *et al.*, 2012). Dentre os compostos odoríficos provenientes de ETEs, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) é considerado o principal composto responsável pela percepção de odores nessas estações, principalmente pelo fato de o sistema olfativo humano ser capaz de detectá-lo em baixas concentrações, cerca de 5 ppb (LUPATINI, 2007; CARVALHO, 2013). O H_2S é formado a partir da redução desassimilatória do íon sulfato (SO_4^{2-}) e outros compostos à base de enxofre presente nos esgotos (SUBTIL, 2012).

Além do desconforto que os odores podem causar à população adjacente, deve-se lembrar que esses compostos podem afetar a saúde das pessoas, principalmente daquelas que se expõem aos gases mais frequentemente, como é o caso dos operadores das ETEs. O H_2S é altamente tóxico e irritante para o organismo, atuando sobre o sistema nervoso, olhos e vias respiratórias (ATSDR, 2006; OLIVEIRA, 2013). Ademais, o H_2S causa corrosão das estruturas em concreto armado e aço, compromete as funções das unidades de cogeração e reduz a qualidade do biogás (BUISMAN; WIT; LETTINGA, 1990; KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Com o objetivo de reduzir os gases odoríficos do tratamento anaeróbio, foram criadas diferentes técnicas. As principais tecnologias utilizadas são baseadas em princípios físico-químicos, tais como: precipitação, lavagem cáustica e adsorção por carvão ativado (CHEN; HUANG; YANG, 2001; CHOI *et al.*, 2008). Essas tecnologias são rápidas e eficientes, mas possuem custos elevados, pois necessitam da adição de produtos químicos em grandes quantidades, além de produzirem resíduos secundários.

Por outro lado, nos últimos anos, tem crescido o uso de tecnologias de tratamento biológico devido às altas taxas de remoção, baixo custo operacional e ausência de subprodutos tóxicos (RAMÍREZ *et al.*, 2009; ZHANG, 2012; 2013). O tratamento biológico

se baseia na utilização de microrganismos capazes de oxidar por via biológica o sulfeto e, diferente de outros tipos de tratamento, que apenas transferem o problema da poluição para outra fase, transforma os poluentes em compostos inócuos para o meio ambiente a partir da oxidação biológica (OYARZÚN *et al.*, 2003). Os processos biológicos *ex situ* mais utilizados para remoção de H₂S são os biolavadores (biomassa dispersa) e biofiltros percoladores (biomassa aderida ao meio suporte) (OYARZÚN *et al.*, 2003; PANTOJA FILHO, 2008).

Uma das tecnologias biológicas *in situ* mais estudadas recentemente é a microaeração/microoxigenação. O processo consiste na adição de oxigênio em pequenas concentrações no interior dos digestores anaeróbios, criando condições microaeróbias com o intuito de promover a oxidação do H₂S por bactérias microaerofílicas (JENICEK *et al.*, 2010). De acordo com Van Haandel e Van der Lubbe (2012), dependendo da concentração de oxigênio adicionada, o produto final da oxidação de sulfeto pode ser enxofre elementar, tiosulfato ou sulfato. Logo, a vazão de ar e o ponto de aplicação têm bastante influência no processo, uma vez que a quantidade de oxigênio disponível pode influenciar a taxa de reação do processo, e o ponto de aplicação pode priorizar a remoção de algumas das espécies químicas ali presentes (DÍAZ *et al.*, 2011a; KRAYZELOVA *et al.*, 2014). Logo, uma visão mais aprofundada dessas características pode impulsionar a otimização e aplicação do processo em diferentes escalas.

As tecnologias citadas anteriormente são direcionadas à remoção de contaminantes gasosos/purificação de biogás, sendo pouco eficientes para o sulfeto dissolvido, que se encontra em proporção significativa na fase líquida, sendo liberado com o efluente tratado (VAN LANGENHOVE; DE HEYDER 2001; SOUZA, 2012). Em reatores UASB tratando águas residuárias domésticas, a concentração de H₂S no biogás encontra-se na faixa de 0,10 a 0,40% (VAN HAANDEL; LETTINGA 1994; AGRAWAL *et al.* 1997), enquanto que, no efluente líquido, é da ordem de 4 a 17 mg de S L⁻¹ (SOUZA, 2010).

A desnitrificação autotrófica apresenta-se como uma solução bastante promissora para a remoção da fração dissolvida, já que o sulfeto pode ser usado como doador de elétrons para a redução de nitrato/nitrito (CHEN *et al.*, 2008a, 2009a, 2010; REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; SHOW; LEE; PAN, 2013; WANG *et al.*, 2015; WATSUNTORN *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2014). Dependendo da disponibilidade de nitrato/nitrito, o sulfeto é oxidado parcialmente a enxofre elementar ou totalmente a sulfato (POKORNA; ZABRANSKA, 2015).

No entanto, a presença de matéria orgânica pode atrapalhar o processo devido à competição por nitrato/nitrito entre as vias metabólicas autotrófica e heterotrófica de

desnitrificação (XU *et al.*, 2014). Por isso, é importante investigar melhor o processo de desnitrificação autotrófica em reatores anaeróbios tratando efluentes contendo matéria orgânica e sulfato para verificar o impacto nas várias rotas metabólicas, principalmente na sulfetogênese, uma vez que a maioria dos estudos tem investigado o processo para efluentes que já contém sulfeto (sulfeto não biogênico) e baixo teor de matéria orgânica (AN; TANG; NEMATİ, 2010; CHEN *et al.*, 2009a, 2010; REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; WANG *et al.*, 2015; WATSUNTORN *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2014).

Logo, a associação da microaeração com a desnitrificação autotrófica pode ser uma estratégia viável para garantir elevada remoção de sulfeto produzido em sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção de sulfeto em sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos por desnitrificação autotrófica associada à microaeração.

1.1.2. Objetivos específicos

Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nitrato na remoção de sulfeto dissolvido e gasoso em um reator anaeróbio tratando efluente sintético contendo sulfato e matéria orgânica (Capítulo 3).

Avaliar a desnitrificação autotrófica via nitrito associada à microaeração como estratégia para a remoção de sulfeto dissolvido e gasoso em um reator anaeróbio tratando efluente sintético contendo sulfato e matéria orgânica (Capítulo 4).

Avaliar o efeito de diferentes vazões e pontos de aplicação de microaeração, da recirculação de biogás e da adição de nitrato na remoção microaeróbia de sulfeto dissolvido e gasoso em um reator anaeróbio tratando efluente sintético contendo sulfato e matéria orgânica (Capítulo 5).

Avaliar a cinética da remoção do sulfeto através da desnitrificação autotrófica via nitrato e nitrito na presença de matéria orgânica (Capítulo 6).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de sulfeto e seus problemas associados à digestão anaeróbia

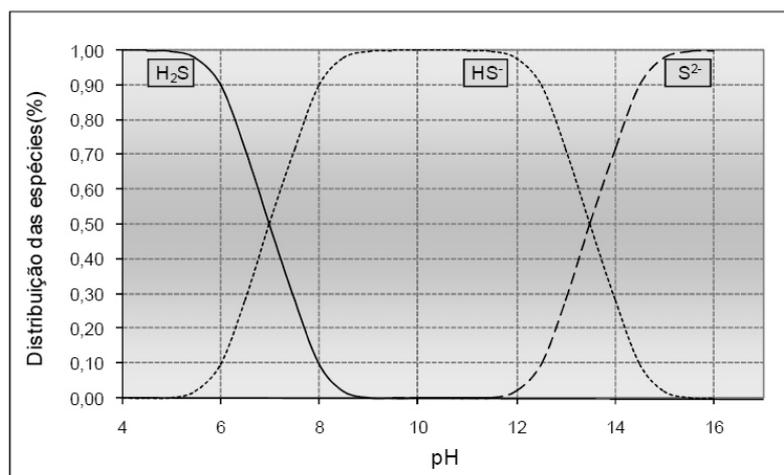
Em reatores anaeróbios, ocorrem diversas etapas no processo de digestão anaeróbia, realizado por um consórcio microbiano diversificado. O processo acontece devido a uma sequência de ações que são realizadas por um grande e variado grupo de microrganismos, em que cada grupo realiza uma etapa específica, mas interdependentes. A digestão anaeróbia pode ser subdividida em quatro etapas principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, podendo ainda ocorrer a sulfetogênese, uma quinta etapa que depende das características da água residuária (CHERNICHARO, 2016).

O enxofre é um dos vários constituintes presentes na água residuária, sendo um dos mais importantes nutrientes para o metabolismo de microrganismos. Segundo Zhang (2013), o sulfato é largamente encontrado nas águas residuárias industriais (farmacêuticas, químicas e produção de papel). Adicionalmente, também é encontrado em águas residuárias domésticas em uma concentração média de $30 \pm 20 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ (METCALF; EDDY, 2017).

Na presença de sulfato, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) passam a competir com as bactérias fermentativas acetogênicas e as arqueias metanogênicas pelos substratos disponíveis, reduzindo o sulfato a sulfeto (sulfetogênese). Estequiometricamente, somente 0,67 mg de material orgânico biodegradável por mg de sulfato é necessário para que o sulfato seja convertido a H_2S . Essa competição se torna mais importante quando a concentração de sulfato é maior em relação à concentração de DQO, embora existam atualmente poucos dados disponíveis sobre a relação entre a proporção de $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ no esgoto e a fração de sulfato que será convertida a sulfeto (VAN HAANDEL & VAN DER LUBBE, 2012).

O sulfeto pode se apresentar em três espécies químicas diferentes, e essa especiação está relacionada com o pH e a temperatura do meio (Figura 2.1). Logo, entre pH 7,0 e 8,5 (faixa de pH usualmente associada à digestão anaeróbia), estará presente, principalmente, nas formas de H_2S e HS^- (SANTOS, 2019). De acordo com Carvalho (2013), o H_2S é perceptível a partir de 5 ppb (concentrações muito baixas). Em concentrações de 50-500 ppm, o H_2S age como um irritante respiratório e, em concentrações de 500-1000 ppm, é um veneno sistêmico, que pode causar inconsciência e morte por paralisia respiratória. Além disso, por ser altamente corrosivo, promove danos às paredes de reatores feitos de concretos, sistemas de esgotamento e encanamentos de aço (JOSEPH *et al.*, 2012; SUBTIL, 2007; ZHANG *et al.*, 2013).

Figura 2.1 – Diagrama de distribuição para o H₂S a 25 °C.



Fonte: Chernicharo (2016).

O HS⁻, embora menos tóxico, pode inibir os microrganismos metanogênicos e comprometer a digestão anaeróbia (BUISMAN; WIT; LETTINGA, 1990; KRAYZELOVA *et al.*, 2015; SANTOS, 2019). Por todas essas razões, a presença de sulfeto, tanto na fase líquida quanto na gasosa, é um problema importante associado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias que contém sulfato.

2.2 Tecnologias para remoção de sulfeto

Os métodos disponíveis para remoção de sulfeto do biogás podem ser classificados em métodos físico-químicos e biológicos, conforme resumido nas Tabelas 2.1 e 2.2. Muitas tecnologias comerciais estão disponíveis no mercado, como SulfaTreat[®] (sequestrante sólido, tecnologia de esponja de ferro), SOXSIA[®] (oxidação de enxofre e adsorção de siloxanos), THIOPAQ[®] (absorção físico-química com regeneração biológica), DMT Sulfurex[®] (lavador à água), Sulfur-Rite[®] (tecnologia de esponja de ferro), e Media-G2[®] (tecnologia de esponja de ferro) (KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Esses métodos necessitam de equipamentos sofisticados, adição de produtos químicos (gerando muitas vezes subprodutos tóxicos), exigem alta temperatura e pressão, tornando os métodos físico-químicos mais caros (APPELS *et al.*, 2008). Por outro lado, os métodos biológicos baseados na oxidação bioquímica de sulfeto em sulfato, tiosulfato e enxofre elementar envolvem custos operacionais relativamente mais baixos, com menor ou nenhuma necessidade de adição de produtos químicos (BUISMAN *et al.*, 1989; SYED *et al.*, 2006). A remoção biológica de sulfetos no reator anaeróbio (ou digestor) requer apenas um

acceptor de elétrons. Portanto, uma pequena quantidade de oxigênio, ar, nitrato ou nitrito deve ser fornecida aos reatores para dessulfurização biológica.

2.3 Tecnologias não biológicas para remoção de sulfeto

2.3.1 Absorção

Essa técnica consiste na utilização de lavadores de gases (*scrubbers*). Eles são formados por torres onde ocorre o contato do ar poluído com uma solução, posicionada verticalmente e em contracorrente. Esse contato admite que ocorra a transferência do poluente contido no gás para o líquido absorvente devido à solubilidade e à diferença de concentração. Quando o poluente absorvido e o líquido solvente reagem entre si, diz-se que ocorreu um processo de absorção química, onde o produto resultante pode ser ou não regenerado (GUTIERREZ *et al.*, 2009; 2013).

A lavagem cáustica é uma tecnologia bem estabelecida no processo de absorção de H₂S sob condições altamente alcalinas. Uma das desvantagens do processo de lavagem cáustica é o uso de um solvente que não é facilmente regenerado, limitando a utilização dessa técnica apenas em tratamentos de baixos volumes de gás (MAMROSH *et al.*, 2008). Abtzoglou e Boivin (2009) apontam também como desvantagens do processo de lavagem cáustica a alta reatividade das soluções alcalinas com o CO₂, que consome rapidamente os reagentes alcalinos durante sua captura, tornando-o um método menos seletivo para o H₂S.

2.3.2 Precipitação e oxidação química

A remoção química de sulfetos consiste na precipitação de sulfeto através da adição de sais metálicos, como ferro, zinco, chumbo e cobre (ZHANG *et al.*, 2008; 2012), ou adicionando oxidantes, tais como o ar, oxigênio e nitrato (ZHANG *et al.*, 2008; GUTIERREZ *et al.*, 2008; 2013), formando um precipitado estável. Os sulfetos metálicos formados ficam retidos no sistema, impedindo que o sulfeto seja emitido para atmosfera na forma de H₂S. Há formação de grandes volumes de materiais inertes retidos no reator durante a precipitação. É uma das desvantagens dessa técnica, pois resulta em problemas operacionais para o processo.

Tabela 2.1 – Métodos físico-químicos de dessulfurização (continua).

Método	Reagentes	Parâmetros	Situação	Comentários adicionais	Referências
Precipitação	Solução de cloreto de ferro		Digestor anaeróbio de pequena escala	Para sulfeto líquido	Kapdi <i>et al.</i> , (2005) Petersson e Wellinger (2009)
Lavagem	Hidróxido de sódio	Alta perda de carga (superfície de contato alta), longos tempos de permanência	Contato de corrente de dois estágios em escala de laboratório (lavador)	Para H ₂ S gasoso Contatos de grande volume	Couvert <i>et al.</i> , (2008)
Absorção	Água	Pressurização de biogás	Coluna compactada em contracorrente	Alto consumo de água Para remoção simultânea de H ₂ S e CO ₂	Kapdi <i>et al.</i> , (2005) Wellinger e Lindberg (1999)
Absorção	Soluções quelantes de ferro Hidróxido de sódio	Temperatura ambiente Baixa pressão de gás (1.2–2.2 bar)	Contato gás-líquido em contracorrente em escala de laboratório	Para H ₂ S gasoso	Horikawa <i>et al.</i> , (2004) Petersson e Wellinger (2009)
Adsorção	Óxidos de ferro, esponja de ferro	Temperatura 25 °C Pressão inferior a 2 kPa	Condutores gás-sólidos de fluxo ascendente ou descendente em escala de laboratório (semi batelada)	Regeneração limitada (1-2x) Para H ₂ S gasoso	Kohl e Nielsen (1997) McKinsey Zicari (2003)
	Carvão ativado	Temperatura 40 °C Pressão atmosférica	Geralmente dois leitos de reações	Regeneração limitada Capacidade 1000 Nm ³ gas ⁻¹	Petersson e Wellinger (2009) Wellinger e Lindberg (1999)

Tabela 2.1 – Métodos físico-químicos de dessulfurização (conclusão).

Método	Reagentes	Parâmetros	Situação	Comentários adicionais	Referências
	Carvão ativado	Temperatura 50-70 °C Pressão 7-8 bar 300 mg de H ₂ S por 1 g de carvão ativado	Geralmente duas unidades para o sistema contínuo	Para H ₂ S gasoso Regeneração limitada Necessita impregnação de carvão ativado	Wellinger e Lindberg (1999) Banosz (2002)

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

Tabela 2.2 – Métodos biológicos de dessulfurização, exceto microaeração (continua).

Método	Aceptor de elétrons	Microrganismos dominantes	Situação	Comentários adicionais	Referências
Oxidação bioquímica	Oxigênio (O ₂ puro ou ar)	Bactérias oxidantes de sulfatos como: <i>Thiobacillus sp.</i> , <i>Sulfolobus sp.</i>	Digestor	Para H ₂ S gasoso e líquido	Petersson e Wellinger (2009)
		Bactérias oxidantes de sulfatos como: <i>Thiobacillus sp.</i> , <i>Sulfolobus sp.</i> , <i>Thiobacillus sp.</i>	Filtro de gotejamento com material de embalagem	Para H ₂ S gasoso	Petersson e Wellinger (2009)
		<i>Thiobacillus sp.</i>	Filtro biológico (combinação de lavagem com água e oxidação biológica)	Para H ₂ S gasoso	Wellinger e Lindberg (1999)
		<i>Thiobacillus sp.</i>	Biorreatores de filme fixo em escala de laboratório	Para H ₂ S gasoso e líquido	Gadre (1989) Jensen e Webb (1995)

Tabela 2.2 – Métodos biológicos de dessulfurização, exceto microaeração (conclusão).

Método	Aceptor de elétrons	Microrganismos dominantes	Situação	Comentários adicionais	Referências
	Nitrito		Biorreator em batelada (escala de laboratório)	Para sulfeto líquido	Mahmood <i>et al.</i> , (2007)
	Nitrito	Cultura de enriquecimento quimiolitotrófico	Biorreator em batelada (escala de laboratório)	Para sulfeto líquido	Cardoso <i>et al.</i> , (2006)
		Cultura pura de <i>Thiomicrospira sp.</i> CVO	Biorreator em batelada e contínuo (escala de laboratório)	Para sulfeto líquido	Gadekar <i>et al.</i> , (2006)

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

Na oxidação química do H₂S, são adicionados produtos químicos ao esgoto, os quais são capazes de oxidar quimicamente os sulfetos. Os altos custos de aquisição dos produtos químicos utilizados tanto na precipitação como na oxidação tornam economicamente inviável o uso dessas técnicas para remoção de grandes concentrações de gases odorantes.

2.3.3 Adsorção em carbono ativado

Segundo Metcalf e Eddy (2017), a adsorção é um processo no qual os compostos indesejáveis são adsorvidos seletivamente sobre a superfície sólida de alguns materiais, os quais são denominados adsorventes. Quando as moléculas de um fluido entram em contato com um sólido adsorvente, uma força de atração entre o sólido e as moléculas do fluido pode provocar sua fixação na superfície do sólido. O grau de intensidade da força de atração entre o adsorvente e o adsorbato depende não somente do tipo de material utilizado como adsorvente e o tipo de molécula a ser adsorvida, como também pode ser influenciado por outros fatores, como temperatura, pressão e o processo empregado no preparo do adsorvente (SCHNEIDER, 2008).

Alguns adsorventes são amplamente utilizados, como, por exemplo, sílica gel, alumina, zeólitas e carbono ativado, sendo o último frequentemente empregado para os mais diversos fins. O carbono ativado possui alta capacidade de adsorção, e isso está associado principalmente à distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume dos poros. Com o objetivo de elevar a eficiência de remoção de H₂S pela adsorção em carbono ativado, os carvões têm sido impregnados com produtos químicos cáusticos, tais como: iodeto de potássio (KI), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), o que resulta no aumento da adsorvidade (CHOI *et al.*, 2008).

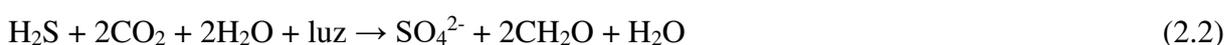
De acordo com Badosz *et al.* (2000), esse procedimento apresenta desvantagem do ponto de vista econômico devido aos custos de aquisição dos produtos químicos, além da formação de enxofre elementar que se deposita sobre a superfície do carbono, esgotando-o e dificultando o emprego de técnicas de regeneração de baixo custo. Outra desvantagem da técnica é que os poluentes são transferidos apenas de fase (gasosa para matriz adsorção) ao invés de serem destruídos.

2.4 Tecnologias biológicas para remoção de sulfeto

2.4.1 *Ex situ*

2.4.1.1 *Processo fotossintético*

O processo fotossintético de remoção de enxofre, como o próprio nome indica, é realizado por microrganismos fototróficos, que requerem luz como fonte de energia (POKORNA; ZABRANSKA, 2015; TANG; BASKARAN; NEMATI, 2009). O H₂S é oxidado a enxofre elementar, enquanto o CO₂ é reduzido e incorporado a compostos orgânicos. A intensidade da energia luminosa aplicada depende da concentração de sulfeto e é expressa pela chamada curva de van Niel (TANG; BASKARAN; NEMATI, 2009). Essa curva representa uma quantidade de energia luminosa que deve ser fornecida para que os sulfetos em uma dada concentração sejam oxidados a enxofre elementar (Equação 2.1). Se a concentração de sulfeto é aumentada a uma dada intensidade de luz, eles se acumulam no fotorreator. Se, por outro lado, sua concentração é menor, eles são oxidados a sulfatos (Equação 2.2) (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999; POKORNA; ZABRANSKA, 2015; SYED *et al.*, 2006).



O principal problema associado a essa técnica é a lenta taxa de crescimento das bactérias fototróficas. Portanto, a fonte de luz deve ser suficientemente forte, o que não requer apenas investimentos consideráveis, mas também custos operacionais. Entre as bactérias fototróficas, as bactérias oxidantes de enxofre verdes e as bactérias oxidantes de enxofre púrpuras são as mais frequentes encontradas, que, além da luz e do CO₂ como fonte para a formação de novos materiais celulares, também requerem nutrientes inorgânicos (sais de amônio, cloretos, fosfatos, sulfatos) (POKORNA; ZABRANSKA, 2015).

2.4.1.2 Biofiltros

O processo de biofiltração baseia-se na passagem do gás através de um meio suporte poroso contendo microrganismos aderidos, que pode ser inerte, servindo apenas de suporte, ou orgânico, servindo tanto como suporte físico e, em alguns casos, fornecendo nutrientes necessários para o crescimento microbiano (OYARZÚN *et al.*, 2003), efetivando assim a remoção dos poluentes contidos no gás. Essa tecnologia é simples e relativamente barata, apresentando baixos custos de construção, operação e manutenção (TACLA, 2004).

Segundo Tacla (2004), os parâmetros mais importantes para uma remoção satisfatória são: a estrutura do meio filtrante, umidade, temperatura, pH e nutrientes. Diversos tipos de materiais são usados para o preenchimento dos biofiltros. Os materiais de origem orgânica utilizados são solo, turfa, bagaço de cana, composto orgânico, casca de árvores etc., enquanto os de origem sintética são carbono ativado, espumas de poliestireno, cerâmica monolítica, partículas cerâmicas, pneu granulado, esferas de vidro e outros.

Os biopercoladores funcionam de modo semelhante aos biofiltros. São constituídos também por uma biomassa imobilizada em material suporte. Esse sistema difere devido à circulação contínua da fase aquosa, concorrente ou contracorrente, no meio suporte bacteriano. O gás contaminado é forçado através de um leito por meio de um fluxo descendente ou ascendente. Geralmente, o leito é feito de um material inerte que fornece a superfície necessária para biofilme e para o contato gás-líquido.

Durante o tratamento, há uma recirculação da fase aquosa, e esta fornece umidade, nutrientes, minerais para a biomassa. Em geral, a maior parte do poluente é biodegradado no biofilme, mas parte pode também ser removido por meio da biomassa suspensa no líquido de recirculação (PANTOJA FILHO, 2008).

A partir da recirculação contínua que ocorre nos biopercoladores, a lavagem dos produtos reacionais do meio é realizada evitando, dessa forma, a possível acidificação. Portanto, os biopercoladores oferecem maior vantagem em relação aos biofiltros (YAN, 2005).

Os biolavadores possuem biomassa com crescimento disperso e são constituídos de duas unidades separadas, um lavador e um biorreator (PANTOJA FILHO, 2008). O gás poluente é absorvido na torre de lavagem, e o líquido resultante dessa absorção, ainda contaminado, é degradado no biorreator constituído de uma biomassa suspensa ativa (SYED *et al.*, 2008).

Essa tecnologia é mais indicada para compostos difíceis de serem degradados, devido ao tempo de contato entre o poluente e a biomassa ser elevado, em comparação às outras tecnologias (biofiltros e biopercoladores). A utilização de biolavadores para remover H_2S é muito rara devido à solubilidade desse gás em água ser muito baixa (RAMÍREZ *et al.*, 2009).

2.4.2 *In situ*

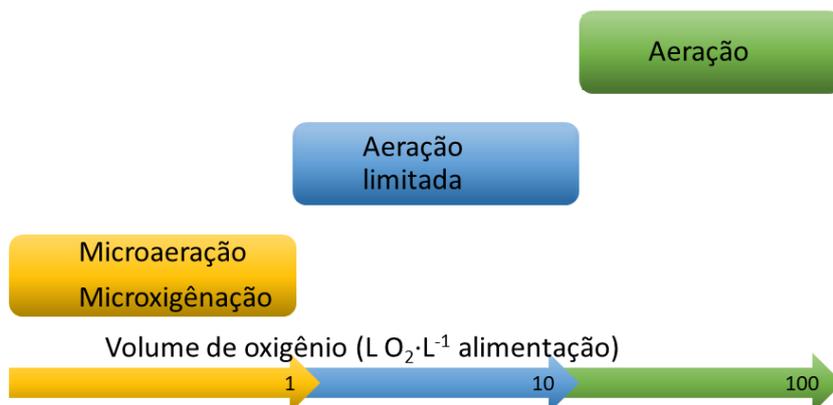
2.4.2.1 Microaeração

2.4.2.1.1 Princípios

A microaeração consiste na adição de pequenas quantidades de oxigênio (inferior a 1 L de O_2 por litro de alimentação), utilizando ar ou oxigênio puro, no interior dos digestores anaeróbios, criando condições microaeróbias para promover a oxidação de H_2S formado a partir da redução de sulfato (JENICEK *et al.*, 2010).

O processo de oxidação biológica de sulfeto é chamado de microaeração, quando o ar é utilizado para oxidação do sulfeto, e microoxigenação, se for utilizado oxigênio puro. Quanto à dose de ar/oxigênio, são definidos os critérios apresentados na Figura 2.

Figura 2.2 – Terminologia quanto à dose de ar/oxigênio.



Fonte: Adaptado de Krayzelova (2015).

A microaeração tem sido apresentada como uma técnica para reduzir a necessidade de equipamentos adicionais ou emprego de outras unidades para realizar a

desodorização do biogás e do efluente, uma vez que o próprio lodo apresenta bactérias responsáveis pela oxidação do sulfeto (DÍAZ *et al.*, 2011a). Esse processo é considerado um tratamento biológico, pois, ao injetar O₂ no reator, uma comunidade de microrganismos capazes de oxidar sulfeto se desenvolve, utilizando o O₂ como aceptor de elétrons. De acordo com Van Haandel e Van der Lubbe (2012), o produto final da oxidação de sulfeto em um reator com adição de oxigênio pode ser enxofre elementar (S⁰) (Equação 2.3) ou sulfato (SO₄²⁻) (Equação 2.4), dependendo da concentração de oxigênio.



Alguns autores também relataram a produção de tiosulfato (S₂O₃²⁻) (Díaz *et al.*, 2011b). Porém, sob condições limitantes de oxigênio (microaeróbias), em concentrações abaixo de 0,1 mg·L⁻¹, o enxofre elementar é o principal produto final da oxidação de sulfeto (Equação 2.3). O sulfato é formado sob condições limitantes de sulfeto e implica maior consumo de oxigênio por mol de sulfeto (Equação 2.4). Do ponto de vista econômico, a formação de enxofre é preferida, pois pode ser recuperado. Além disso, a menor quantidade de oxigênio necessária para a oxidação do enxofre em comparação ao sulfato implica em menor consumo de energia.

Teoricamente, 0,5 mol O₂/mol S²⁻ é necessário para a oxidação do sulfeto em enxofre elementar (Equação 2.3). Porém, Janssen *et al.*, (1995) observaram uma produção máxima de enxofre de 73 ± 10% na razão de consumo de O₂/S²⁻ na faixa de 0,6-1,0 (mol·L⁻¹·h⁻¹)/(mol·L⁻¹·h⁻¹), com 0,7 como o ideal. Segundo Alcântara *et al.*, (2004), os estados estacionários produtores de enxofre foram alcançados na razão O₂/S²⁻ variando de 0,5 a 1,5. A formação máxima de enxofre elementar (85% do total de enxofre afluente) ocorreu na proporção de 0,5. Quando a proporção foi aumentada para 2, o sulfeto foi completamente oxidado à sulfato. Em proporções de O₂/S²⁻ tão baixas quanto 0,15 mol/mol, a atividade de oxidação de sulfeto diminuiu consideravelmente. Segundo os autores, possivelmente, decorre de uma limitação de oxigênio na cultura que promoveu o acúmulo de sulfeto no reator.

Munz *et al.* (2009) observaram que, em alguns casos, menos de 0,5 mol O₂/mol S²⁻ é necessário para a oxidação do sulfeto em enxofre elementar. Os autores notaram que 91, 87 e 85% de sulfetos foram convertidos em enxofre elementar na razão O₂/S²⁻ de 0,015, 0,005 e 0,03 mol/mol, respectivamente. Além disso, eles observaram um forte efeito do pH na

oxidação do sulfeto. A produção máxima de enxofre elementar diminuiu com o aumento do pH (de 85 a 91% para 53 a 59% no pH 8 e 9, respectivamente).

De acordo com Klok *et al.* (2013), a oxidação biológica depende expressivamente da concentração de sulfeto. A atividade oxidante do sulfeto aumentou nas concentrações de sulfeto 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 sulfeto de 1,0 a 5,0 mmol·L⁻¹. Provavelmente, esse foi o resultado da adaptação das bactérias a altas concentrações de sulfeto (KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

2.4.2.1.2 Microrganismos envolvidos

O principal grupo de bactérias envolvidas na oxidação de sulfetos em condições microaeróbias são as bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS). As BOS podem ser fotoautotróficas ou quimiolitotróficas. Os microrganismos fotoautotróficos utilizam o CO₂ como aceptor de elétrons, enquanto os quimiolitotróficos usam oxigênio (aeróbios) ou nitrato e nitrito (anaeróbios). Como a microaeração ocorre em reatores anaeróbios, os fotoautotróficos não podem estar envolvidos nesse processo. Os quimiolitotróficos anaeróbios também não podem estar presentes, pois o aceptor de elétrons utilizado na microaeração é o oxigênio (KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

De acordo com Tang *et al.* (2009), as BOS podem ser classificadas em quatro grupos, dependendo da fonte de energia e carbono: (1) quimiolitotróficos obrigatórios, (2) quimiolitotróficos facultativos, (3) quimiolitheterotróficos e (4) quimiorganoheterotróficos.

Os quimiolitotróficos obrigatórios utilizam CO₂ como fonte de carbono e fonte de energia, como, por exemplo, *Thiomicrospira* sp., *Thiobacillus* sp. e *Sulfolobus* sp. Os quimiolitotróficos facultativos podem crescer quimiolitotoautotroficamente, com uma fonte de energia inorgânica e CO₂ como fonte de carbono, ou heterotroficamente com compostos orgânicos como fonte de carbono e energia. Dentre as espécies encontradas podem ser citadas: *Thiobacilli* sp., *Beggiatoa* sp., *Thiosphaera pantotropha* e *Paracoccus denitrificans*. Os quimiolitheterotróficos, como alguns *Thiobacillus* e *Beggiatoa*, geram energia a partir da oxidação de compostos reduzidos de enxofre (KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

A maior parte das BOS encontradas em reatores microaeróbios pertence ao filo *Proteobacteria* ou, excepcionalmente, ao filo *Actinobacteria*. Alguns autores relatam que as BOS foram encontradas quase que exclusivamente no *headspace* ou na interface gás-líquido, indicando que a oxidação do sulfeto ocorreu nesses espaços. As espécies mais encontradas

foram *Halothiobacillus* sp., *Acidithiobacillus* sp. e *Sulfuricurvum* sp. (DÍAZ *et al.*, 2011b; KRAYZELOVA *et al.*, 2015; RAMOS; FDZ-POLANCO, 2014).

2.4.2.1.3 Fatores que influenciam

a) Ponto de dosagem de ar/oxigênio

Algumas pesquisas compararam a eficiência da microaeração quando o ar é dosado no *headspace* ou na fase líquida dos reatores anaeróbios e identificaram que, quando o ar é dosado no *headspace*, o oxigênio reage diretamente com o H₂S. Logo, a quantidade de ar necessária para uma determinada quantidade de sulfeto é menor (DÍAZ *et al.*, 2011b; KRAYZELOVA *et al.*, 2015; RAMOS; DÍAZ; FDZ-POLANCO, 2012). Vale ressaltar que, quando uma menor concentração de ar é dosada, terá uma menor contaminação do biogás pelo nitrogênio, além da economia com energia. Por outro lado, quando o ar é superdosado, a fim de garantir a remoção completa do H₂S, o excesso de oxigênio irá contaminar o biogás (DÍAZ *et al.*, 2010b, 2011b; KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Quando o ar é dosado na manta de lodo, o contato intenso entre o oxigênio e o lodo promoverá a oxidação de compostos orgânicos degradáveis, ou seja, ocorrerá perda de oxigênio para a oxidação do sulfeto. Isso demandará um aumento da dosagem de ar necessária e, conseqüentemente, causará a contaminação do biogás pelo nitrogênio. Certamente, uma parcela da carga orgânica pode ser oxidada junto com sulfeto, mas a diminuição do rendimento de metano devido a essa oxidação é comumente insignificante (KRAYZELOVA *et al.*, 2014). A dosagem de ar na fase líquida também causa a diminuição da concentração de sulfeto dissolvido (DÍAZ *et al.*, 2011b; KRAYZELOVA *et al.*, 2014; VAN DER ZEE *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2007). No entanto, essa diminuição é geralmente apenas cerca de 20-30% (KRAYZELOVA *et al.*, 2014). A maior parte dessa diminuição é na concentração de H₂S no biogás, corroborando a hipótese de que a maior parcela da oxidação do H₂S ocorre no *headspace*, mesmo que o ar seja dosado na manta de lodo.

Segundo Krayzelova *et al.* (2015), a dosagem de oxigênio (ou ar equivalente) para oxidação do H₂S normalmente representa 0,3 a 3% do biogás produzido no reator. Contudo, quando o objetivo é a remoção do sulfeto gasoso e dissolvido, a taxa de oxigênio pode chegar até 12%. O tempo de residência do biogás no *headspace* é o fator chave que afeta a eficiência de remoção de sulfeto pela injeção de oxigênio/ar. Tipicamente, eficiências de remoção acima de 97% foram obtidas com tempos de residência acima de 5 h. Schneider *et al.* (2002)

encontraram 88% de eficiência de remoção com um tempo de permanência de 2,5 h, e, quando o tempo diminuiu para 1,25 h, a eficiência foi ainda menor (40%).

b) Recirculação de biogás

O contato entre o oxigênio e fase líquida é intensificado em reatores anaeróbios devido à recirculação de biogás. Consequentemente, a concentração de sulfeto na fase líquida irá diminuir. Entretanto, isso aumentará o consumo de oxigênio devido à reação com compostos orgânicos (Díaz *et al.*, 2011a, b; Fdz-Polanco *et al.*, 2009).

c) A localização da oxidação e acúmulo de enxofre

Para a implantação de um sistema de microaeração, é importante descobrir onde ocorre a oxidação do sulfeto, isto é, se ela ocorre no biofilme que cobre a parede da fase gasosa ou na fase líquida. Os resultados de inúmeras análises microbianas revelaram que as populações de BOS crescem principalmente nas paredes do *headspace* (Díaz *et al.*, 2011b; Kobayashi *et al.*, 2012; Ramos *et al.*, 2014b; Rodriguez *et al.*, 2012) ou na interface gás-líquido (Ramos *et al.*, 2014b), sugerindo que a oxidação biológica do sulfeto ocorre nesses locais.

A intensidade dos processos microaeróbios depende fortemente da área de superfície disponível no *headspace*. Ramos *et al.*, (2014a) operaram um reator piloto com volume variável do *headspace* para investigar onde ocorreu predominantemente o processo de dessulfurização de biogás. Nesse estudo, o oxigênio foi injetado na fase líquida. O sulfeto de hidrogênio foi completamente removido do biogás quando o digestor possuía 25 L de *headspace*, e pouca ou nenhuma remoção de H₂S foi observada quando o tamanho do *headspace* foi diminuído para quase 0 L. Além disso, a deposição de enxofre elementar no topo do reator pode representar uma indicação clara que a oxidação ocorre lá (Ramos *et al.*, 2012). Kobayashi *et al.*, (2012) observaram o acúmulo de biofilme microbiano, contendo enxofre elementar como componente dominante, nas paredes internas do *headspace* do reator. Ramos *et al.*, (2014b) e Rodriguez *et al.*, (2012) também observaram o acúmulo de enxofre elementar em todas as paredes do *headspace*. Isso indica que o espaço superior de um biorreator pode atuar como um biofiltro, onde as BOS podem crescer.

Em contraste, Díaz *et al.*, (2011b) observaram apenas acúmulo parcial de enxofre elementar no *headspace* do reator e nas paredes, enquanto Ramos *et al.* (2014c) não observaram acúmulo de enxofre elementar no *headspace*. Esses autores sugeriram que o

enxofre elementar formado em seus reatores provavelmente saiu no efluente líquido. Segundo Krayzelova *et al.*, (2014a), apenas 10% do enxofre elementar produzido permaneceu no *headspace* de um reator UASB, enquanto 33% deixaram o reator com o efluente líquido. Nesse caso, o pequeno *headspace* dos reatores do tipo UASB provavelmente foram responsáveis pela saída do enxofre elementar com o efluente líquido. Uma grande quantidade de enxofre elementar foi detectada nas amostras de efluentes líquidos por van der Zee *et al.*, (2007). Além disso, a deposição de enxofre no *headspace* não foi relatado por Khanal e Huang (2003a, 2006), quando o oxigênio era adicionado no reator por meio de difusores de bolhas finas, aumentando assim a transferência de oxigênio para a fase líquida. Sob tais condições, a oxidação do sulfeto parece ocorrer apenas na fase líquida. Sob essa condição, foi observado um consumo significativo de oxigênio para a oxidação aeróbia da matéria orgânica, e as BOS foram encontradas no *headspace* do reator. Isso pode indicar que a oxidação da matéria orgânica superou o desenvolvimento das BOS na fase líquida (Khanal e Huang, 2006; Zitomer e Shrouf, 2000).

d) Vazão de oxigênio e tempo de permanência do biogás no *headspace*

Em geral, os biorreatores que tratam águas residuárias com baixas taxas de DQO/S, como águas residuárias das indústrias de cervejaria, açúcar ou papel, produzem grandes quantidades de H₂S. Como resultado de baixas taxas de DQO/S, demonstrou-se que essas águas residuárias requerem maiores quantidades de oxigênio por volume de biogás (Zhou *et al.*, 2007), em comparação com o lodo de esgoto, resíduos agrícolas ou estrume. Normalmente, a dosagem de oxigênio (ou ar equivalente) entre 0,3 e 3% do biogás produzido no reator é suficiente para obter uma dessulfurização eficiente do biogás. No entanto, pode ser necessária uma taxa de oxigênio de até 12% se for necessário remover o sulfeto gasoso e o dissolvido (ZHOU *et al.*, 2007). O tempo de permanência do biogás no *headspace* é um fator chave que afeta a eficiência da remoção de sulfeto. Normalmente, as eficiências de remoção superiores a 97% foram obtidas com tempos de permanência superiores a 5 h (KRAYZELOVA *et al.*, 2015). Schneider *et al.* (2002) encontraram 88% de eficiência na remoção com um tempo de permanência de 2,5 h, enquanto era inferior a 40% em 1,25 h. Quando o volume do *headspace* foi eliminado totalmente, a concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás produzido com tratamento microaeróbio foi semelhante à encontrada em digestores não aerados (Ramos *et al.*, 2014a).

e) pH

Com pH em torno de 7, no qual a digestão anaeróbia geralmente ocorre, $\text{HS}^-_{(d)}$ e $\text{H}_2\text{S}_{(d)}$ são as espécies de sulfeto predominante na fase líquida ($\text{pK}_{a1} = 6,9$) (Migdisov *et al.*, 2002). A concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(d)}$ aumenta quando o pH diminui. Simultaneamente, o H_2S se distribui entre as fases gasosa e líquida (a constante adimensional de Henry $H = G/L = 0,5$). Então, o valor do pH influencia a distribuição de sulfeto entre as fases líquida e gasosa e é de extrema importância quando apenas $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ é removido por microaeração. Assumindo uma quantidade constante de sulfeto produzido no reator, um pH mais baixo resulta em uma proporção maior de $\text{H}_2\text{S}_{(d)}$, uma quantidade maior de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ no biogás para manter o equilíbrio de Henry e, conseqüentemente, requer uma maior taxa de oxigênio/ar para remoção eficiente de H_2S .

Nos processos em que a remoção de sulfeto ocorre no *headspace*, o sulfeto dissolvido pode ser removido aumentando o contato entre as fases gasosa e líquida ou diminuindo o pH (para promover a remoção de H_2S). No entanto, a taxa de oxigênio necessária para remover as espécies de sulfeto gasoso e dissolvido depende do pH e da razão $Q_{\text{biogás}}/Q_{\text{efluente}}$ (m^3 de biogás por m^3 de efluente líquido) no reator (KRAYZELOVA *et al.*, 2015). Portanto, a pH 7, a taxa de oxigênio necessária para remover o sulfeto gasoso e o dissolvido nos processos de digestão é menor que 1,3 vezes a taxa necessária para remover o sulfeto exclusivamente gasoso com razões $Q_{\text{biogás}}/Q_{\text{efluente}}$ maiores que 15. Isso foi confirmado ao mudar da recirculação de lodo para biogás (Díaz *et al.*, 2011a, b; Fdz-Polanco *et al.*, 2009) em pH próximo a 7 e $Q_{\text{biogás}}/Q_{\text{efluente}} = 18$. Por outro lado, processos com razões $Q_{\text{biogás}}/Q_{\text{efluente}}$ abaixo de 5, como no tratamento de águas residuárias industriais (Krayzelova *et al.*, 2014a; Rodriguez *et al.*, 2012), requer uma taxa muito mais alta de oxigênio para remover o sulfeto dissolvido do que é necessário apenas para a dessulfurização de biogás, e esse efeito é maior quando o pH aumenta. Conseqüentemente, em pH alto ou baixo $Q_{\text{biogás}}/Q_{\text{efluente}}$, a remoção de sulfeto dissolvido pode afetar a lucratividade, seja aumentando os custos pelo suprimento de oxigênio puro ou pela diluição excessiva de biogás pelo nitrogênio, se for utilizado ar. Esse efeito negativo sobre os custos pode ser parcialmente neutralizado se a inibição severa da digestão for impedida em condições microaeróbias, porque foi observado um grande aumento na produtividade do metano (Khanal e Huang, 2006) neste caso.

A Tabela 2.3 resume alguns trabalhos realizados que utilizaram a microaeração para remover o sulfeto dissolvido e/ou sulfeto de hidrogênio do biogás.

Tabela 2.3 – Trabalhos que utilizaram a microaeração para remoção de sulfeto em reatores anaeróbios (continua).

Reator	Substrato orgânico	Carga de DQO ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Carga de SO_4^{2-} ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ponto de aplicação (ar/ O_2)	Vazão de microaeração (L d^{-1})	Remoção de sulfeto dissolvido (%)	Remoção de H_2S (%)	Referência
RALF	Esgoto sintético de vinhaça	2,06	0,01	Líquido (ar)	1,2 - 1,5	> 52	> 82	(VAN DER ZEE <i>et al.</i> , 2007)
UASB	Efluente de fábrica de celulose	0,27 – 1,14	0,02 – 0,06	Líquido (ar)	4,5 - 9,0	-	20-30	(ZHOU <i>et al.</i> , 2007)
DA	Lodo	0,04 – 0,07	0,01	Headspace (O_2)	0,97	67-96	> 97	(DÍAZ <i>et al.</i> , 2011a)
EGSB	Esgoto sintético de vinhaça	0,12 – 0,78	0,01 – 0,07	Líquido (O_2)	0,37 - 0,75	72	40	(RODRÍGUEZ <i>et al.</i> , 2012)
EGSB	Esgoto doméstico	3,90 – 4,40	0,47 – 0,51	Líquido (ar)	14 - 230	58	-	(XU <i>et al.</i> , 2012)
UASB	Esgoto sintético de cervejaria	3,00	0,03	Líquido (ar)	1	15	75	(KRAYZELOVA <i>et al.</i> , 2014)
DA	Lodo	22,00	15,00	Headspace e líquido (O_2)	35	~0	99	(RAMOS; FDZ-POLANCO, 2014)
UASB	Esgoto doméstico	0,45	0,05	Líquido (ar)	20,7	81	-	(LIMA <i>et al.</i> , 2016)

Tabela 2.3 – Trabalhos que utilizaram a microaeração para remoção de sulfeto em reatores anaeróbios (conclusão).

Reator	Substrato orgânico	Carga de DQO (g·L ⁻¹)	Carga de SO ₄ ²⁻ (g·L ⁻¹)	Ponto de aplicação (ar/O ₂)	Vazão de microaeração (L d ⁻¹)	Remoção de sulfeto dissolvido (%)	Remoção de H ₂ S (%)	Referência
RAFC	Esgoto doméstico sintético	0,16	0,02	Headspace (ar)	0,28	-	93	(SOUSA <i>et al.</i> , 2016)
UASB	Esgoto doméstico	0,05	0,01 – 0,03	Líquido (ar)	28,8 – 43,2	-	98	(CASTRO, 2017)
DA	Lodo	-	-	Líquido	0,08 – 1,67	-	74 – 99	(JENÍČEK <i>et al.</i> , 2017)
UASB	Esgoto doméstico sintético	0,20	0,02	Headspace (ar)	0,43	20	94	(SOUSA <i>et al.</i> , 2018)

UASB, reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente; RALF, reator anaeróbio de leite fluidizado; EGSB, reator de leite granular expandido; DA, digestor anaeróbio; RAFC, reator anaeróbio de fluxo contínuo.

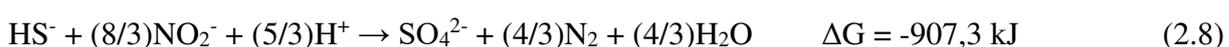
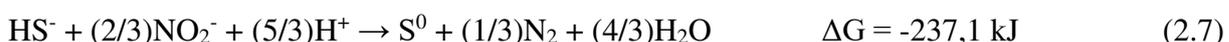
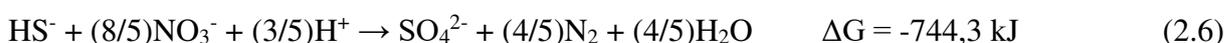
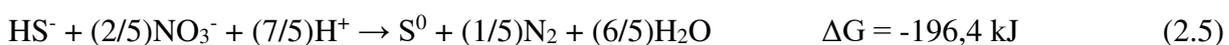
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

2.4.2.2 Desnitrificação autotrófica

As pesquisas sobre a remoção de sulfetos através da adição de nitrato e nitrito como aceptores de elétrons são relativamente recentes (CHEN *et al.*, 2008a, 2009a, 2010; KIM; BAE, 2000; REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; SHOW; LEE; PAN, 2013).

2.4.2.2.1 Princípios

Algumas bactérias são capazes de obter energia a partir da oxidação de sulfeto utilizando nitrato ou nitrito comoceptor de elétrons em um processo denominado de desnitrificação autotrófica. Dependendo da disponibilidade de nitrato ou nitrito, o sulfeto pode ser oxidado parcialmente a enxofre elementar ou totalmente a sulfato, enquanto os aceptores de elétrons são reduzidos a nitrogênio gasoso (Equações 2.5 a 2.8) (CHEN *et al.*, 2009b; REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; XU *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2017).



Contudo, a presença de matéria orgânica pode atrapalhar o processo devido à competição entre as vias metabólicas autotróficas e heterotróficas de desnitrificação (XU *et al.*, 2014). De acordo com Show, Lee e Pan (2013), na presença de matéria orgânica, enquanto o sulfeto é parcialmente oxidado a enxofre elementar, o nitrato é reduzido parcialmente a nitrito pelos desnitrificantes autotróficos, o qual é posteriormente reduzido a nitrogênio gasoso pelos desnitrificantes heterotróficos. Por isso, é importante avaliar a relação S/N e S/N/C, uma vez que elas estão relacionadas com a eficiência do processo (CHEN *et al.*, 2008a; DOLEJS *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016; ZENG *et al.*, 2018).

2.4.2.2.2 Microrganismos envolvidos

Como mencionado anteriormente, os microrganismos envolvidos nesse processo são bactérias desnitrificantes autotróficas, que utilizam formas oxidadas de nitrogênio (nitrato ou nitrito) como aceptores de elétrons. Essas bactérias podem usar uma variedade de formas inorgânicas reduzidas de enxofre (S^{2-} , S^0 , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-}) para seu crescimento quimiolitotrófico com redução simultânea de nitrato ou nitrito a nitrogênio gasoso. Os produtos finais da oxidação de sulfeto são enxofre elementar ou sulfato e nitrogênio gasoso ou nitrito como intermediários (POKORNA; ZABRANSKA, 2015).

Os microrganismos desnitrificantes reduzem as formas mais oxidadas do nitrogênio em ambientes aeróbio ou anaeróbio (LEE *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2011; OLGUIN, 2012; SHOW, 2013). Estudos apontam que o processo de desnitrificação autotrófica consiste nas interações bioquímicas de sintrofia entre desnitrificadores autotróficos e heterotróficos (CHEN *et al.*, 2009b). O processo é delicado e sensível a vários parâmetros e fatores ambientais que podem afetar as reações.

Wang *et al.* (2005) realizaram um estudo de dessulfurização e desnitrificação simultânea, envolvendo apenas microrganismos desnitrificadores autotróficos. O trabalho experimental revelou que, para uma carga de $0,6 \text{ kg S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (sem fonte de carbono orgânico), foi removido aproximadamente 75% do sulfeto produzido. Em outro estudo, a desnitrificação autotrófica realizada por um consórcio microbiano em um reator de mistura completa removeu completamente S^{2-} e NO_3^- em taxas de $0,11 \text{ kg NO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,28 \text{ kg S}^{2-} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. A remoção é alcançada através da conversão de NO_3^- em NO_2^- através da desnitrificação autotrófica, que transforma S^{2-} a S^0 , e da conversão de NO_2^- em N_2 pela via heterotrófica, através do qual a matéria orgânica presente é convertida em CO_2 simultaneamente (CHEN *et al.*, 2009b; FURUMAI *et al.*, 1996; REYES-AVILA *et al.*, 2004).

A desnitrificação heterotrófica é realizada por bactérias desnitrificantes heterotróficas, tais como *Achromobacter* e *Pseudomonas*, enquanto a desnitrificação autotrófica é realizada por organismos desnitrificantes autotróficos, como *Paracoccus denitrificans* e *Thiobacillus denitrificans* (SHOW; LEE; PAN, 2013).

2.4.2.2.3 Fatores que influenciam

Os processos de desnitrificação possuem algumas deficiências. Na desnitrificação heterotrófica, os problemas que prevalecem são, na sua maioria, associados à necessidade de

uma fonte de carbono orgânico externa ao tratamento de águas residuárias (baixa relação C/N), necessidade de um tratamento posterior do carbono residual, excessiva produção de lodo e acúmulo de nitrito. Na desnitrificação autotrófica, ocorre alta produção de sulfato, baixa taxa de remoção de nitrato e um alto consumo de alcalinidade. Existe uma forte concorrência entre as desnitrificantes autotróficas e heterotróficas quando a oferta de nitrato se torna limitada (CHEN *et al.*, 2008a).

Cada vez mais, estão sendo desenvolvidos estudos envolvendo o processo de desnitrificação heterotróficas e autotróficas simultâneos. A desnitrificação simultânea pretende alcançar um equilíbrio da alcalinidade existente no sistema, de tal modo que a alcalinidade produzida pelas bactérias desnitrificantes heterotróficas possa ser consumida pelas bactérias desnitrificantes autotróficas.

Em estudos realizados por Reyes-Avila *et al.* (2004), foi utilizado um reator anaeróbio de mistura completa para o processo de desnitrificação autotrófica. O reator foi operado com um tempo de detenção hidráulica de 2 dias, as concentrações de acetato e nitrato no substrato correspondem a uma relação C/N de 1,45. O sistema foi alimentado com taxas de carga de $0,29 \text{ kg C m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,2 \text{ kg N-NO}_3^- \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, alcançando uma remoção de carbono e nitrogênio de 90%. Quando foi adicionado sulfeto na alimentação (carga de $0,294 \text{ kg S}^{2-} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), a remoção de nitrato manteve-se elevada, enquanto que a remoção de carbono diminuiu para 65%. O sulfeto produzido foi removido 99% por meio de oxidação parcial a enxofre elementar insolúvel. Portanto, esses autores afirmam que, em um sistema de mistura completa com fornecimento suficiente de nitrato, é possível utilizar uma relação simbiótica de desnitrificantes heterotróficos e autotróficos para que ocorra a remoção simultânea de N, S e C.

Um modelo cinético para a operação de um reator desnitrificante foi proposto com base em um modelo desenvolvido anteriormente por Wang *et al.* (2010). O estudo foi conduzido com um reator anaeróbio de leito expandido, alimentado com um afluente de proporção de carbono/enxofre entre 0,75 e 1,26 e uma concentração de sulfeto de 200-800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Um modelo calibrado foi usado para quantificar o impacto da proporção de carbono/enxofre afluente e os níveis de sulfeto de resposta do sistema. O modelo proposto mostrou uma boa correlação do processo. Ao estabelecer a inibição e o interruptor, a concorrência entre desnitrificantes autotróficas e heterotróficas foi quantificada, e a extensão da inibição de sulfeto por desnitrificantes heterotróficas foi estabelecida. A saída derivada do modelo de cinética indicou que o reator iria funcionar satisfatoriamente em qualquer

proporção de carbono/enxofre variando entre 0,5 e 3,0, desde que afluente contendo sulfeto seja mantido abaixo de $1,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (SHOW *et al.*, 2013).

A Tabela 2.4 resume alguns trabalhos realizados que utilizaram o processo de desnitrificação autotrófica para remover o sulfeto dissolvido e/ou sulfeto de hidrogênio do biogás.

Tabela 2.4 – Trabalhos que utilizaram a desnitrificação autotrófica para remoção de sulfeto em reatores anaeróbios.

Matéria orgânica						
Tipo de reator	Substrato orgânico	Carga (g·L ⁻¹)	Carga de S ²⁻ (g·L ⁻¹)	Carga de NO ₃ ⁻ (g·L ⁻¹)	Remoção de Enxofre	Referência
CSTR	Metanol	0,02	0,99	1,87	>99%	(VAIOPOULOU; MELIDIS; AIVASIDIS, 2005)
CSTR	Acetato	0,23	0,03 – 0,23	0,16	99%	(REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004)
EGSB	Acetato	0,69	0,75	0,36	>99%	(CHEN <i>et al.</i> , 2008b)
EGSB	Acetato	3,27	6,09	3,11	>90%	(CHEN <i>et al.</i> , 2008c)
EGSB	Acetato	2,77	3,0	1,78	97%	(CHEN <i>et al.</i> , 2010)
EGSB	Acetato	0,20	0,50	0,27	>90%	(ZHOU <i>et al.</i> , 2011a)
EGSB	Acetato	0,24 – 1,92	0,65 – 5,20	0,28 – 2,24	>90%	(ZHOU <i>et al.</i> , 2011b)
EGSB	Acetato	0,96	2,60	1,12	>99	(CHEN <i>et al.</i> , 2012)
UASB	Acetato	1,13	0,53	1,02	100%	(HUANG <i>et al.</i> , 2016)
EGSB	Acetato	2,5 – 4,8	0,40	0,93 – 3,2	100%	(CHEN <i>et al.</i> , 2017)
EGSB	-	-	1,52 – 7,60	3,53 – 17,67	38 – 100%	(ZHANG <i>et al.</i> , 2019a)
SND	Acetato	0,06	0,0015	0,0011	97%	(HUANG <i>et al.</i> , 2019)

Na.: não avaliado; *: kg. m⁻³.d⁻¹; CBM: biofilme completamente misturado; SPBR: reator de enxofre; EGSB: reator de leito granulado expandido; SND: reator de nitrificação-desnitrificação simultânea; MBBR: reator de biofilme de leito móvel.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

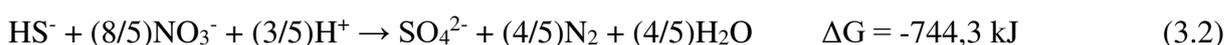
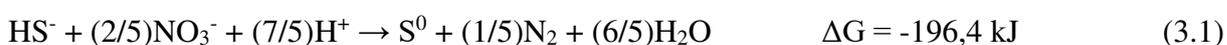
3 AVALIAÇÃO DE DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA VIA NITRATO PARA REMOÇÃO DE SULFETO EM REATOR ANAERÓBIO

3.1 Introdução

Em condições anaeróbias, bactérias redutoras de sulfato (BRS) usam sulfato como acceptor de elétrons para a degradação de compostos orgânicos, produzindo sulfeto, cujas espécies químicas podem estar presentes tanto no líquido (H_2S , HS^- e S^{2-}) quanto no biogás (exclusivamente H_2S) a depender do pH e da temperatura do meio. Elevadas concentrações de H_2S no biogás são indesejadas, pois reduzem sua qualidade, acarretam a corrosão das estruturas em concreto armado e aço, comprometem as funções das unidades de cogeração, produzem emissões de odores desagradáveis perceptíveis em baixas concentrações (0,2 ppm), são tóxicas para os seres humanos e geram emissões de dióxido de enxofre durante a combustão. Além disso, o sulfeto dissolvido é tóxico para os microrganismos metanogênicos e pode causar a inibição de processos anaeróbios (BUISMAN; WIT; LETTINGA, 1990; KRAYZELOVA *et al.*, 2015). Por todas essas razões, a presença de sulfeto, tanto na fase líquida quanto na gasosa, é um problema importante associado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias que contém sulfato.

As principais tecnologias utilizadas para remoção de sulfeto são mais direcionadas à fração gasosa (H_2S), podendo ser físico-químicas, como precipitação química, lavagem cáustica e adsorção por carvão ativado (CHEN; HUANG; YANG, 2001; CHOI *et al.*, 2008), ou biológicas, como biolavadores, biofiltros e biofiltros percoladores (OYARZÚN *et al.*, 2003; RAMÍREZ *et al.*, 2009).

Por outro lado, para a remoção da fração dissolvida, a desnitrificação autotrófica via nitrato tem se mostrado como uma solução apropriada no tratamento biológico de efluentes, já que o sulfeto pode ser usado como doador de elétrons para a redução de nitrato (CHEN *et al.*, 2008a, 2009a, 2010; REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; SHOW; LEE; PAN, 2013; WANG *et al.*, 2015; WATSUNTORN *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2014). Dependendo da disponibilidade de nitrato, o sulfeto é oxidado parcialmente a enxofre elementar ou totalmente a sulfato (Equações 3.1 e 3.2) (POKORNA; ZABRANSKA, 2015).



Entretanto, a presença de matéria orgânica pode atrapalhar o processo devido à competição por nitrato entre as vias metabólicas autotrófica e heterotrófica de desnitrificação (XU et al., 2014). Por isso, é importante investigar melhor o processo de desnitrificação autotrófica em reatores anaeróbios tratando efluentes contendo matéria orgânica e sulfato (ex.: esgoto doméstico) para verificar o impacto nas várias rotas metabólicas, principalmente na sulfetogênese, uma vez que a maioria dos estudos tem investigado o processo para efluentes que já contém sulfeto (sulfeto não biogênico) e baixo teor de matéria orgânica (AN; TANG; NEMATI, 2010; CHEN *et al.*, 2009a, 2010; REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; WANG *et al.*, 2015; WATSUNTORN *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2014).

Assim, neste estudo, foi avaliado o efeito da adição de diferentes concentrações de nitrato na remoção de sulfeto dissolvido e gasoso em um reator anaeróbio tratando efluente sintético contendo sulfato e matéria orgânica.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Água residuária

A água residuária sintética consistia de uma solução aquosa contendo etanol como fonte de carbono ($\sim 1,0 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$), sulfato de sódio (Na_2SO_4) como fonte de sulfato ($\sim 0,1 \text{ g SO}_4^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$) e meio basal (macro e micronutrientes), o qual era preparado de acordo com Firmino *et al.* (2010). Para manter o pH próximo a 7,0, a solução era tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na proporção de 1 g NaHCO_3 para cada 1 g DQO. Em algumas etapas experimentais, nitrato de sódio (NaNO_3) era adicionado como fonte de nitrato à água residuária. Todos os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem purificação adicional.

3.2.2 Sistema experimental

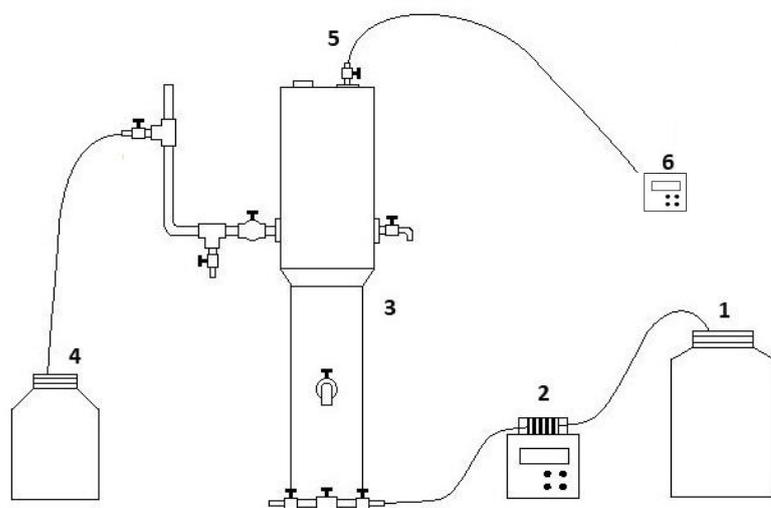
A investigação experimental foi realizada em um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *upflow anaerobic sludge blanket*), em escala laboratorial (Tabela 3.1), com volume útil de 3,0 L e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 h, confeccionado a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto, inoculado com lodo anaeróbio ($\sim 56 \text{ g STV}\cdot\text{L}^{-1}$) proveniente de um reator UASB de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (Fortaleza, Ceará, Brasil) (Figura 3.1).

Tabela 3.1 – Parâmetros de dimensionamento e operação do reator.

Volume útil (L)	3
Volume do <i>headspace</i> (L)	0,5
Diâmetro inferior (mm)	75
Altura inferior (cm)	33
Diâmetro superior (mm)	100
Altura superior (cm)	38
Tempo de detenção hidráulica (h)	8
Número de ciclos por dia	3
Vazão efluente (L/d)	9
Material construtivo	PVC

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Figura 3.1 – Configuração do sistema experimental utilizado.



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

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

O reator era alimentado com a água residuária sintética por uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) e operado à temperatura ambiente de aproximadamente 28 °C. O tanque de alimentação era mantido a aproximadamente 5 °C para evitar a proliferação de microrganismos e, logo, a degradação prematura da água residuária. O biogás produzido era coletado e medido por um medidor de gás previamente calibrado

(MilliGascounter MGC-1 V3.3 PMMA, Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co. KG, Alemanha).

3.2.3 Procedimento experimental

O experimento foi dividido em seis etapas (Tabela 3.2). Após a etapa I (controle), em que o reator anaeróbio foi alimentado com água residuária livre de nitrato, foram adicionadas diferentes concentrações de nitrato ao afluente (100, 200, 300 e 50 mg·L⁻¹), estabelecidas a partir da concentração esperada de sulfeto, sendo dosado em excesso para minimizar a competição entre as vias heterotróficas e autotróficas, de forma a avaliar o seu efeito na remoção de sulfeto dissolvido e gasoso (etapas II a V). Finalmente, na etapa VI, o reator voltou a ser operado sob as mesmas condições da etapa I.

Tabela 3.2 – Parâmetros operacionais do reator.

Etapa	I	II	III	IV	V	VI
Duração da etapa (dias)	116	147	42	51	63	42
Fim da etapa (dia)	116	290	355	411	479	528
TDH (h)	8	8	8	8	8	8
DQO total (g·L ⁻¹)	1,1	0,9	1,1	1,1	1,1	1,2
Sulfato (g·L ⁻¹)	0,12	0,13	0,12	0,15	0,16	0,15
Nitrato teórico (mg·L ⁻¹)	-	100	200	300	50	-
DQO/SO ₄ ²⁻	9,2	6,9	9,2	7,3	6,9	8,0

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

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

3.2.4 Métodos analíticos

DQO, sulfeto dissolvido, amônia, pH e alcalinidade total foram analisados segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Sulfato, nitrito e nitrato foram determinados por cromatografia de íons (Dionex™ ICS-1100, Thermo Scientific, EUA). Eram injetados 5 µL da amostra filtrada, e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna Dionex™ IonPac™ AS23 (2×250 mm). O cromatógrafo também era equipado com uma pré-coluna Dionex™ IonPac™ AG23 (2×50 mm) além de uma supressora Dionex™ AERS™ 500 (2 mm). A temperatura do forno era 30

°C, e a corrente aplicada, 7 mA. Era utilizado um eluente na proporção de 4,5 mM de carbonato de sódio e 0,8 mM de bicarbonato de sódio em um fluxo de 0,25 mL·min⁻¹, e o tempo de corrida era de 30 minutos.

A caracterização do biogás foi realizada, em termos de ar (O₂ + N₂), CO₂ e CH₄, por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão) de acordo com Firmino *et al.*, (2015). Para a determinação das concentrações de H₂S e NH₃, foi utilizado um medidor individual de gases (Dräger X-am® 5600, Drägerwerk AG & Co. KGaA, Alemanha) (FIRMINO *et al.*, 2015).

3.2.5. Método estatístico

Para comparar o desempenho do reator durante todas as etapas experimentais, foi utilizado o teste não-paramétrico de Mann-Whitney com nível de confiança de 95%.

3.3 Resultados e discussão

Na etapa I, quando o reator era alimentado com água residuária livre de nitrato, uma elevada remoção de DQO foi alcançada (89%), resultando em uma produção de metano de 0,32 L·g DQO_r⁻¹, enquanto a eficiência de remoção de sulfato foi de 55%, produzindo 15 mg·L⁻¹ de sulfeto dissolvido e 0,22 mmol·d⁻¹ de H₂S no biogás (Tabela 3.3).

Na etapa II, com a adição de 100 mg NO₃⁻·L⁻¹, houve um aumento significativo na eficiência de remoção de DQO ($p < 0,001$) e na qualidade final do efluente ($p < 0,001$) em relação à etapa I (Tabela 3.3). De fato, a introdução de nitrato pode melhorar a remoção de matéria orgânica devido à atividade de microrganismos desnitrificantes (REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; SHOW; LEE; PAN, 2013). Porém, a DQO afluente era menor em relação à etapa anterior ($p < 0,001$), logo não é claro o efeito positivo do nitrato na remoção de matéria orgânica, já que a carga orgânica volumétrica removida (COV_r) foi menor do que a da etapa I ($p = 0,005$). Adicionalmente, a produção de metano foi 9% menor ($p = 0,027$) devido, possivelmente, à menor COV_r.

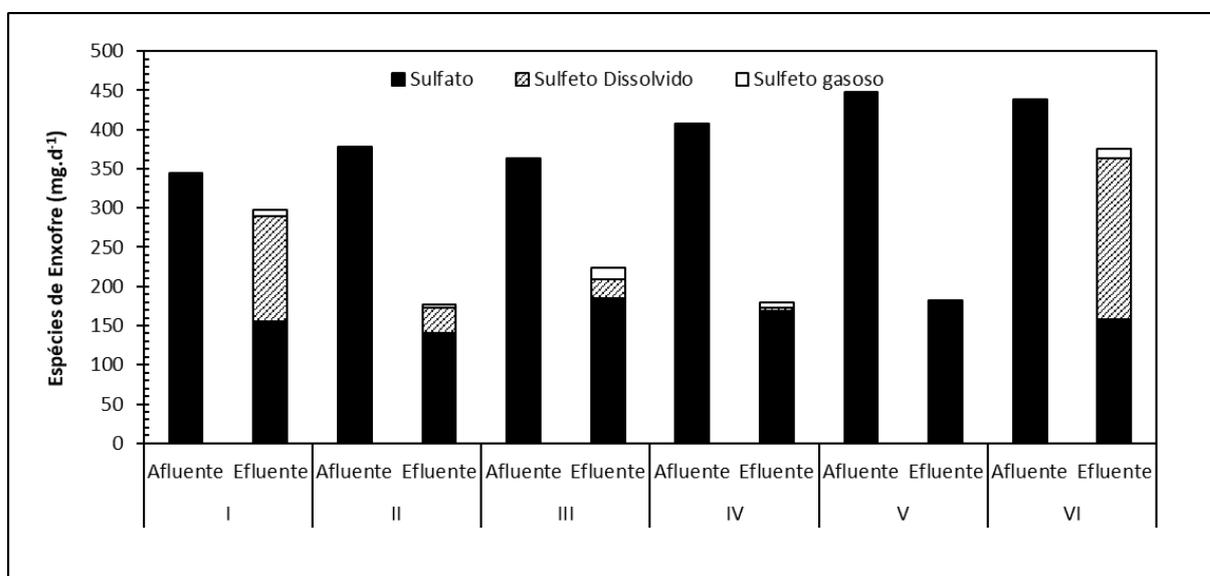
A eficiência de remoção de sulfato ($p = 0,778$) e a concentração efluente ($p = 0,238$) mantiveram-se semelhantes à da etapa anterior (Tabela 3.3). Portanto, aparentemente, a adição de nitrato não alterou a atividade sulfetogênica. Por outro lado, a concentração de

sulfeto dissolvido foi 73% menor do que a etapa I (controle) ($p < 0,001$) e 83% menor do que a esperada (concentração teórica a partir do sulfato reduzido, $23 \text{ mg S}^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figura 3.3).

Aparentemente, a menor produção de sulfeto dissolvido não foi resultado de uma inibição da sulfetogênese pela presença de um aceptor de elétrons energeticamente mais favorável (nitrato). Muito provavelmente, houve oxidação parcial do sulfeto biogênico (gerado a partir da redução de sulfato) a enxofre elementar pela ação de bactérias desnitrificantes autotróficas, que utilizam o sulfeto como doador de elétrons para a redução de nitrato a nitrogênio gasoso (Equação 3.1) (REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; SHOW; LEE; PAN, 2013; ZHANG *et al.*, 2018a).

Com relação ao sulfeto gasoso, não houve diferença significativa entre as etapas I e II ($p = 0,162$) (Tabela 3.3). Provavelmente, a adição de nitrato não é uma estratégia eficaz para a remoção de H_2S , já que a reação de desnitrificação autotrófica ocorre no meio líquido. Como o sulfeto gasoso é bastante volátil, após desprendimento do líquido, não há como haver a reação (DAS *et al.*, 2019; TANTIKHAJONGSOL *et al.*, 2019).

Figura 3.2 – Balanço de massa de enxofre.



Com relação ao nitrato, a eficiência de remoção foi bastante elevada (97%). Conseqüentemente, observou-se um aumento da fração de nitrogênio no biogás (carga de ar) em relação à etapa I (Tabela 3.3) como resultado do processo de desnitrificação. Além disso, como não houve acúmulo de nitrito no efluente (Tabela 3.3), é provável que o nitrato removido tenha sido completamente reduzido a nitrogênio gasoso (desnitrificação completa).

Para uma oxidação parcial de $19 \text{ mg S}^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$ ($23 \text{ mg S}^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$ esperado – $4 \text{ mg S}^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$ medido no efluente) a enxofre elementar (Equação 1), são necessários apenas $14 \text{ mg NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$, ou seja, o nitrato disponível estava em excesso (~6 vezes a demanda estequiométrica). Algo interessante a ser pontuado é que, mesmo estando ~6 vezes maior do que a demanda estequiométrica para enxofre elementar, ou seja, 1,5 vez maior do que a demanda estequiométrica para sulfato, não houve evidências claras de oxidação completa do sulfeto ao sulfato, pois a redução de sulfato não foi alterada (eficiência e concentração efluente semelhantes às da etapa anterior). Isso pode ser decorrente da competição entre as rotas autotróficas e heterotróficas. Logo, o excedente de nitrato ($57 \text{ mg NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$) foi, muito provavelmente, convertido a nitrogênio gasoso pela rota da desnitrificação heterotrófica. De fato, a redução observada na carga de metano pode ser também resultante de uma competição entre essa rota e a metanogênica. Entretanto, a demanda de DQO requerida pela desnitrificação heterotrófica desse excedente é de apenas $37 \text{ mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$, podendo ser considerada desprezível.

No presente experimento, não foram identificados prejuízos na desnitrificação autotrófica pelo material orgânico disponível em excesso. Contudo, Chen *et al.* (2008), os quais utilizaram um reator de leito granular expandido (EGSB) (volume útil de 4 L e TDH de 6,4 h) para tratar água residuária sintética contendo $200 \text{ mg S}^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$, $387,5 \text{ mg NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ e $83,69 \text{ mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$, perceberam que, quando a matéria orgânica estava presente em excesso, os microrganismos desnitrificantes heterotróficos predominaram sob os desnitrificantes autotróficos, produzindo, assim, uma baixa taxa de conversão de enxofre.

Na etapa III, o aumento da concentração de nitrato ($200 \text{ mg NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$) não prejudicou a eficiência de remoção de DQO ($p = 0,709$), a produção de metano ($p = 0,279$) e a eficiência de remoção de sulfato ($p = 0,504$) (Tabela 3.3). Em relação à produção de sulfeto, houve uma diminuição da concentração da fração dissolvida de 80% (comparando-se com a etapa I) e 87% (comparando-se com o sulfeto teórico esperado, $23 \text{ mg S}^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$), porém não houve diferença significativa em relação à etapa II ($p = 0,080$). Logo, a maior disponibilidade de nitrato não aumentou a oxidação do sulfeto dissolvido por desnitrificação autotrófica.

Mesmo com uma concentração ainda maior de nitrato, a remoção de sulfeto não aumentou nem houve oxidação a sulfato. O sulfeto continuou a ser oxidado, muito provavelmente, apenas a enxofre elementar. De fato, esperava-se que a maior disponibilidade de nitrato alterasse o comportamento do reator. Entretanto, isso pode ser devido a uma limitação das bactérias desnitrificantes autotróficas ali presentes, que não são capazes de oxidar completamente o sulfeto a sulfato.

Praticamente todo o nitrato adicionado na etapa III foi removido (Tabela 3.3), indicando que, possivelmente, o excedente foi utilizado por via heterotrófica, já que a demanda de nitrato necessária para oxidação do sulfeto nesta etapa era de apenas 14 mg $\text{NO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Consequentemente, houve um aumento significativo na concentração de nitrogênio gasoso (ar) no biogás, de 66% ($p < 0,001$).

Na etapa IV, com o aumento da concentração de nitrato adicionada (300 mg $\text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$), a eficiência de remoção de DQO ($p = 0,440$) e a produção de metano ($p = 0,806$) permaneceram semelhantes às da etapa III (Tabela 3.3). A eficiência de remoção de sulfato teve um aumento significativo em relação as etapas anteriores, provavelmente, devido ao aumento da carga afluyente de sulfato, contudo a qualidade do efluente permaneceu a mesma ($p = 0,051$).

Tabela 3.3 – Desempenho operacional do reator (continua).

Etapa		I	II	III	IV	V	VI
Nitrato teórico (mg·L⁻¹)		-	100	200	300	50	-
DQO	Afluente (mg·L ⁻¹)	1051 (112)	918 (101)	1135 (190)	1139 (91)	1119 (157)	1228 (141)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	113 (40)	63 (26)	74 (27)	65 (27)	67 (34)	56 (20)
	COV _r (mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	2814 (304)	2595 (306)	3295 (425)	3224 (248)	3157 (464)	3515 (431)
	Eficiência (%)	89 (4)	93 (3)	93 (4)	94 (2)	94 (3)	95 (2)
SO₄²⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	115 (11)	126 (12)	122 (16)	147 (6)	155 (12)	151 (8)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	52 (4)	57 (16)	52 (11)	55 (14)	62 (17)	55 (4)
	Eficiência (%)	55 (9)	55 (13)	57 (10)	63 (9)	60 (10)	64 (4)
S²⁻	Efluente (mg·L ⁻¹)	15 (3)	4 (2)	3 (1)	1 (1)	4 (1)	24 (4)
NH₄⁺	Afluente (mg·L ⁻¹)	63 (3)	64 (9)	71 (15)	59 (7)	56 (7)	79 (9)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	60 (4)	61 (11)	63 (13)	53 (7)	55 (3)	77 (8)
	Eficiência (%)	5 (6)	5 (7)	11 (7)	9 (8)	0 (13)	3 (8)
NO₂⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	-	18 (7)	10 (10)	36 (22)	9 (8)	-
	Efluente (mg·L ⁻¹)	-	0	0	0	0	-
	Eficiência (%)	-	100 (0)	100 (0)	100 (0)	100 (0)	-
NO₃⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	-	84 (11)	174 (12)	244 (44)	42 (12)	-
	Efluente (mg·L ⁻¹)	-	13 (9)	1 (4)	1 (3)	0	-
	Eficiência (%)	-	97 (7)	99 (3)	99 (1)	100 (0)	-

Tabela 3.3 – Desempenho operacional do reator (conclusão).

Etapa		I	II	III	IV	V	VI
Nitrato teórico (mg·L ⁻¹)		-	100	200	300	50	-
H₂S	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,22 (0,07)	0,20 (0,09)	0,39 (0,13)	0,17 (0,10)	0,09 (0,05)	0,40 (0,08)
	Biogás (%)	0,2 (0,0)	0,2 (0,2)	0,3 (0,1)	0,1 (0,1)	0,1 (0,0)	0,3 (0,1)
CH₄	Biogás (mmol·d ⁻¹)	109 (20)	89 (18)	105 (20)	92 (15)	100 (29)	108 (3)
	Biogás (%)	83,3 (3,8)	80,1 (6,4)	70,9 (4,0)	65,7 (5,1)	79,5 (5,6)	90,3 (1,1)
	Biogás (L·g DQO _r ⁻¹)	0,32 (0,06)	0,29 (0,08)	0,26 (0,05)	0,26 (0,05)	0,30 (0,05)	0,26 (0,03)
Ar	Biogás (mmol·d ⁻¹)	7,1 (5,1)	12,5 (8,9)	37,0 (6,5)	43,0 (8,2)	19,1 (9,2)	3,4 (0,7)
	Biogás (%)	5,6 (4,3)	11,3 (7,0)	25,3 (4,4)	31,2 (5,1)	15,2 (4,9)	2,8 (0,6)

DQO, demanda química de oxigênio; COV_r, carga orgânica volumétrica removida.

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Quanto ao sulfeto dissolvido, 94% foi removido em relação à etapa I ($p < 0,001$) (Tabela 3.3) e 97% comparado ao sulfeto teórico esperado, concretizando uma remoção quase completa de sulfeto dissolvido. Porém, a adição de $100 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (etapa II) proporcionou um decréscimo de 83% de sulfeto dissolvido, uma diferença de 10%, destacando que não foi uma melhora expressiva e que não seria economicamente viável aumentar a concentração, visto que a demanda de nitrato em todas as etapas foi baixa. Apesar disso, é válido ressaltar que o excesso de nitrato não levou a formação de sulfato. Com relação ao sulfeto gasoso, não houve diferença significativa em relação à etapa I ($p = 0,174$) (Tabela 3.3), evidenciando que a adição de nitrato não parece ser uma estratégia eficiente para a remoção do sulfeto gasoso, já que a reação de desnitrificação autotrófica ocorre no meio líquido.

Observou-se novamente que, praticamente, todo o nitrato afluyente foi consumido (Tabela 3.3), além de um aumento proporcional da carga de nitrogênio (ar) no biogás (Tabela 3.3). Adicionalmente, não foi observado acúmulo de nitrito nem aumento da concentração de amônia no efluente (Tabela 3.3). Na etapa IV, a demanda de nitrato necessária para oxidação do sulfeto dissolvido a enxofre elementar era de apenas $22 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, ou seja, a concentração de nitrato adicionada era 14 vezes maior que a necessária. Logo, pela elevada disponibilidade de matéria orgânica, o excedente foi utilizado por via heterotrófica.

Huang *et al.* (2015) avaliaram o aumento da concentração de nitrato ($302\text{-}1490 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) e material orgânico ($118\text{-}552 \text{ mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$) em reatores de mistura completa (volume útil de $1,2 \text{ L}$ e TDH de 24 h) e concentração fixa de sulfeto não biogênico ($\sim 200 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$). Os autores observaram que, à medida que aumentaram a concentração afluyente de nitrato ($961,2$ para $1490 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$), houve uma queda na produção de enxofre elementar (84% para $2,9\%$) e um aumento da concentração de sulfato no efluente de 83% , que corresponde a $182,4 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$. Em contrapartida, no presente trabalho, chegou-se a adicionar 14 vezes a demanda estequiométrica, e não foram observados prejuízos na remoção de sulfato.

Sposob *et al.* (2017), em um reator de leite granular expandido (EGSB) (volume de $0,5 \text{ L}$ e TDH 6 h), em temperatura mesofílica ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando esgoto sintético com uma concentração afluyente constante de $100 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ (sulfeto não biogênico) e $155 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (concentração estequiométrica), alcançaram remoções de sulfeto de 98% (correspondendo a $83,7\%$ de recuperação de enxofre) e obtiveram completa remoção de nitrato. Os autores conseguiram resultados bastantes satisfatórios utilizando exatamente a concentração estequiométrica. Entretanto, provavelmente, isso só foi possível, devido à ausência de matéria orgânica na água residuária tratada.

Cardoso *et al.* (2006) evidenciaram, em seus testes em batelada (utilizando esgoto sintético), que, com o excesso de nitrato (relação $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$ de 1,6) e pequenas concentrações de acetato (matéria orgânica) (da ordem de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ocorreu a oxidação completa de sulfeto para sulfato, enquanto que, com o nitrato insuficiente, o sulfeto foi parcialmente oxidado a enxofre elementar. Porém, este não foi o comportamento observado no presente experimento, pois, em todas as etapas, o nitrato esteve em excesso, e não houve aumento expressivo da concentração de sulfato no efluente. Logo, reforça-se a hipótese de que o sulfeto removido tenha sido parcialmente oxidado a enxofre elementar. Possivelmente por limitação da microbiota ou apenas por competição entre as rotas autotróficas e heterotróficas.

Ao se avaliar uma concentração de nitrato menor na etapa V ($50 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$), observou-se que a eficiência de remoção de DQO permaneceu semelhante à da etapa IV ($p = 0,925$), e, embora a produção de metano tenha aumentado, foi considerada estatisticamente semelhante à da etapa anterior ($p \leq 0,050$) (Tabela 3.3). Também não houve alteração na eficiência de remoção de sulfato ($p = 0,379$), porém a concentração de sulfeto dissolvido aumentou devido à menor disponibilidade de nitrato, alcançando valor semelhante ao da etapa II ($p = 0,575$), em que foram adicionados $100 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ ao afluente. A remoção de sulfeto dissolvido, em relação ao sulfeto esperado (teórico), foi de 87%. Por outro lado, surpreendentemente, a carga de H_2S obtida foi a menor durante todo o experimento. Logo, aparentemente, não há uma correlação confirmada entre a concentração de nitrato e a quantidade de H_2S presente no biogás.

O nitrato adicionado foi totalmente removido. A concentração de nitrogênio gasoso (ar) foi 56% menor do que a da etapa IV ($300 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$), conforme era esperado, devido à menor quantidade de nitrato adicionada (Tabela 3.3). Apesar da menor concentração de nitrato adicionada, o sulfeto dissolvido continuou sendo removido de forma satisfatória. Isso pode ser explicado pelo fato de que a demanda de nitrato, nessa etapa, era de $21 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, e este encontrava-se em excesso (2 vezes a demanda de nitrato). É interessante ressaltar que, mesmo com uma concentração menor de nitrato, a rota autotrófica se manteve frente à rota heterotrófica.

De acordo com Show, Lee e Pan (2013), enquanto o sulfeto é parcialmente oxidado a enxofre elementar, o nitrato é reduzido parcialmente a nitrito pelos desnitrificantes autotróficos, o qual é posteriormente reduzido a nitrogênio gasoso pelos desnitrificantes heterotróficos. Tal hipótese pode justificar a ocorrência da oxidação de sulfeto mesmo na presença de elevadas concentrações de matéria orgânica. Contudo, maiores estudos devem ser

realizados para a confirmação de que a desnitrificação autotrófica via nitrato é incompleta e que desnitrificação autotrófica via nitrito é inibida na presença de matéria orgânica.

É importante salientar que, nas etapas II a V, no tanque de alimentação, mesmo sob refrigeração (5 °C), uma pequena fração de nitrato foi reduzida a nitrito. Essa diminuição de nitrato, representa um consumo de menos de 19 mg DQO·L⁻¹ afluente. Porém, isso não prejudicou o processo, pois o nitrato sempre esteve em excesso durante todo o experimento. Além disso, o nitrito pode ser usado em ambas as rotas desnitrificantes, embora a literatura reporte que ele é preferencialmente usado pelas desnitrificantes heterotróficas (SHOW; LEE; PAN, 2013).

Na etapa VI, cessou-se a adição de nitrato a fim de verificar se as condições anaeróbias se reestabeleciam novamente no sistema. Contudo, não foram observadas alterações significativas na remoção de DQO (p = 0,300) e sulfato (p = 0,462) e na produção de metano (p = 0,080) comparados à etapa anterior (Tabela 3.3). Porém, a quantidade de nitrogênio no biogás diminuiu consideravelmente (p < 0,001). Isso é um forte indício de que a metanogênese não foi inibida pela desnitrificação autotrófica durante o experimento.

A produção de sulfeto dissolvido nessa etapa foi 1,6 vez maior que a observada na etapa I (também sem adição de nitrato) (p < 0,001) (Tabela 3.3), possivelmente pela maior concentração de sulfato afluente (p < 0,001). Adicionalmente, a literatura reporta que a adição de nitrato causa o acúmulo de intermediários de enxofre no interior do sistema (por exemplo, S⁰), resultando em um aumento da produção de sulfeto pela redução desses intermediários após a interrupção da adição de nitrato (AUGUET *et al.*, 2015). Logo, isso pode ter acontecido na etapa VI.

Por fim, durante todas as etapas, o pH do meio manteve-se próximo a neutralidade (7,7 ± 0,3), a alcalinidade foi mantida elevada no sistema (779,4 ± 114,5), e não foi verificado acúmulo de ácidos (relação AGV/AT < 0,3) no reator (dados não exibidos).

3.4 Conclusões

A adição de nitrato teve impacto positivo na remoção de sulfeto dissolvido, cujos melhores resultados foram alcançados com a concentração de 300 mg NO₃⁻·L⁻¹ (97% de sulfeto dissolvido em comparação com o sulfeto teórico). Contudo, essa estratégia não foi efetiva para remoção de sulfeto gasoso, não tendo sido observada uma correlação entre a quantidade de nitrato adicionada e a presença de H₂S no biogás.

Tanto a metanogênese quanto a sulfetogênese não foram prejudicadas pela adição das diferentes concentrações de nitrato. Portanto, provavelmente, o principal mecanismo de remoção de sulfeto foi a desnitrificação autotrófica, a qual ocorreu efetivamente mesmo na presença de elevado teor de matéria orgânica.

4 DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA VIA NITRITO ASSOCIADA A MICROAERAÇÃO PARA REMOÇÃO DE SULFETO EM REATOR ANAERÓBIO

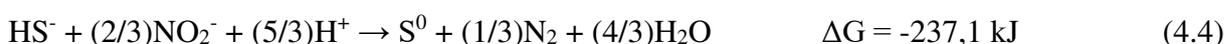
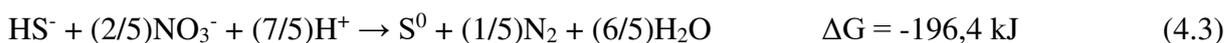
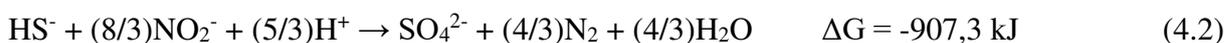
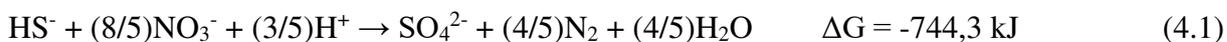
4.1 Introdução

Nas águas residuárias que contêm altas concentrações de sulfato, uma fração significativa da matéria orgânica é degradada utilizando o sulfato como acceptor de elétrons, resultando no acúmulo de sulfetos em reatores anaeróbios (KLEEREBEZEM & MENDEZ 2002). O sulfeto é um composto tóxico, corrosivo e com odor desagradável, prejudicial à saúde humana e aos próprios microrganismos envolvidos no tratamento, mesmo em concentrações tão baixas quanto 10 mg. L⁻¹ (Xu *et al.*, 2014). Portanto, compostos reduzidos de enxofre, especialmente o sulfeto, causam problemas ambientais e precisam ser removidos do biogás, principalmente após o tratamento anaeróbio. Muitos processos foram propostos e empregados para remover o sulfeto do biogás e do efluente líquido. Os processos aplicados comercialmente normalmente usam oxigênio como acceptor de elétrons para remoção de sulfetos (ABATZOGLOU & BOIVIN 2008).

No entanto, nitratos e nitritos são potenciais aceptores de elétrons e estão disponíveis na maioria das estações de tratamento de águas residuárias (BAS, PINAR & TUKERKER 2010). Os microrganismos desnitrificantes quimiolitotróficos oxidam compostos reduzidos de enxofre inorgânico, usando nitrato/nitrito como acceptor de elétrons. O processo que emprega essas bactérias desnitrificantes é geralmente chamado de desnitrificação autotrófica. Esse processo utiliza desnitrificadores autotróficos, como *Thiobacillus denitrificans* e *Thimicrospira denitrificans*, que crescem em pH neutro, reduzem o nitrato/nitrito a nitrogênio gasoso e oxidam o sulfeto ou outros compostos reduzidos de enxofre a enxofre elementar ou a sulfato, dependendo da disponibilidade de acceptor de elétrons. O enxofre elementar é preferido por ser facilmente removido do efluente para reutilização, já que possui uma solubilidade muito baixa na água (MAHMOOD *et al.*, 2007; BERISTAIN-CARDOSO *et al.*, 2008).

Diante desse contexto, a desnitrificação autotrófica se apresenta como uma solução apropriada para a remoção de sulfeto no tratamento biológico de efluentes, já que pode ser usado como doador de elétrons nesse processo, sendo oxidado completamente a sulfato ou parcialmente a enxofre elementar dependendo da concentração do acceptor de elétrons (nitrato ou nitrito) (CHEN *et al.*, 2009b; REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; XU *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2017). As reações químicas para a desnitrificação

autotrófica via nitrato e nitrito, com oxidação completa e parcial de sulfeto, são dadas pelas Equações 4.1 a 4.4.



Embora as reações de oxidação de sulfeto que utilizam nitrito como acceptor de elétrons (Equações 4.2 e 4.4) sejam termodinamicamente mais favoráveis do que as que têm nitrato como acceptor de elétrons (Equações 4.1 e 4.3), a presença de matéria orgânica pode atrapalhar o processo devido à competição por nitrito entre as vias metabólicas autotrófica e heterotrófica de desnitrificação (SHOW; LEE; PAN, 2013; XU *et al.*, 2014). Por isso, é importante investigar melhor o processo de desnitrificação autotrófica em reatores anaeróbios tratando efluentes contendo matéria orgânica e sulfato (ex.: esgoto doméstico) para verificar o impacto nas várias rotas metabólicas, principalmente na sulfetogênese, uma vez que a maioria dos estudos tem investigado o processo para efluentes que já contém sulfeto (sulfeto não biogênico) e baixo teor de matéria orgânica (AN; TANG; NEMATLI, 2010; CHEN *et al.*, 2009a, 2010; REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; WANG *et al.*, 2015; WATSUNTORN *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2014).

Adicionalmente, normalmente, a desnitrificação autotrófica é mais bem-sucedida na remoção de sulfeto dissolvido do que na de sulfeto gasoso. Porém, estudos têm demonstrado que a microaeração é uma técnica consolidada para a oxidação de sulfeto gasoso (KRAYZELOVA *et al.*, 2014; RAMOS; PEÑA; FDZ-POLANCO, 2014). Segundo Díaz *et al.* (2011), a remoção biológica baseia-se na utilização das bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS) capazes de oxidar o sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar/sulfato, utilizando o oxigênio como acceptor de elétrons. A predominância de enxofre elementar ou sulfato como produto final da oxidação depende da quantidade de oxigênio disponível. Assim, em condições limitadas de oxigênio (microaeróbia), o enxofre elementar é o principal produto (JANSSEN *et al.*, 1995). Portanto, a microaeração pode ser uma técnica complementar viável para garantir elevada remoção de sulfeto produzido em sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes.

Diante do exposto, este trabalho avaliou a desnitrificação autotrófica via nitrito associada a microaeração como estratégia para a remoção de sulfeto dissolvido e gasoso em um reator anaeróbio tratando efluente sintético contendo sulfato e matéria orgânica.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Água residuária

A água residuária sintética consistia de uma solução aquosa contendo etanol como fonte de carbono ($\sim 1,0 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$), sulfato de sódio (Na_2SO_4) como fonte de sulfato ($\sim 0,1 \text{ g SO}_4^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$) e meio basal (macro e micronutrientes), o qual era preparado de acordo com Firmino *et al.* (2010). Para manter o pH próximo a 7,0, a solução era tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na proporção de 1 g NaHCO_3 para cada 1 g DQO. Em algumas etapas experimentais, nitrito de sódio (NaNO_2) era adicionado como fonte de nitrito à água residuária. Todos os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem purificação adicional.

4.2.2 Sistema experimental

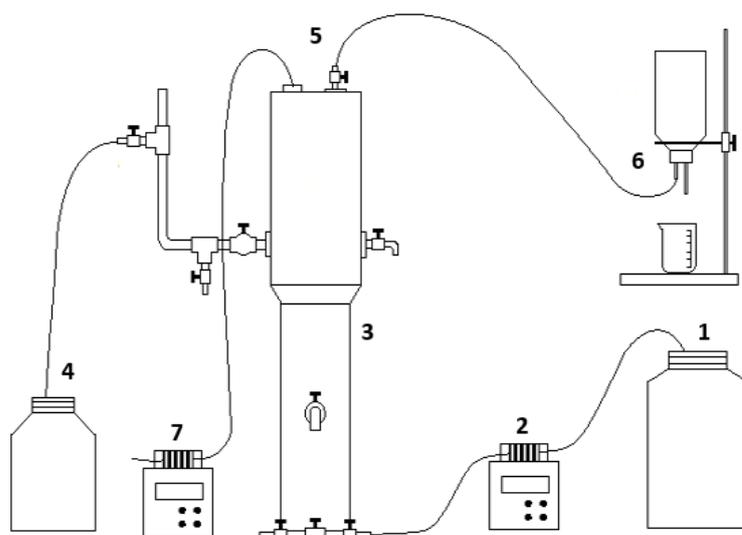
A investigação experimental foi realizada em um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *upflow anaerobic sludge blanket*), em escala laboratorial (Tabela 4.1), com volume útil de 3,0 L e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 h, confeccionado a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto, inoculado com lodo anaeróbio ($\sim 56 \text{ g STV}\cdot\text{L}^{-1}$) proveniente de um reator UASB de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (Fortaleza, Ceará, Brasil) (Figura 4.1).

Tabela 4.1 – Parâmetros de dimensionamento e operação do reator.

Volume útil (L)	3
Volume do <i>headspace</i> (L)	0,5
Diâmetro inferior (mm)	75
Altura inferior (cm)	33
Diâmetro superior (mm)	100
Altura superior (cm)	38
Tempo de detenção hidráulica (h)	8
Número de ciclos por dia	3
Vazão efluente (L/d)	9
Material construtivo	PVC

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Figura 4.1 – Configuração do sistema experimental utilizado.



1, afluente; 2, bomba peristáltica (alimentação); 3, reator UASB; 4, efluente; 5, saída de biogás; 6, medidor de gás (frasco de Mariotte); 7, bomba peristáltica (microaeração).

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

O reator era alimentado com a água residuária sintética por uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) e operado à temperatura ambiente de aproximadamente 28 °C. O tanque de alimentação era mantido a aproximadamente 5 °C para evitar a proliferação de microrganismos e, logo, a degradação prematura da água residuária. Em algumas etapas, o reator era microaerado no seu *headspace* com ar atmosférico por uma

bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA). O biogás produzido era coletado e medido por deslocamento de líquido através de um frasco de Mariotte com solução salina de $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e acidificada com HCl até pH menor que 2 para evitar a solubilização dos gases produzidos durante a digestão anaeróbia.

4.2.3 Procedimento experimental

O experimento foi dividido em sete etapas (Tabela 4.2). Após a etapa I (controle), em que o reator anaeróbio foi alimentado com água residuária livre de nitrito, foram adicionadas diferentes concentrações de nitrito ao afluente (50 a $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) estabelecidas a partir da concentração esperada de sulfeto, sendo dosado em excesso para minimizar a competição entre as vias heterotróficas e autotróficas, de forma a avaliar o seu efeito na remoção de sulfeto dissolvido (etapas II a IV). Na etapa V, enquanto se manteve a mesma concentração de nitrito da etapa IV ($150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), aplicou-se microaeração na vazão de $0,1 \text{ mL ar}\cdot\text{min}^{-1}$ no *headspace* do reator para viabilizar a remoção de sulfeto da fração gasosa. Esse valor foi estabelecido a partir da Equação 2.3 e da concentração esperada de sulfeto. Na etapa VI, cessou-se a adição de nitrito, mantendo-se a microaeração, a fim de avaliar a influência da microaeração na remoção de sulfeto dissolvido quando aplicada no *headspace* do reator. Finalmente, na etapa VII, o reator voltou a ser operado sob as mesmas condições da etapa I.

Tabela 4.2 – 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 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Sulfato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,15
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⁻	9,2	8,5	8,5	8,5	8,5	7,9	7,3

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

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

4.2.4 Métodos analíticos

DQO, sulfeto dissolvido, amônia, pH e alcalinidade total foram analisados segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Sulfato, nitrito e nitrato foram determinados por cromatografia de íons (Dionex™ ICS-1100, Thermo Scientific) conforme detalhado no capítulo 3 (item 3.2.4).

As concentrações de O₂ e N₂ foram determinadas por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão). A amostra de biogás (1,0 mL) era injetada no modo *splitless*, e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna Mol Sieve 5A PLOT (30 m, 0,32 mm D.I.) (Restek Corporation, EUA). As temperaturas do forno, do injetor e do detector eram 35, 40 e 230 °C, respectivamente. Hélio (White Martins, Brasil) era utilizado como gás de arraste a um fluxo de 7 mL·min⁻¹, e o tempo de corrida, 5 min.

As concentrações de CH₄, CO₂ e H₂S foram determinadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização por descarga de barreira dielétrica (GC-BID, *gas chromatography-barrier ionization discharge*) (GC-2010 Plus, Shimadzu Corporation, Japão). A amostra de biogás (1,0 mL) era injetada no modo *split* (*split ratio* = 30), e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna GS-GasPro (60 m, 0,32 mm D.I.) (Agilent Technologies, EUA). As temperaturas do injetor e do detector eram 100 e 250 °C, respectivamente. A temperatura do forno iniciava em 50 °C, era elevada até 75 °C a 5 °C·min⁻¹ e, em seguida, até 105 °C a 8 °C·min⁻¹, sendo, finalmente, mantida nessa temperatura por 0,25 min, totalizando um tempo de corrida de 9 min. Hélio (White Martins, Brasil) era utilizado como gás de arraste a uma vazão de 2,0 mL·min⁻¹.

4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio X (DRX)

Foram extraídas amostras de lodo e do material precipitado no efluente (enxofre elementar) na Etapa V, aproximadamente 0,5 g. As amostras foram congeladas à uma temperatura de 6 °C e, em seguida, liofilizadas por 28 h. Após a liofilização, as amostras foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura, modelo Inspect S50 – FEI, com resolução nominal de 3 nm para a realização de análise em alto e baixo vácuo, análise química semiquantitativa (EDS) e litografia de elétrons.

4.2.6 Métodos estatísticos

Para comparar o desempenho do reator durante todas as etapas experimentais, foi utilizado o teste não-paramétrico de Mann-Whitney com nível de confiança de 95%.

4.3 Resultados e discussão

Na etapa I, quando o reator era alimentado com água residuária livre de nitrito, elevada remoção de DQO foi alcançada (95%), resultando em uma produção de metano de $0,23 \text{ L} \cdot \text{g DQO}_r^{-1}$, enquanto a eficiência de remoção de sulfato foi de 71%, produzindo $29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfeto dissolvido e $0,94 \text{ mmol} \cdot \text{d}^{-1}$ de H_2S no biogás (Tabela 4.2).

Na etapa II, com a introdução de $50 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$, a eficiência média de remoção de DQO manteve-se a mesma da etapa anterior ($p = 0,557$), enquanto a produção de metano foi levemente maior ($p = 0,003$) (Tabela 4.2). Entretanto, a remoção de sulfato diminuiu em relação à etapa I ($p < 0,001$), resultando em uma concentração de sulfeto dissolvido 10% menor ($p = 0,005$) e praticamente igual à concentração teórica esperada pela redução de sulfato ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Com relação ao sulfeto gasoso, houve um decréscimo de 41% ($p = 0,001$) (Tabela 4.2). Esses resultados indicam que a adição de nitrito teve impacto positivo na remoção de sulfeto, porém, muito provavelmente, devido a uma leve inibição da sulfetogênese e não à oxidação do sulfeto produzido por bactérias desnitrificantes autotróficas como era esperado.

Contudo, o nitrito afluente foi totalmente consumido, e, conseqüentemente, observou-se um aumento da fração de nitrogênio no biogás em relação à etapa I ($p < 0,001$) (Tabela 4.2) como resultado do processo de desnitrificação heterotrófica. De fato, a literatura reporta que o nitrito é utilizado preferencialmente pela rota heterotrófica em comparação à autotrófica na presença de matéria orgânica (SHOW; LEE; PAN, 2013).

Na etapa III, o aumento da concentração de nitrito ($100 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$) não prejudicou a eficiência de remoção de DQO que permaneceu praticamente a mesma ($p = 0,103$). Porém, a produção de metano aumentou 15% comparado à etapa II ($p < 0,001$) (Tabela 4.2).

A eficiência de remoção de sulfato aumentou 16% em relação a etapa anterior ($p < 0,001$), e, conseqüentemente, aumentou a produção de sulfeto. Com o aumento da concentração de nitrito afluente, ocorreu uma significativa redução da concentração do sulfeto dissolvido no efluente (89%) ($p < 0,001$), quando comparada à etapa I (Figura 4.2). A

produção de H_2S , nessa etapa, foi de $0,57 \text{ mmol}\cdot\text{d}^{-1}$ ($p = 0,214$), permanecendo com um decréscimo de 40%, em relação à etapa I, evidenciando que a adição de nitrito não é uma estratégia eficiente para a remoção do sulfeto gasoso, já que a reação de desnitrificação autotrófica ocorre no meio líquido. Como o sulfeto gasoso é bastante volátil, após desprendimento do líquido, não há como haver a reação (DAS et al., 2019; TANTIKHAJORNOSOL et al., 2019).

Nessa etapa, a demanda teórica para oxidação do sulfeto produzido foi $23 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$, que provavelmente foi consumido pelas bactérias desnitrificantes autotróficas. A concentração remanescente de nitrito ($77 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$), possivelmente, foi utilizada por bactérias desnitrificantes heterotróficas.

Figura 4.2 – Balanço de massa de enxofre.

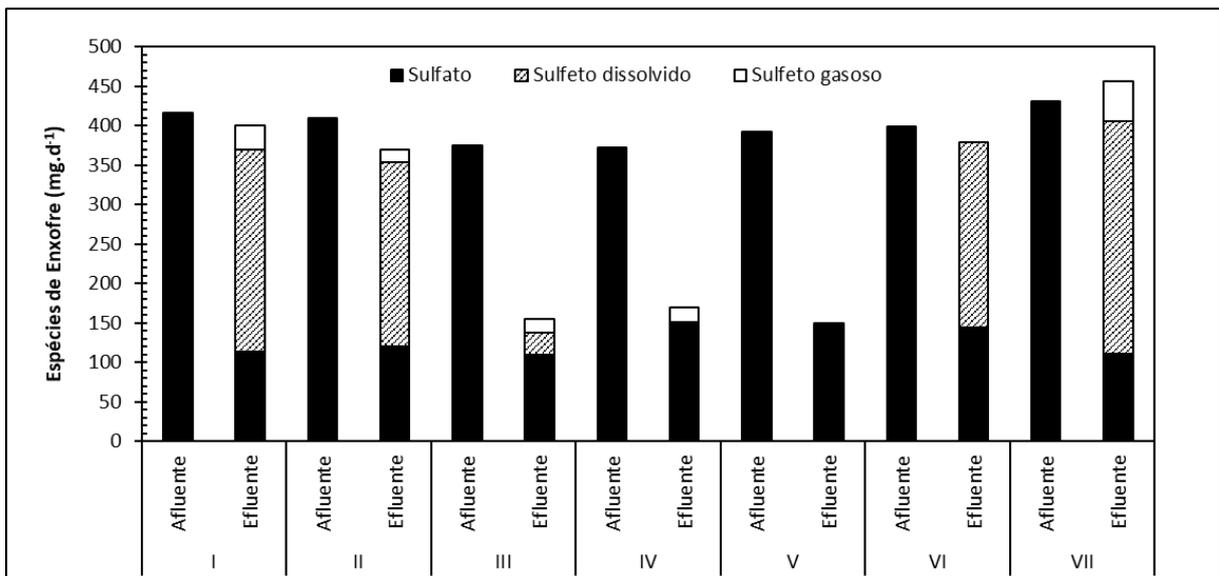


Tabela 4.3 – Desempenho operacional do reator (continua).

Etapa		I	II	III	IV	V	VI	VII
Nitrito teórico (mg·L⁻¹)		-	50	100	150	150	-	-
Microaeração (mL ar·min⁻¹)		-	-	-	-	0,1	0,1	-
DQO	Afluente (mg·L ⁻¹)	1202 (43)	1132 (74)	1134 (73)	1123 (70)	1137 (51)	1129 (56)	1106 (65)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	59 (19)	52 (17)	41 (17)	54 (19)	43 (12)	43 (9)	57 (15)
	COV _r (mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	3420 (162)	3264 (236)	3241 (235)	3172 (199)	3245 (154)	3510 (180)	3114 (192)
	Eficiência (%)	95 (2)	95 (2)	96 (2)	95 (2)	96 (1)	96 (1)	95 (1)
SO₄²⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	133 (9)	125 (12)	126 (9)	127 (6)	132 (4)	135 (7)	145 (11)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	38 (5)	50 (4)	37 (4)	50 (5)	50 (4)	49 (3)	37 (4)
	Eficiência (%)	71 (5)	60 (4)	71(3)	60 (4)	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)	66 (4)	65 (3)	60 (4)	59 (4)	58 (4)	58 (3)	62 (1)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	62 (4)	60 (6)	57 (4)	56 (4)	58 (4)	56 (3)	58 (2)
	Eficiência (%)	6 (4)	7 (8)	5 (4)	6 (7)	5 (3)	3 (6)	6 (3)
NO₂⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	-	45 (10)	97 (6)	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

Tabela 4.3 – Desempenho operacional do reator (conclusão).

Etapa		I	II	III	IV	V	VI	VII
Nitrito teórico (mg·L⁻¹)		-	50	100	150	150	-	-
Microaeração (mL ar·min⁻¹)		-	-	-	-	0,1	0,1	-
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)
	Biogás (%)	0,9 (0,1)	0,5 (0,4)	0,4 (0,1)	0,5 (0,1)	0	0	1,3 (0,1)
O₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0	0	0	0	0,05 (0,01)	0,04 (0,01)	0
	Biogás (%)	0	0	0	0	0	0	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)
	Biogás (%)	0,5 (0,4)	2,1 (0,9)	2,6 (0,8)	2,9 (1,3)	2,9 (1,3)	0,7 (0,2)	0,2 (0)
CH₄	Biogás (mmol·d ⁻¹)	94 (3)	101 (6)	119 (8)	114 (3)	119 (4)	117 (4)	102 (3)
	Biogás (%)	88 (1,2)	87 (4)	91 (2)	91 (1)	92 (3)	84 (3)	84 (1)
	Biogás (L·g DQO _r ⁻¹)	0,23 (0,01)	0,26 (0,03)	0,30 (0,03)	0,29 (0,02)	0,30 (0,02)	0,27 (0,02)	0,27 (0,03)
CO₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	11 (2)	12 (5)	8 (2)	7 (1)	7 (3)	22 (4)	17 (2)
	Biogás (%)	11 (1)	11 (4)	6 (2)	5 (1)	5 (2)	15 (3)	14 (1)

DQO, demanda química de oxigênio; COV_{rem}, carga orgânica volumétrica removida.

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Na etapa IV (150 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$), a alta concentração de nitrito não prejudicou a remoção de DQO, que permaneceu, praticamente, a mesma ao longo das etapas estudadas (95%) ($p = 0,064$), e não foi observada redução significativa na produção de metano no biogás ($p = 0,135$). A eficiência de remoção de sulfato teve um decréscimo de 11%, comparando-se com a etapa anterior ($p < 0,001$), atingindo uma média de 60%, indicando que a adição de nitrito não prejudicou a sulfetogênese. Nessa etapa, 100% do sulfeto dissolvido foi removido, quando comparado à etapa I (controle), isso se deve ao fato de que essa etapa foi a que teve maior disponibilidade de nitrito (~6 vezes a demanda estequiométrica), sendo, provavelmente, oxidado totalmente pelas bactérias desnitrificantes autotróficas. Possivelmente, 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 a Equação 4.4.

A produção de H_2S foi praticamente a mesma das etapas anteriores ($p = 0,317$), indicando que o aumento da concentração de nitrito não interferiu significativamente na parcela gasosa do sulfeto. Observou-se também um aumento da carga de nitrogênio (N_2) no biogás, com a elevação da concentração nitrito, certamente, pela desnitrificação.

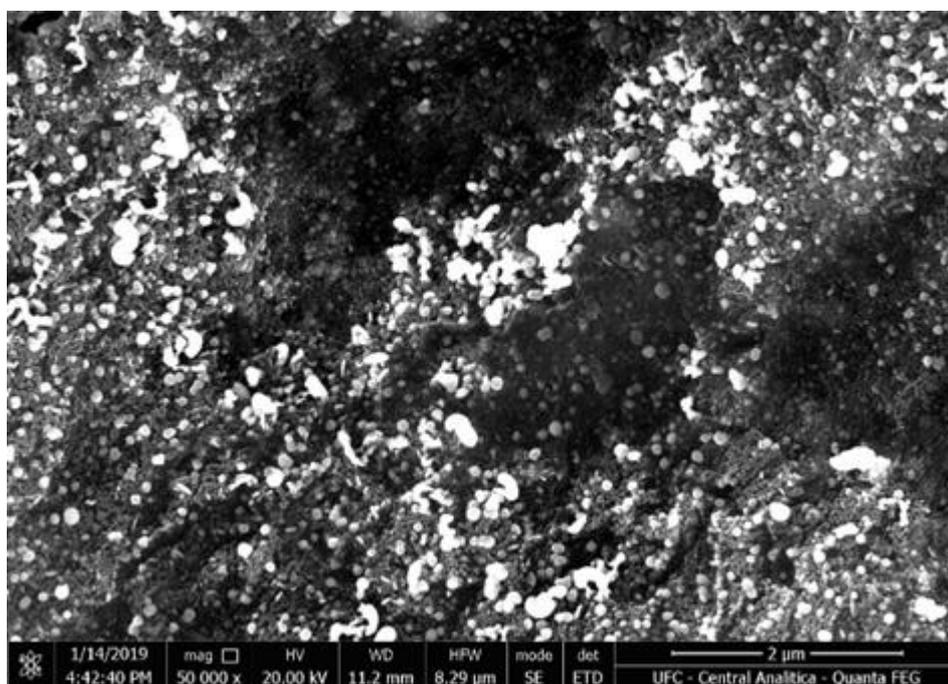
Os resultados apresentados por Munz *et al.* (2015) corroboram a hipótese anterior. Os autores avaliaram o processo de desnitrificação autotrófica via nitrato e nitrito para remoção do sulfeto, utilizando dois reatores em bateladas sequenciais (volume de 3,2 L e TDH de 24 h). Foi observado que a desnitrificação autotrófica é um processo eficiente para a remoção de sulfeto, obtendo remoções de 99% sob diferentes condições operacionais (TDH, temperatura, relações S/N).

Na etapa V, com adição de 150 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ e aplicação de microaeração no *headspace* do reator (0,1 mL $\text{ar} \cdot \text{min}^{-1}$), a remoção de DQO continuou praticamente a mesma ($p = 0,557$), indicando que a alta concentração de nitrito não afetou, de forma negativa, os processos da digestão anaeróbia. Além disso, o percentual de metano no biogás permaneceu ~90%, mesmo com a elevação do percentual de N_2 no biogás para 3% (dados não exibidos), visto que a microaeração era fornecida a partir do ar atmosférico.

Não houve diferença significativa na remoção de sulfato comparada à etapa IV ($p = 0,194$). Logo, a microaeração também não prejudicou a sulfetogênese. Com a adição de nitrito, supõem-se que tenha ocorrido o processo de desnitrificação autotrófica, pois todo o sulfeto resultante da redução do sulfato, foi oxidado e, conseqüentemente, removido da fase líquida (Tabela 4.2). Com a aplicação da microaeração no *headspace* do reator, o sulfeto gasoso (H_2S) foi completamente removido. Sousa *et al.* (2018) avaliaram diferentes pontos de

aplicação e vazões de microaeração, em reator UASB tratando esgoto sintético com baixa concentração de sulfato, e concluíram que a aplicação da microaeração no *headspace* se torna mais eficiente para remoção do sulfeto gasoso. Díaz *et al.* (2011b) também avaliaram a microaeração em um digestor anaeróbico para remoção de sulfeto e obtiveram eficiências de remoção acima de 97%. A remoção biológica baseia-se na utilização das bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS) capazes de oxidar o sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar/sulfato, utilizando o oxigênio como aceptor de elétrons (DÍAZ *et al.*, 2011). Neste experimento, foram observados particulados de cor branca, sendo confirmados em análise qualitativa de MEV (Figura 4.3).

Figura 4.3 – MEV do lodo do reator na Etapa V.



Estudos realizados em um EGSB (volume útil de 3,8 L, TDH de 12 h), tratando águas residuárias sintéticas contendo sulfeto ($800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e nitrato ($1860 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), mostraram que o desempenho da desnitrificação autotrófica sob condições microaeróbicas apresenta-se como uma alternativa promissora. As taxas de remoção de sulfeto e nitrato atingiram 100% e 53,8%, respectivamente, na taxa de microaeração de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0,2$ a $0,3 \text{ mg OD}\cdot\text{L}^{-1}$) (ZHANG *et al.*, 2019a).

Na etapa VI, cessou-se a adição de nitrito, e manteve-se a microaeração no *headspace* do reator ($0,1 \text{ mL ar}\cdot\text{min}^{-1}$). Com essa alteração, não houve variação na remoção

de DQO ($p = 0,111$), porém foi observada redução significativa na produção de metano no biogás ($p < 0,001$), também não houve variação significativa na eficiência de remoção de sulfato ($p = 0,136$). Contudo, a microaeração no *headspace* não teve efeito positivo na remoção da concentração de sulfeto dissolvido, pois os valores obtidos são próximos dos encontrados na etapa I (controle). Já o H_2S , foi totalmente removido da fração gasosa. Quando a microaeração ocorre no *headspace* do reator, o O_2 reage de forma mais fácil e direta com o H_2S . Devido a isso, menores dosagens de ar atmosférico são suficientes para obter bons resultados de remoção desse composto (DÍAZ *et al.*, 2011b). Adicionalmente, foi observado uma redução da carga de N_2 no biogás que, possivelmente, ocorreu devido a interrupção do nitrito afluente.

De fato, já era esperado eficiências elevadas para o H_2S através do processo de microaeração, já que vários estudos mostram que essa tecnologia é bastante promissora para remoção do sulfeto gasoso (DÍAZ *et al.*, 2011a; DÍAZ; FDZ-POLANCO, 2012; JENÍČEK *et al.*, 2017; KRAYZELOVA *et al.*, 2014, 2015; POKORNA-KRAYZELOVA *et al.*, 2017, 2018; SOUSA *et al.*, 2018).

A última etapa do experimento (etapa VII) consistiu na retirada da microaeração, afim de verificar se as condições anaeróbias se reestabeleciam novamente no sistema. Não foram observadas alterações significativas na remoção de DQO em todas as etapas estudadas. A produção de metano foi até maior do que a etapa I, e a quantidade de nitrogênio no biogás diminuiu consideravelmente, comparada as etapas anteriores.

A eficiência média de remoção de sulfato aumentou 10% em relação à etapa VI, obtendo um valor próximo, porém estatisticamente diferente da etapa I (anaeróbia) ($p < 0,001$). As concentrações de sulfeto dissolvido e H_2S obtiveram valores próximos aos encontrados na etapa I (anaeróbia), indicando que a sulfetogênese ocorreu de forma efetiva. Díaz e Fdz-Polanco (2012) avaliaram a robustez de sistemas microaeróbios e observaram que, após a pausa no fornecimento de oxigênio em um digestor em escala piloto, houve um aumento da concentração de sulfeto de hidrogênio. Entretanto, quando foi aplicada novamente a microaeração, a concentração do sulfeto diminuiu gradativamente até atingir os valores médios anteriores. A produção de sulfeto dissolvido e H_2S , nessa etapa, foi, respectivamente, 1,2 e 1,6 vezes maiores que as observadas na etapa I, possivelmente pela maior concentração de sulfato afluente. Adicionalmente, a literatura reporta que a adição de nitrato e nitrito causa o 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). No presente estudo, não foi possível avaliar os intermediários de enxofre, porém foi observado

que, após cessar a introdução de nitrito, houve um aumento na produção de sulfeto em relação ao sulfeto teórico, possivelmente devido à elevada concentração de enxofre precipitado dentro do reator.

Finalmente, observou-se um comportamento estável dos parâmetros operacionais do reator durante todas as etapas. O pH do meio manteve-se próximo a neutralidade ($7,8 \pm 0,3$), a alcalinidade manteve-se elevada no sistema ($760,8 \pm 87,1$), e não foi verificado acúmulo de ácidos (relação AGV/AT $<0,3$) no reator (dados não apresentados).

4.4 Conclusões

A adição de nitrito no sistema anaeróbio testado teve impacto positivo na remoção de sulfeto dissolvido e gasoso.

Dentre as concentrações de nitrito testadas, a que teve maior eficiência de remoção foi $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (100% de sulfeto dissolvido e 33% 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%, mas com baixa eficiência para a remoção do sulfeto dissolvido.

A associação dos dois processos estudados se mostra promissora para a eliminação de sulfeto dissolvido e gasoso, produzido em reatores anaeróbios.

5 REMOÇÃO MICROAERÓBIA DE SULFETO: EFEITO DA VAZÃO DE MICROAERAÇÃO, PONTO DE APLICAÇÃO, RECIRCULAÇÃO DE BIOGÁS E ADIÇÃO DE NITRATO

5.1 Introdução

Sob condições anaeróbias, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) usam sulfato comoceptor de elétrons terminal para a degradação de compostos orgânicos enquanto produzem sulfeto de hidrogênio (H_2S). Altas concentrações de sulfeto de hidrogênio no biogás reduzem sua qualidade, uma vez que causa corrosão do concreto e do aço, compromete as funções das unidades de cogeração, produz emissões de odores desagradáveis, é tóxico para os seres humanos e gera emissões de dióxido de enxofre durante a combustão. Além disso, a presença de sulfeto na fase líquida causa corrosão nos sistemas de transporte de água e acúmulo de material inerte no lodo (por exemplo, sulfetos metálicos). Além disso, o sulfeto é tóxico para as arqueias metanogênicas (já em concentrações acima de 50 mg L^{-1}) e pode causar a inibição de processos anaeróbios (BUISMAN *et al.*, 1990a; HAO *et al.*, 1996; HULSHOFF POL *et al.*, 1998; KHANAL & HUANG 2003b; STUCKI *et al.*, 1993; ZHOU *et al.*, 2007). Por todas essas razões, a produção de sulfeto é um grande problema associado ao tratamento anaeróbio de águas residuais e resíduos orgânicos ricos em sulfato.

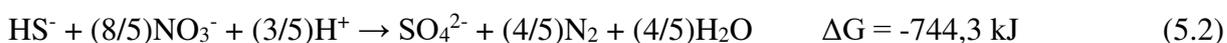
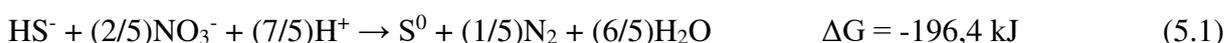
Os principais métodos utilizados para remoção de sulfeto gasoso são baseados em princípios físico-químicos, tais como: precipitação, lavagem cáustica e adsorção por carvão ativado (CHEN; HUANG; YANG, 2001; CHOI *et al.*, 2008; CHOO *et al.*, 2013). Essas aplicações são rápidas e eficazes. Contudo, possuem custos elevados, pois demandam a adição de produtos químicos em grandes quantidades, além de produzirem resíduos secundários. Em contrapartida, nos últimos anos, observou-se um aumento no uso das tecnologias de tratamento biológico, baseados na oxidação bioquímica de sulfeto a sulfato, tiosulfato e enxofre elementar, como, por exemplo, a microaeração de reatores anaeróbios, obtendo-se altas taxas de remoção com custos operacionais relativamente menores (BUISMAN; WIT; LETTINGA, 1990; ZHANG *et al.*, 2013, 2018b).

A introdução de ar ou oxigênio puro na fase líquida promove a remoção da concentração de sulfeto dissolvido, além de apresentar um potencial destaque para oxidação do sulfeto no biogás (KRAYZELOVA *et al.*, 2014; RAMOS; PEÑA; FDZ-POLANCO, 2014). Segundo Díaz *et al.* (2011), a remoção biológica baseia-se na utilização das bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS) capazes de oxidar o sulfeto de hidrogênio a enxofre

elementar/sulfato, utilizando o oxigênio como acceptor de elétrons. A predominância de enxofre elementar ou sulfato como produto final da oxidação depende da quantidade de oxigênio disponível. Assim, sob condições limitadas de oxigênio (microaeróbias), o enxofre elementar é o principal produto (JANSSEN *et al.*, 1995).

Estudos têm demonstrado que a microaeração é uma técnica bastante promissora para oxidação de sulfeto, principalmente da fração gasosa, levando em consideração que o método é simples e economicamente eficiente. Contudo, a vazão de ar, o ponto de aplicação e a recirculação do biogás têm bastante influência no processo, uma vez que a quantidade de oxigênio disponível pode influenciar a taxa de reação do processo, o ponto de aplicação pode priorizar a remoção de algumas das espécies químicas ali presentes (DÍAZ *et al.*, 2011a; KRAYZELOVA *et al.*, 2014), e a recirculação pode favorecer a remoção do sulfeto dissolvido ali presente. Logo, uma visão mais aprofundada dessas características pode impulsionar a otimização e aplicação do processo em diferentes escalas.

A desnitrificação autotrófica apresenta-se como uma solução promissora para a remoção de sulfeto dissolvido no tratamento biológico de efluentes. As bactérias desnitrificantes autotróficas podem usar compostos de enxofre reduzidos (S^{2-} , S^0 , $S_2O_3^{2-}$) como fonte de energia, reduzindo assim sua concentração (CHEN *et al.*, 2008a, 2009a, 2010; REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; SHOW; LEE; PAN, 2013; WANG *et al.*, 2015; WATSUNTORN *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2014). Dependendo da disponibilidade de nitrato, o sulfeto é oxidado parcialmente a enxofre elementar ou totalmente a sulfato (Equações 5.1 e 5.2).



Portanto, a associação da microaeração com a desnitrificação autotrófica pode ser uma estratégia viável para garantir elevada remoção de sulfeto produzido em sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes.

Diante do exposto, no presente trabalho, foi avaliado o efeito de diferentes vazões e pontos de aplicação de microaeração, da recirculação de biogás e da adição de nitrato na remoção microaeróbia de sulfeto dissolvido e gasoso em um reator anaeróbio tratando efluente sintético contendo sulfato e matéria orgânica.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Água residuária

A água residuária sintética consistia de uma solução aquosa contendo etanol como fonte de carbono ($\sim 1,0 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$), sulfato de sódio (Na_2SO_4) como fonte de sulfato ($\sim 0,1 \text{ g SO}_4^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$) e meio basal (macro e micronutrientes), o qual era preparado de acordo com Firmino *et al.* (2010). Para manter o pH próximo a 7,0, a solução era tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na proporção de 1 g NaHCO_3 para cada 1 g DQO. Em algumas etapas experimentais, nitrato de sódio (NaNO_3) era adicionado como fonte de nitrato à água residuária. Todos os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem purificação adicional.

5.2.2 Sistema experimental

A investigação experimental foi realizada em um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *upflow anaerobic sludge blanket*), em escala laboratorial (Tabela 5.1), com volume útil de 3,0 L e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 h, confeccionado a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto, inoculado com lodo anaeróbio ($\sim 56 \text{ g STV}\cdot\text{L}^{-1}$) proveniente de um reator UASB de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (Fortaleza, Ceará, Brasil) (Figura 5.1).

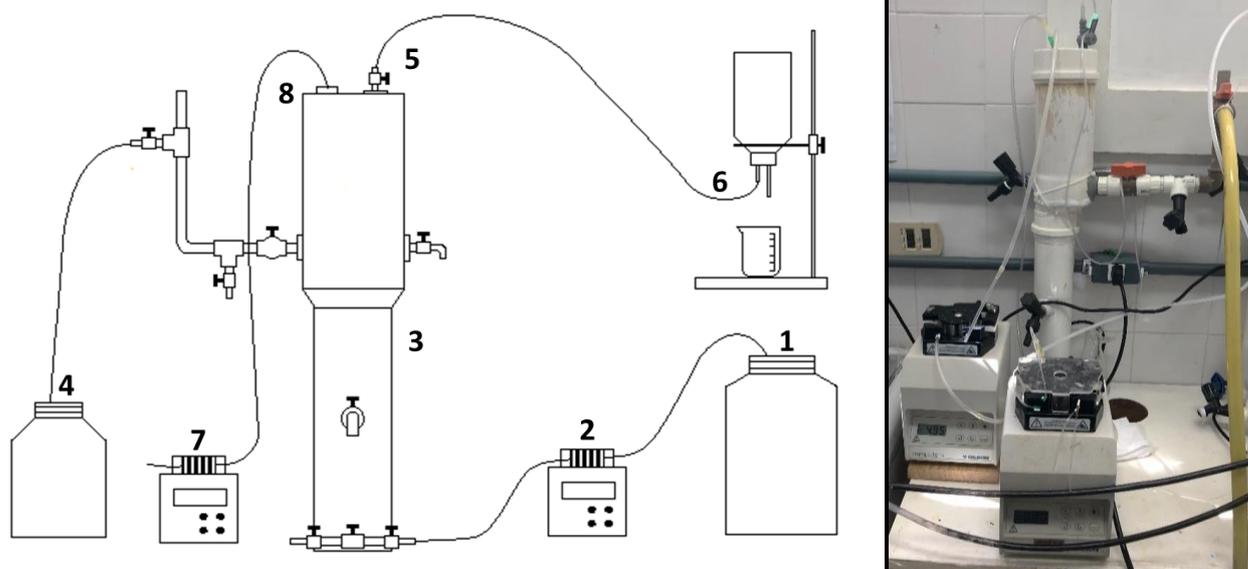
O reator era alimentado com a água residuária sintética por uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) e operado à temperatura ambiente de aproximadamente 28 °C. O tanque de alimentação era mantido a aproximadamente 5 °C para evitar a proliferação de microrganismos e, logo, a degradação prematura da água residuária. Em algumas etapas, o reator era microaerado, no seu *headspace* ou na linha de alimentação, com ar atmosférico por uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA). O biogás produzido era coletado e medido por deslocamento de líquido através de um frasco de Mariotte com solução salina de $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e acidificada com HCl até pH menor que 2 para evitar a solubilização dos gases produzidos durante a digestão anaeróbia.

Tabela 5.1 – Parâmetros de dimensionamento e operação do reator.

Volume útil (L)	3
Volume do <i>headspace</i> (L)	0,5
Diâmetro inferior (mm)	75
Altura inferior (cm)	33
Diâmetro superior (mm)	100
Altura superior (cm)	38
Tempo de detenção hidráulica (h)	8
Número de ciclos por dia	3
Vazão efluente (L/d)	9
Material construtivo	PVC

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Figura 5.1 – Configuração do sistema experimental utilizado.



1, afluente; 2, bomba peristáltica (alimentação); 3, reator UASB; 4, efluente; 5, saída de biogás; 6, medidor de gás (frasco de Mariotte); 7, bomba peristáltica (microaeração); 8, ponto de aplicação da microaeração (*headspace*).

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

5.2.3 Procedimento experimental

O experimento foi dividido em 13 etapas (Tabela 5.2), conforme detalhado a seguir.

Tabela 5.2 – Parâmetros operacionais do reator.

Etapa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Duração da etapa (dias)	64	42	16	20	18	12	25	16	7	17	28	15	10
Fim da etapa (dia)	64	114	135	156	175	189	215	232	240	258	288	309	331
TDH (h)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
DQO total (g·L ⁻¹)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1
Sulfato (g·L ⁻¹)	0,14	0,14	0,13	0,13	0,14	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Microaeração (mL ar·min ⁻¹)	-	0,1	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	-	-	-
Ponto de aplicação	-	HS	HS	LA	LA	HS	HS	HS	HS	HS			
Recirc. de biogás (L·d ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	27	27	-	-	-	27	-
Nitrato teórico (mg·L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	-
DQO/SO ₄ ²⁻	7,9	7,9	8,5	8,5	7,9	9,2	8,6	7,9	8,6	7,9	7,9	7,9	7,9

DQO, demanda química de oxigênio; HS, *headspace*; LA, linha de alimentação; TDH, tempo de detenção hidráulica.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

5.2.3.1 Efeito da vazão de microaeração e do ponto de aplicação

Na etapa I, o reator foi operado sob condições anaeróbias (controle). Nas etapas II e III, a microaeração foi aplicada no *headspace* do reator, a vazões de 0,1 e 0,2 mL ar·min⁻¹, respectivamente, para viabilizar a remoção do sulfeto gasoso. Nas etapas IV e V, a microaeração foi aplicada na linha de alimentação a vazões de 0,2 e 0,4 mL ar·min⁻¹, respectivamente, para viabilizar a remoção do sulfeto dissolvido.

5.2.3.2 Efeito da recirculação de biogás

Na etapa VI, a microaeração voltou a ser aplicada no *headspace* do reator à vazão de 0,2 mL ar·min⁻¹ (controle para as próximas etapas). Em seguida, na etapa VII, mantendo-se as condições de microaeração da etapa anterior, o biogás passou a ser recirculado (27 L·d⁻¹) através da manta de lodo por uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) a fim de disponibilizar oxigênio na fase líquida e viabilizar a remoção do sulfeto dissolvido. Na etapa VIII, manteve-se a recirculação de biogás, e a vazão de microaeração foi aumentada para 0,4 mL ar·min⁻¹.

5.2.3.3 Efeito da adição de nitrato

Na etapa IX, interrompeu-se a recirculação de biogás, e diminuiu-se a vazão de microaeração, aplicada no *headspace* do reator, novamente para 0,2 mL ar·min⁻¹ (controle para as próximas etapas). Em seguida, na etapa X, mantendo-se as condições de microaeração da etapa anterior, foram adicionados 50 mg·L⁻¹ de nitrato com o objetivo de remover o sulfeto dissolvido. Na etapa XI, cessou-se a microaeração, e manteve-se a suplementação de nitrato.

5.2.3.4 Efeito da recirculação de biogás na presença de nitrato

Na etapa XII, sob as mesmas condições da etapa anterior (50 mg·L⁻¹ de nitrato), o biogás voltou a ser recirculado (27 L·d⁻¹) através da manta de lodo, como na etapa VII, de forma promover a solubilização do sulfeto gasoso na fase líquida e, logo, sua remoção do biogás. Finalmente, na etapa XIII, o reator voltou a ser operado sob as mesmas condições da etapa I para verificar se as condições anaeróbias se restabeleciam no sistema e assegurar que

as respostas obtidas foram consequência das alterações operacionais impostas ao sistema e não apenas adaptações temporais.

5.2.4. Métodos analíticos

DQO, sulfeto dissolvido, amônia, pH e alcalinidade total foram analisados segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Sulfato, nitrito e nitrato foram determinados por cromatografia de íons (Dionex™ ICS-1100, Thermo Scientific) conforme detalhado no capítulo 3 (item 3.2.4).

As concentrações de O₂ e N₂ foram determinadas por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão), e as de CH₄, CO₂ e H₂S foram determinadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização por descarga de barreira dielétrica (GC-BID, *gas chromatography-barrier ionization discharge*) (GC-2010 Plus, Shimadzu Corporation, Japão) conforme descrito no capítulo 4 (4.2.4).

5.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio X (DRX)

Foram extraídas amostras de lodo e do material precipitado no efluente (enxofre elementar) na Etapa V, aproximadamente 0,5 g. As amostras foram congeladas à uma temperatura de 6 °C e, em seguida, liofilizadas por 28 h. Após a liofilização, as amostras foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura, modelo Inspect S50 – FEI, com resolução nominal de 3 nm para a realização de análise em alto e baixo vácuo, análise química semiquantitativa (EDS) e litografia de elétrons.

5.2.6. Métodos estatísticos

Para comparar o desempenho do reator durante todas as etapas experimentais, foi utilizado o teste não-paramétrico de Mann-Whitney com nível de confiança de 95%.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Efeito da vazão de microaeração e do ponto de aplicação

Na etapa I, quando o reator era operado sob condições anaeróbias, elevada remoção de DQO foi alcançada (93%), sendo obtida uma produção de metano de 0,22 ($L_{CH_4} \cdot gDQO_{REM}$). A eficiência de remoção de sulfato foi de 71%, produzindo 29 $mg \cdot L^{-1}$ de sulfeto dissolvido e 0,99 $mmol \cdot d^{-1}$ de sulfeto gasoso (Tabela 5.3).

Com a adição de 0,1 $mL \cdot ar \cdot min^{-1}$ no *headspace* (etapa II), a eficiência média de remoção de DQO foi maior do que a verificada na etapa I ($p < 0,001$), resultando também em um aumento da produção de biogás ($p < 0,001$) (Tabela 5.3). De acordo com os resultados obtidos, a microaeração não afetou de forma negativa esses parâmetros.

Tanto a remoção de sulfato ($p = 0,159$) quanto a concentração de sulfeto dissolvido ($p = 0,458$) permaneceram semelhantes às da etapa I. Entretanto, no biogás, a concentração de H_2S foi 65 % menor ($p < 0,001$) (Figura 5.2), indicando que, possivelmente, esse composto foi oxidado parcialmente a enxofre elementar por bactérias microaerofílicas presentes na interface líquido-gás do reator, as quais utilizaram o oxigênio disponibilizado pela microaeração adicionada como acceptor de elétrons (DÍAZ *et al.*, 2011; KRAYZELOVA *et al.*, 2014).

Na etapa III, quando a vazão de ar foi elevada para 0,2 $mL \cdot ar \cdot min^{-1}$, não houve diferença estatística entre as eficiências de remoção de DQO ($p = 0,092$), porém a concentração de metano teve um leve aumento ($p < 0,001$). Levando em consideração as frações de enxofre presentes no reator, não houve diferença significativa na remoção de sulfato ($p = 0,043$), porém a produção de sulfeto dissolvido foi um pouco menor ($p < 0,001$) do que a da etapa anterior. Entretanto, a remoção de H_2S no biogás foi completa (Tabela 5.3), muito provavelmente pela maior disponibilidade de oxigênio nessa etapa. Em contraste, Sousa *et al.*, (2016), utilizando a mesma vazão de microaeração (0,2 $mL \cdot ar \cdot min^{-1}$) em um reator UASB semelhante ao utilizado na presente investigação (volume útil de 2,8 L, TDH de 11 h, DQO de aproximadamente 1 $g \cdot L^{-1}$ e concentração de sulfato próxima a 150 $mg \cdot L^{-1}$), não conseguiram completa remoção de H_2S (de 0,15 a 0,01 $mmol \cdot d^{-1}$).

Tabela 5.3 – Desempenho operacional do reator nas etapas I a V.

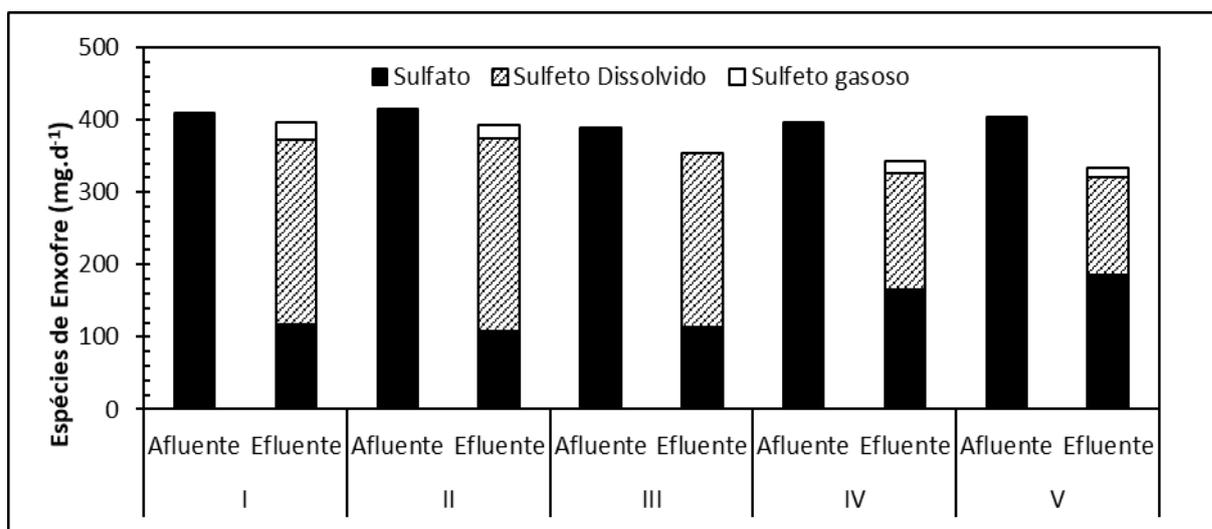
Etapa		I	II	III	IV	V
Microaeração (mL ar·min⁻¹)		-	0,1	0,2	0,2	0,4
Ponto de aplicação		-	HS	HS	LA	LA
DQO	Afluente (mg·L ⁻¹)	1146 (92)	1087 (54)	1109 (65)	1139 (80)	1132 (60)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	80 (20)	56 (10)	51 (7)	47 (7)	62 (13)
	Eficiência (%)	93 (2)	95 (1)	95 (1)	96 (1)	95 (1)
SO₄²⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	137 (8)	140 (8)	130 (7)	133 (5)	137 (4)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	40 (6)	38 (6)	39 (4)	56 (7)	63 (4)
	Eficiência (%)	71 (5)	73 (4)	70 (3)	58 (5)	54 (3)
S²⁻	Efluente (mg·L ⁻¹)	29 (4)	30 (2)	27 (2)	18 (0)	15 (2)
NH₄⁺	Afluente (mg·L ⁻¹)	65 (5)	63 (5)	60 (3)	61 (3)	62 (2)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	60 (5)	59 (5)	57 (3)	56 (2)	56 (3)
	Eficiência (%)	7 (5)	7 (6)	5 (3)	8 (6)	10 (5)
H₂S	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,99 (0,10)	0,35 (0,25)	0	0,53 (0,11)	0,42 (0,21)
	Biogás (%)	1,0 (0,1)	0,5 (0,8)	0	0,4 (0,1)	0,4 (0,2)
O₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0	0,12 (0,05)	0,25 (0,14)	0,02 (0,01)	0,02 (0,01)
	Biogás (%)	0	0,2 (0,4)	0,2 (0,1)	0	0
N₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0	0,80 (0,44)	2,02 (1,00)	0	15 (3)
	Biogás (%)	0	0,9 (0,9)	2,2 (2,8)	0,4 (0,1)	0,5 (0,1)
CH₄	Biogás (mmol·d ⁻¹)	87 (8)	117 (8)	137 (6)	109 (5)	95 (4)
	Biogás (%)	87 (2)	92 (2)	88 (3)	90 (3)	92 (2)
	Biogás (L·g DQO _r ⁻¹)	0,22 (0,02)	0,31 (0,02)	0,36 (0,03)	0,27 (0,02)	0,28 (0,02)
CO₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	11 (2)	10 (3)	16 (3)	12 (3)	7 (2)
	Biogás (%)	12 (2)	7 (3)	10 (2)	10 (3)	7 (2)

DQO, demanda química de oxigênio; DQOr, DQO removida; HS, *headspace*; LA, linha de alimentação.

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Figura 5.2 – Balanço de massa de enxofre.

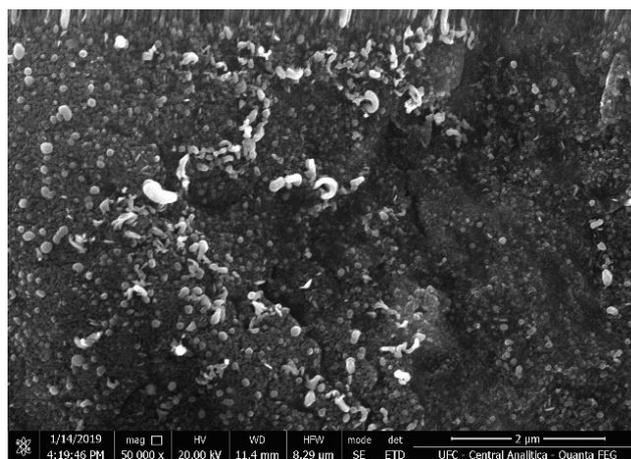


Com a adição de ar na linha de alimentação (etapa IV), não houve variação da remoção de DQO ($p = 0,047$). Contudo, a concentração de metano teve um leve decréscimo em relação à etapa anterior ($p \leq 0,001$). É possível verificar que houve prejuízos na remoção de sulfato ($p < 0,001$) quando o ar entrou em contato com a manta de lodo, obtendo-se um residual de sulfeto dissolvido de $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentração 38% inferior a da etapa I) (Tabela 5.3). É provável que ou houve certa inibição da sulfetogênese ou parte do sulfeto formado pode ter sido convertida novamente a sulfato por ser uma reação mais favorável do que a oxidação parcial a enxofre (DÍAZ *et al.*, 2011; GUERRERO *et al.*, 2015; JANSSEN *et al.*, 1995; KRAYZELOVA *et al.*, 2014). Em relação ao biogás, a concentração de H_2S aumentou em relação à etapa anterior (Tabela 5.3) devido à menor disponibilidade de oxigênio, já que parte dele foi consumido na manta de lodo. Mesmo assim, ainda se obteve um valor 47% menor do que o da etapa controle, indicando que a microaeração, quando adicionada na linha de alimentação, pode ainda remover uma pequena fração de sulfeto no biogás, já que nem todo oxigênio adicionado é solubilizado no líquido (DÍAZ *et al.*, 2011; KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Na etapa V, com uma vazão de $0,4 \text{ mL ar}\cdot\text{min}^{-1}$ na linha de alimentação, o valor médio de remoção de DQO foi 95% ($p < 0,001$). Não houve diferença significativa na produção de metano, comparado a etapa anterior ($p = 0,629$). A eficiência média de remoção de sulfato diminuiu mais uma vez (54%) ($p < 0,001$) (Tabela 5.3), o que pode ser resultado do aumento da oxidação de sulfeto a sulfato devido à maior disponibilidade de oxigênio nessa etapa. De fato, foi a menor concentração de sulfeto dissolvido registrada ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) entre as etapas I a V. O aumento da vazão de microaeração também favoreceu uma maior remoção de

H₂S (Tabela 5.3). Porém, os resultados não foram tão eficientes quanto os obtidos nas etapas em que a microaeração era aplicada no *headspace* do reator. De acordo com Díaz *et al.* (2011), quando a microaeração ocorre no *headspace* do reator, o oxigênio reage de forma mais fácil e direta com o H₂S. Neste experimento, foram observados particulados de cor branca, sendo confirmados em análise qualitativa de MEV (Figura 5.3).

Figura 5.3 - MEV do lodo do reator na Etapa V.



5.3.2 Efeito da recirculação de biogás

Na etapa VI, a microaeração voltou a ser aplicada no *headspace* do reator à vazão de 0,2 mL ar·min⁻¹ para servir de controle para próxima etapa. O valor médio de remoção de DQO foi semelhante às etapas anteriores, correspondendo a 94% (p = 0,315), já a remoção de sulfato teve um aumento considerável de 14% (p < 0,001). Não houve diferença significativa na produção de metano (p = 0,057), sulfeto dissolvido (p < 0,001) e H₂S (p < 0,001) quando comparado à etapa III (etapa semelhante) (Tabelas 5.3 e 5.4).

Na etapa VII, mantendo-se as condições de microaeração da etapa anterior, o biogás passou a ser recirculado através da manta de lodo a fim de disponibilizar oxigênio na fase líquida e viabilizar a remoção do sulfeto dissolvido. Essa alteração não prejudicou a eficiência de remoção de DQO (p = 0,001), porém teve um leve decréscimo na produção de metano (p = 0,015). Também não houve variação na remoção de sulfato (p = 0,200) (em relação a etapa anterior). Por outro lado, em relação à concentração de sulfeto dissolvido, houve um decréscimo de 31% quando comparada à etapa anterior (p < 0,001) (Figura 5.4). No biogás, a concentração de H₂S foi maior (p < 0,001), indicando que a recirculação do biogás

beneficiou a remoção do sulfeto dissolvido, porém prejudicou a remoção do sulfeto gasoso, já que, provavelmente, não havia oxigênio suficiente para a oxidação de ambas frações.

Tabela 5.4 – Desempenho operacional do reator nas etapas VI a VIII.

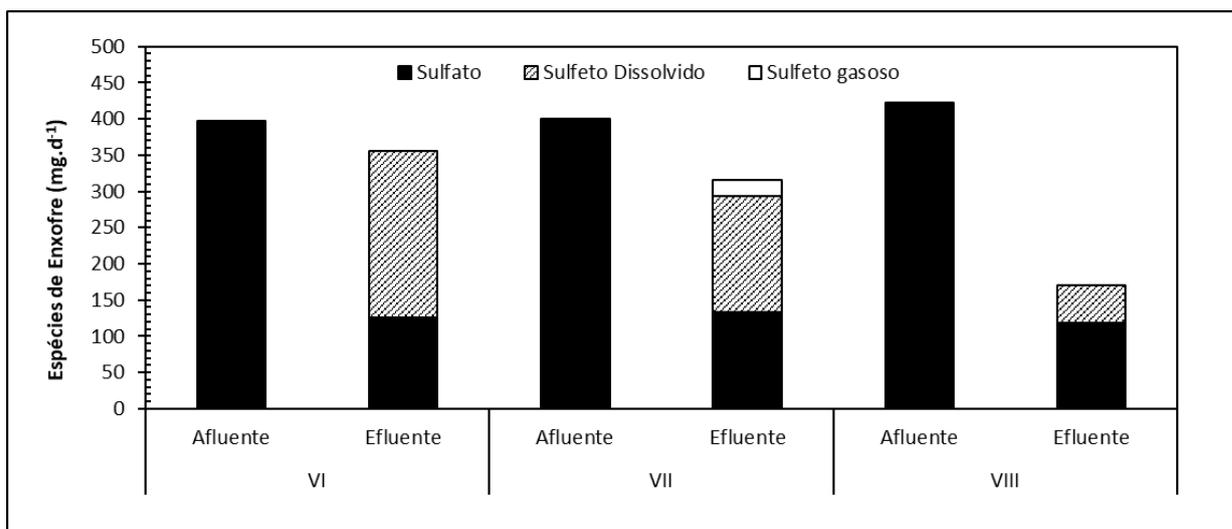
Etapa	VI	VII	VIII	
Microaeração (mL ar·min⁻¹)	0,2	0,2	0,4	
Recirculação de biogás (L·d⁻¹)	-	27	27	
	Afluente (mg·L ⁻¹)	1163 (42)	1210 (63)	1140 (53)
DQO	Efluente (mg·L ⁻¹)	68 (9)	57 (10)	51 (7)
	Eficiência (%)	94 (1)	95 (2)	96 (2)
	Afluente (mg·L ⁻¹)	133 (5)	135 (10)	143 (9)
SO₄²⁻	Efluente (mg·L ⁻¹)	42 (3)	44 (7)	40 (5)
	Eficiência (%)	68 (2)	67 (6)	72 (4)
	Afluente (mg·L ⁻¹)	26 (1)	18 (3)	6 (2)
S²⁻	Efluente (mg·L ⁻¹)	57 (3)	63 (2)	57 (3)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	54 (3)	55 (2)	54 (2)
	Eficiência (%)	5 (2)	12 (5)	5 (4)
H₂S	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0	0,62 (0,30)	0
	Biogás (%)	0	0,5 (0,2)	0
O₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,03 (0)	0,03 (1)	0,06 (0,01)
	Biogás (%)	0	0	0
N₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,91 (0,04)	1,04 (0,39)	2,72 (0,50)
	Biogás (%)	0,6 (0)	0,7 (0,3)	1,9 (0,4)
CH₄	Biogás (mmol·d ⁻¹)	119 (2)	118 (4)	120 (2)
	Biogás (%)	85 (1)	85 (2)	85 (1)
	Biogás (L·g DQO _r ⁻¹)	0,30 (0,02)	0,28 (0,02)	0,28 (0,08)
CO₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	20 (2)	19 (2)	18 (2)
	Biogás (%)	15 (1)	14 (2)	13 (1)

DQO, demanda química de oxigênio; DQO_r, DQO removida.

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Figura 5.4 – Balanço de massa de enxofre.



Fdz-Polanco *et al.* (2009) testaram recirculação de lodo e de biogás juntamente com a microaeração em um reator anaeróbio e não observaram efeito significativo na remoção de H₂S, enquanto a recirculação de biogás reduziu em 10 vezes a concentração de sulfeto dissolvido em comparação com a recirculação de lodo.

Na etapa VIII, manteve-se a recirculação de biogás, e a vazão de microaeração foi aumentada para 0,4 mL ar·min⁻¹. Não houve variação significativa na eficiência média de remoção de DQO ($p = 0,322$), porém a produção de biogás foi ligeiramente maior que as etapas anteriores ($p = 0,106$). Também não houve variação significativa na remoção de sulfato ($p = 0,013$) (em relação à etapa anterior), mas, devido à maior disponibilidade de oxigênio, a concentração de sulfeto dissolvido foi 67% menor ($p < 0,001$), e o H₂S foi completamente removido (Tabela 5.4).

5.3.3 Efeito da adição de nitrato

A etapa IX consistiu nas mesmas condições da etapa III e VI, os resultados foram similares aos encontrados nessas etapas (Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5).

Na etapa X, mantendo-se as condições de microaeração da etapa anterior, foram adicionados 50 mg·L⁻¹ de nitrato com o objetivo de remover o sulfeto dissolvido. A eficiência média de remoção de DQO não sofreu variação considerável ($p = 0,098$) (comparado à etapa anterior), a produção de metano teve um leve decréscimo, porém sem diferença significativa ($p = 1,000$). A remoção de sulfato foi praticamente a mesma da etapa anterior ($p = 0,168$), porém o sulfeto dissolvido foi completamente removido ($p < 0,001$) (Figura 5.5), muito

provavelmente, devido ao processo de desnitrificação autotrófica, com oxidação parcial de sulfeto para enxofre elementar (Equação 5.1) (MORAES, *et al.* 2012; ZHENG, *et al.* 2017). O sulfeto gasoso continuou sendo removido devido à microaeração adicionada (Tabela 5.6).

Figura 5.5 – Balanço de massa de enxofre.

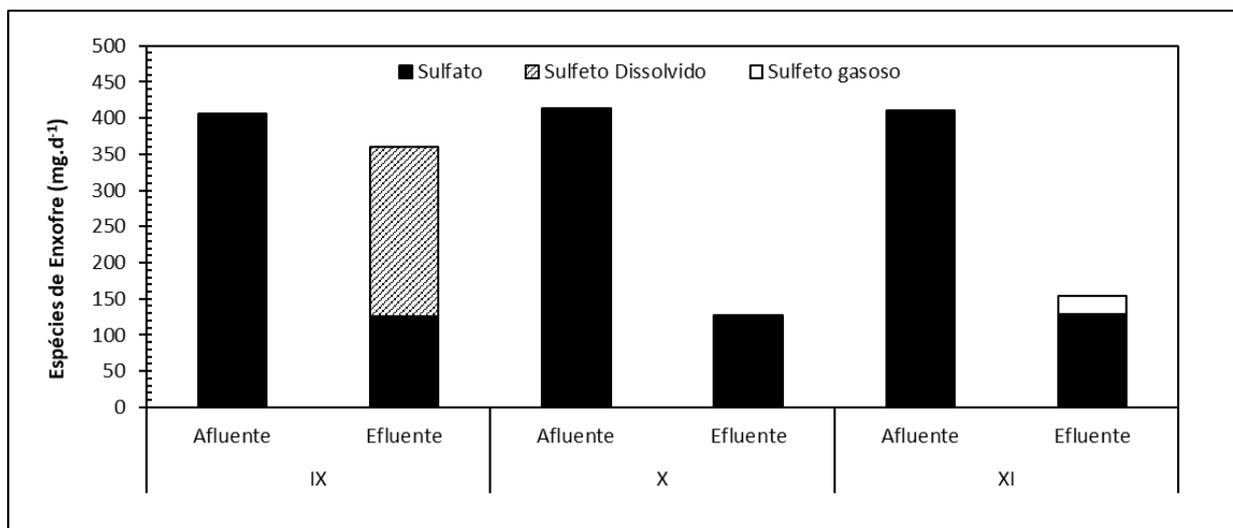


Tabela 5.5 – Desempenho operacional do reator nas etapas IX a XI (continua).

Etapa		IX	X	XI
Microaeração (mL ar·min⁻¹)		0,2	0,2	-
Nitrato teórico (mg·L⁻¹)		-	50	50
DQO	Afluentes (mg·L ⁻¹)	1203 (60)	1120 (68)	1148 (70)
	Efluentes (mg·L ⁻¹)	60 (6)	62 (10)	65 (11)
	Eficiência (%)	95 (1)	94 (1)	94 (1)
SO₄²⁻	Afluentes (mg·L ⁻¹)	136 (2)	139 (7)	138 (5)
	Efluentes (mg·L ⁻¹)	42 (1)	42 (2)	44 (2)
	Eficiência (%)	69 (1)	70 (1)	68 (2)
S²⁻	Efluentes (mg·L ⁻¹)	26 (1)	0	0
NH₄⁺	Afluentes (mg·L ⁻¹)	65 (1)	64 (1)	68 (2)
	Efluentes (mg·L ⁻¹)	62 (1)	60 (1)	61 (2)
	Eficiência (%)	4 (1)	6 (1)	10 (3)
NO₃⁻	Afluentes (mg·L ⁻¹)	-	51 (2)	49 (2)
	Efluentes (mg·L ⁻¹)	-	0	0
	Eficiência (%)	-	100 (0)	100 (0)

Tabela 5.5 – Desempenho operacional do reator nas etapas IX a XI (conclusão).

Etapa		IX	X	XI
Microaeração (mL ar·min⁻¹)		0,2	0,2	-
Nitrato teórico (mg·L⁻¹)		-	50	50
H₂S	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0	0	0,82 (0,10)
	Biogás (%)	0	0	0,7 (0,1)
O₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,04 (0)	0,04 (0)	0
	Biogás (%)	0	0	0
N₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	1,35 (0,46)	1,44 (0,10)	0,63 (0,09)
	Biogás (%)	1,0 (0,3)	1,1 (0,1)	0,5 (0,1)
CH₄	Biogás (mmol·d ⁻¹)	110 (2)	103 (3)	100 (2)
	Biogás (%)	84 (1)	82 (1)	83 (1)
	Biogás (L·g DQO _r ⁻¹)	0,26 (0,01)	0,27 (0,02)	0,25 (0,02)
CO₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	19 (2)	22 (1)	19 (1)
	Biogás (%)	15 (1)	17 (1)	16 (1)

DQO, demanda química de oxigênio; DQO_r, DQO removida.

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Díaz *et al.* (2010) avaliaram o desempenho da remoção do H₂S, durante a digestão anaeróbia, através da microaeração e da desnitrificação autotrófica via nitrato. A pesquisa foi realizada em um digestor de 200 L com TDH de ± 20 dias, sendo adicionado 1,27 N m³ ar·m⁻³ de alimentação. O H₂S foi removido (99%) sob condições microaeróbias sem qualquer influência na produção de biogás e na remoção de DQO. Entretanto, a adição de 8,5 mg·L⁻¹ nitrato não foi eficaz na remoção de sulfeto de hidrogênio no biogás, corroborando os resultados do presente trabalho.

Na etapa XI, cessou-se a microaeração, e manteve-se a suplementação de nitrato. Não foram identificadas variações significativas nas remoções de DQO (p = 0,693) e sulfato (p = 0,107) nem na produção de metano (p = 0,125) e sulfeto dissolvido (p = 0,351). Por outro lado, em relação à produção de sulfeto gasoso, a concentração foi bem maior do que a etapa anterior (p < 0,001) (Tabela 5.5), mostrando que a adição de nitrato para estimular o processo de desnitrificação autotrófica não beneficiou a remoção do sulfeto gasoso, apenas o presente na fração líquida. Normalmente, a desnitrificação autotrófica é bem-sucedida para remoção de sulfeto dissolvido (CAPUA *et al.*, 2019; POKORNA; ZABRANSKA, 2015; ZHANG *et al.*,

2019b), mas não tanto para sulfeto gasoso, já que as reações ocorrem em meio líquido. Estudos têm demonstrado que a microaeração é uma técnica bastante promissora para oxidação de sulfeto gasoso (KRAYZELOVA *et al.*, 2014; RAMOS; PEÑA; FDZ-POLANCO, 2014).

5.3.4 Efeito da recirculação de biogás na presença de nitrato

Na etapa XII, sob as mesmas condições da etapa anterior (50 mg·L⁻¹ de nitrato), o biogás voltou a ser recirculado (27 L·d⁻¹) através da manta de lodo, como na etapa VII, de forma promover a solubilização do sulfeto gasoso na fase líquida e, logo, sua remoção do biogás por desnitrificação autotrófica. A eficiência média de remoção de DQO (p = 0,881) e metano (p = 0,421) foi praticamente a mesma da etapa anterior (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 – Desempenho operacional do reator nas etapas XI a XIII (continua).

Etapa		XI	XII	XIII
Recirculação de biogás (L·d⁻¹)		-	27	-
Nitrato teórico (mg·L⁻¹)		50	50	-
DQO	Afluente (mg·L ⁻¹)	1148 (70)	1099 (70)	1127 (65)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	65 (11)	64 (19)	63 (29)
	Eficiência (%)	94 (1)	94 (2)	94 (3)
SO₄²⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	138 (5)	136 (8)	138 (6)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	44 (2)	40 (4)	40 (3)
	Eficiência (%)	68 (2)	71 (3)	71 (2)
S²⁻	Efluente (mg·L ⁻¹)	0	0	33 (3)
	Afluente (mg·L ⁻¹)	68 (2)	60 (2)	60 (2)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	61 (2)	52 (2)	54 (3)
NH₄⁺	Eficiência (%)	10 (3)	12 (3)	10 (4)
	Afluente (mg·L ⁻¹)	49 (2)	50 (2)	-
	Efluente (mg·L ⁻¹)	0	0	-
NO₃⁻	Eficiência (%)	100 (0)	100 (0)	-
	Afluente (mg·L ⁻¹)	0,82 (0,10)	0,63 (0,10)	1,17 (0,22)
	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,7 (0,1)	0,6 (0,1)	1,2 (0,2)
H₂S	Biogás (%)			

Tabela 5.6. Desempenho operacional do reator nas etapas XI a XIII (conclusão).

Etapa		XI	XII	XIII
Recirculação de biogás (L·d⁻¹)		-	27	-
Nitrato teórico (mg·L⁻¹)		50	50	-
O₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0	0	0
	Biogás (%)	0	0	0
N₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,63 (0,09)	0,54 (0,04)	0,61 (0,08)
	Biogás (%)	0,5 (0,1)	0,5 (0)	0,6 (0,1)
CH₄	Biogás (mmol·d ⁻¹)	100 (2)	98 (2)	92 (1)
	Biogás (%)	83 (1)	88 (1)	90 (1)
	Biogás (L·g DQO _r ⁻¹)	0,25 (0,02)	0,26 (0,02)	0,24 (0,02)
CO₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	19 (1)	12 (1)	8 (1)
	Biogás (%)	16 (1)	11 (1)	8 (1)

DQO, demanda química de oxigênio; DQO_r, DQO removida.

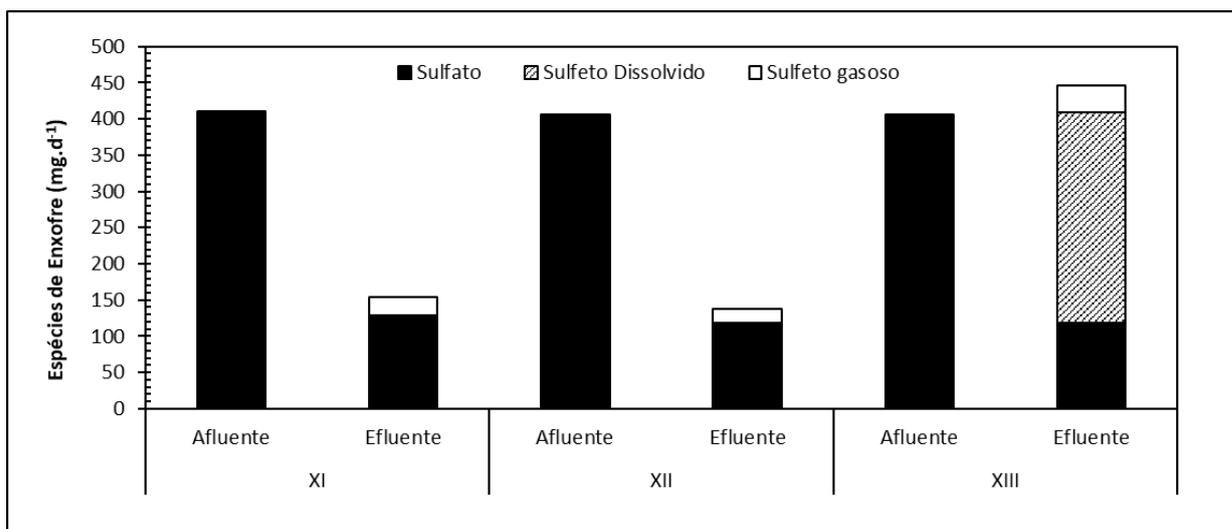
O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A remoção de sulfato ($p = 0,022$) e a produção de sulfeto dissolvido ($p = 1,000$) também não apresentaram variações significativas. Entretanto, no biogás, a concentração de H₂S foi 23% menor ($p < 0,001$) (em relação à etapa anterior) (Figura 5.6), indicando, possivelmente, que, ao recircular o biogás, é possível solubilizar uma parcela desse sulfeto formado, disponibilizando-o para que as bactérias desnitrificantes autotróficas pudessem oxidá-lo a enxofre elementar. Porém, a remoção não foi tão elevada, o que pode configurar tal estratégia inviável economicamente em relação à microaeração, já que sistemas de recirculação possuem alta demanda energética.

Finalmente, na etapa XIII, o reator voltou a ser operado sob as mesmas condições da etapa I para verificar se as condições anaeróbias se restabeleciam no sistema e assegurar que as respostas obtidas foram consequência das alterações operacionais impostas ao sistema e não apenas adaptações temporais.

Figura 5.6 – Balanço de massa de enxofre.



Não foram observadas alterações significativas na remoção de DQO e sulfato nas etapas estudadas (Tabela 5.6). A produção de metano foi até maior do que a etapa I ($p = 0,009$) (Tabela 5.1). As concentrações de sulfeto dissolvido e H_2S obtiveram valores elevados, indicando que a sulfetogênese ocorreu de forma efetiva. Díaz e Fdz-Polanco (2012) avaliaram a robustez de sistemas microaeróbios e observaram que, após a pausa no fornecimento de oxigênio em um digestor em escala piloto, ocorre um aumento da concentração de sulfeto de hidrogênio. Entretanto, quando é aplicada novamente a microaeração, a concentração do sulfeto diminui gradativamente até atingir os valores médios. No presente trabalho, a produção de sulfeto dissolvido e H_2S na etapa XIII, foram, respectivamente, 1,14 e 1,18 vezes maiores que a observada na etapa I (Tabelas 5.3 e 5.6), possivelmente, pela redução de enxofre elementar acumulado no interior do reator (paredes do *headspace*) durante as etapas anteriores, resultando em um aumento da produção de H_2S após a interrupção da adição do nitrito (HORTA, 2016).

Por fim, em todas as etapas, o pH do meio manteve-se próximo a neutralidade ($7,4 \pm 0,3$), a alcalinidade foi mantida elevada no sistema ($762,5 \pm 17,7$), e não foi verificado acúmulo de ácidos (relação $AGV/AT < 0,3$) no reator (dados não exibidos).

5.4 Conclusões

A microaeração apresentou-se como uma excelente tecnologia para remoção de sulfeto gasoso, alcançando eficiências de 100% quando adicionada no *headspace*, na vazão de $0,2 \text{ mL ar} \cdot \text{min}^{-1}$ (etapa III). Porém, para o sulfeto dissolvido, não houve variações

significativas. Já a microaeração adicionada à linha de alimentação promoveu a remoção de 61% do sulfeto dissolvido, contudo prejudicou a remoção do H₂S.

A implantação da recirculação do biogás teve efeito positivo na remoção do sulfeto dissolvido, porém acabou atrapalhando a completa remoção do sulfeto gasoso.

A adição de nitrato, sob condições microaeróbias, aumentou a eficiência de remoção de sulfeto gasoso e dissolvido. A associação dos dois processos estudados se mostra promissora para a eliminação de sulfeto dissolvido e gasoso produzido em reatores anaeróbios.

Tanto a microaeração quanto a adição de nitrato não afetaram a remoção do material carbonáceo, nem a produção de metano, em que eficiências maiores que 93% foram obtidas.

6 ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE SULFETO POR DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA

6.1 Introdução

O sulfeto é produzido através da redução dissimilatória do sulfato no tratamento anaeróbio de efluentes ricos em sulfato. O sulfeto se encontra dissolvido na fase líquida em proporção significativa, durante a conversão anaeróbia (4 a 17 mg S·L⁻¹), sendo liberado com o efluente tratado ou encontrando alguma outra rota para sua liberação (VAN LANGENHOVE, H. & DE HEYDER, B. 2001). É um composto tóxico, corrosivo e prejudicial à saúde humana e aos próprios microrganismos envolvidos no tratamento, mesmo em concentrações tão baixas quanto 10 mg·L⁻¹. O sulfeto gasoso (H₂S) possui um odor desagradável, característico de ovo podre, sendo esta a maior causa de reclamações e ações contra as companhias de saneamento.

As tecnologias existentes para remoção de sulfeto gasoso são baseadas em princípios físico-químicos e biológicos. Como exemplos de métodos físico-químicos, citam-se: precipitação, lavagem cáustica e adsorção por carvão ativado (CHEN; HUANG; YANG, 2001; CHOI *et al.*, 2008; CHOO *et al.*, 2013), que são tecnologias rápidas e eficazes, entretanto possuem custos elevados, pois demandam a adição de produtos químicos em grandes quantidades, além de produzirem resíduos secundários. Como exemplos de métodos biológicos, há os biofiltros (OYARZÚN *et al.*, 2003), biopercoladores (PANTOJA FILHO, 2008) e reatores microaeróbios (BUISMAN; WIT; LETTINGA, 1990; ZHANG *et al.*, 2013, 2018), que possuem custos operacionais relativamente mais baixos que os citados anteriormente.

As bactérias desnitrificantes autotróficas podem usar compostos de enxofre reduzidos (S²⁻, S⁰, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, SO₃²⁻) como fonte de energia (XU *et al.*, 2014). Portanto, a suplementação de nitrato ou nitrito em sistemas anaeróbios pode promover a remoção de sulfeto via desnitrificação autotrófica (REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMES, 2004; SHOW; LEE; PAN, 2013; XU *et al.*, 2014).

Diante desse contexto, a desnitrificação autotrófica se apresenta como uma solução apropriada para a remoção de sulfeto no tratamento biológico de efluentes, já que pode ser usado como doador de elétrons nesse processo, sendo oxidado completamente a sulfato ou parcialmente a enxofre elementar, dependendo da concentração do acceptor de elétrons (nitrato ou nitrito) (REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; XU *et al.*,

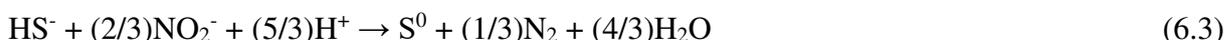
2014; ZHENG *et al.*, 2017; POKORNA; ZABRANSKA, 2015). As reações químicas para a desnitrificação autotrófica via nitrato e nitrito, com oxidação completa e parcial de sulfeto, são dadas pelas Equações 6.1 a 6.4.



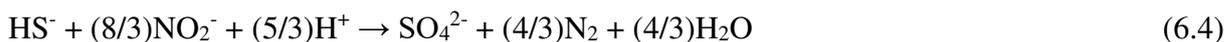
$$\Delta G^0 = -191.0 \text{ kJ/reacção}$$



$$\Delta G^0 = -743.9 \text{ kJ/reacção}$$



$$\Delta G = -237,1 \text{ kJ/reacção}$$



$$\Delta G = -907,3 \text{ kJ/reacção}$$

Embora as reações de oxidação de sulfeto que utilizam nitrato e nitrito como acceptor de elétrons sejam termodinamicamente favoráveis, a presença de matéria orgânica pode atrapalhar o processo devido à competição por nitrato/nitrito entre as vias metabólicas autotrófica e heterotrófica de desnitrificação (SHOW; LEE; PAN, 2013; XU *et al.*, 2014). Por isso, é importante investigar melhor o processo de desnitrificação autotrófica em sistemas anaeróbios tratando efluentes contendo matéria orgânica e sulfato (ex.: esgoto doméstico) na remoção do sulfeto dissolvido (REYES-AVILA; RAZO-FLORES; GOMEZ, 2004; WANG *et al.*, 2015; WATSUNTORN *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2014). Diante do exposto, este estudo objetivou avaliar a cinética da remoção do sulfeto através da adição de nitrato e nitrito na presença de matéria orgânica.

6.2 Material e métodos

6.2.1. Inóculo e meio basal

Foi utilizado lodo de inóculo (não aclimatado a nitrato/nitrito) proveniente de um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *upflow anaerobic sludge blanket*) de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (Fortaleza, Ceará, Brasil). O meio

basal (macro e micronutrientes) era preparado de acordo com Firmino *et al.*, (2010). Para manter o pH próximo a 7,0, a solução era tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na proporção de 1 g $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ por 1 g DQO. O nitrato de sódio (NaNO_3), nitrito de sódio (NaNO_2) e o sulfeto de sódio (Na_2S) eram adicionados como fontes de nitrato, nitrito e sulfeto ao meio basal. Todos os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem purificação adicional.

6.2.2. Procedimento experimental

Os ensaios foram realizados em duplicatas e mantidos em batelada. 200 mL de meio basal, aproximadamente, foram adicionados em garrafas de vidro borossilicato de 250 mL, as quais foram inoculadas com lodo em uma concentração de $1,0 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$ e, posteriormente, seladas com septos de borracha butílica e lacres de alumínio. Em seguida, para o estabelecimento de condições anaeróbias no interior das garrafas, seu *headspace* foi purgado com gás nitrogênio por 2 minutos. Posteriormente, as garrafas foram mantidas sob agitação mecânica (150 rpm) por 20 minutos à temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ de forma a garantir o consumo total de oxigênio dissolvido remanescente no meio basal (Figura 6.1). Por fim, com auxílio de uma seringa, foram adicionadas, ao meio basal, as concentrações de sulfeto, nitrato/nitrito e DQO (Tabela 6.1), para avaliar a remoção de sulfeto em diferentes relações molares $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$ e $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$ na ausência e presença de diferentes concentrações de matéria orgânica.

Figura 6.1 – Fluxograma dos testes em batelada.

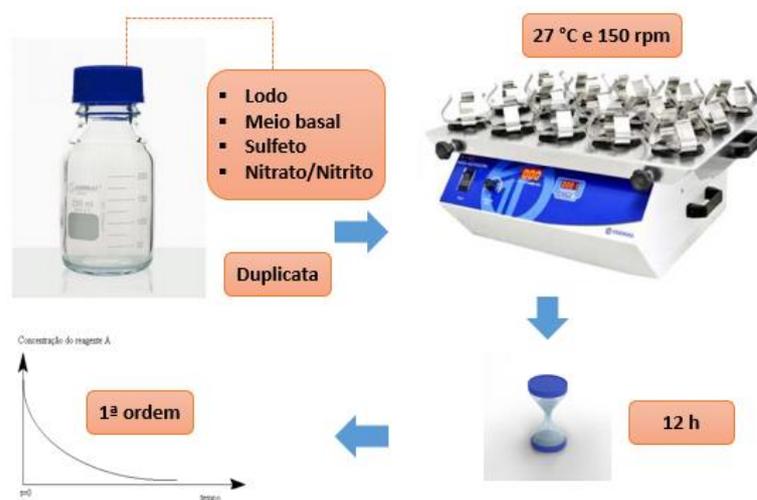


Tabela 6.1 – Condições experimentais dos ensaios em batelada.

Série	Lodo (g SSV/L)	Sulfeto (mg·L ⁻¹)	Nitrato (mg·L ⁻¹)	Nitrito (mg·L ⁻¹)	DQO (mg·L ⁻¹)
Controle químico NO ₃ ⁻	-	50,0	38,8	-	-
Controle químico NO ₂ ⁻	-	50,0	-	48,2	-
Controle endógeno NO ₃ ⁻	1,0	-	38,8	-	-
Controle endógeno NO ₂ ⁻	1,0	-	-	48,2	-
Controle negativo 1	1,0	50,0	-	-	-
Controle negativo 2	1,0	50,0	-	-	25,0
Controle exógeno NO ₃ ⁻	1,0	-	38,8	-	25,0
Controle exógeno NO ₂ ⁻	1,0	-	-	48,2	25,0
NO ₃ ⁻ /S ²⁻ = 0,4	1,0	50,0	38,8	-	-
NO ₃ ⁻ /S ²⁻ = 0,8	1,0	50,0	77,6	-	-
NO ₃ ⁻ /S ²⁻ = 1,2	1,0	50,0	116,4	-	-
DQO/NO ₃ ⁻ = 0,65	1,0	50,0	38,8	-	25,0
DQO/NO ₃ ⁻ = 6,50	1,0	50,0	38,8	-	250,4
DQO/NO ₃ ⁻ = 13,0	1,0	50,0	38,8	-	500,8
NO ₂ ⁻ /S ²⁻ = 0,7	1,0	50,0	-	48,2	-
NO ₂ ⁻ /S ²⁻ = 1,3	1,0	50,0	-	96,4	-
NO ₂ ⁻ /S ²⁻ = 2,0	1,0	50,0	-	144,6	-
NO ₂ ⁻ /S ²⁻ = 2,7	1,0	50,0	-	192,8	-
DQO/NO ₂ ⁻ = 0,5	1,0	50,0	-	48,2	25,0
DQO/NO ₂ ⁻ = 5,2	1,0	50,0	-	48,2	250,4
DQO/NO ₂ ⁻ = 10,4	1,0	50,0	-	48,2	500,8

* Relação molar: NO₃⁻/S²⁻ = 0,4 (utilizada em todos os testes com presença de matéria orgânica).

**Relação mássica: DQO/NO₃⁻ = 0,65 (demanda estequiométrica de matéria orgânica para a desnitrificação heterotrófica).

***Relação molar: NO₂⁻/S²⁻ = 0,7 (utilizada em todos os testes com presença de matéria orgânica).

****Relação mássica: DQO/NO₂⁻ = 0,5 (demanda estequiométrica de matéria orgânica para a desnitrificação heterotrófica).

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Adicionalmente, para avaliar se os compostos são removidos de forma química, foi realizado um ensaio abiótico (controle químico), cujas garrafas não foram inoculadas com lodo, sendo adicionados apenas sulfeto e nitrato (controle químico – nitrato) e sulfeto e nitrito (controle químico – nitrito) em água previamente esterilizada. Além disso, controles endógenos (nitrato + lodo; nitrito + lodo), exógenos (nitrato + DQO + lodo; nitrito + DQO + lodo) e negativos (sulfeto + lodo; sulfeto + DQO + lodo) foram conduzidos a fim de avaliar a remoção dos compostos de forma biológica. A remoção dos compostos sulfeto, nitrato e

nitrito foi avaliada segundo o modelo cinético de primeira ordem.

6.2.3. Métodos analíticos

O sulfeto dissolvido foi analisado segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

As concentrações dos íons sulfato, nitrito e nitrato foram determinadas por meio da cromatografia de íons (Dionex™ ICS-1100, Thermo Scientific). Para tal, foram injetados 5 µL da amostra filtrada e a separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Dionex™ IonPac™ AS23 (2×250 mm). Além disso, o cromatógrafo também era equipado com uma pré-coluna Dionex™ IonPac™ AG23 (2×50 mm) e uma supressora Dionex™ AERS™ 500 (2 mm). A temperatura do forno era 30°C, e a corrente aplicada, 7 mA. Ademais, foi utilizado um eluente de proporções 4,5 mM de carbonato de sódio e 0,8 mM de bicarbonato de sódio para um fluxo de 0,25 mL·min⁻¹. O tempo de corrida foi de 30 minutos.

6.3 Resultados e discussão

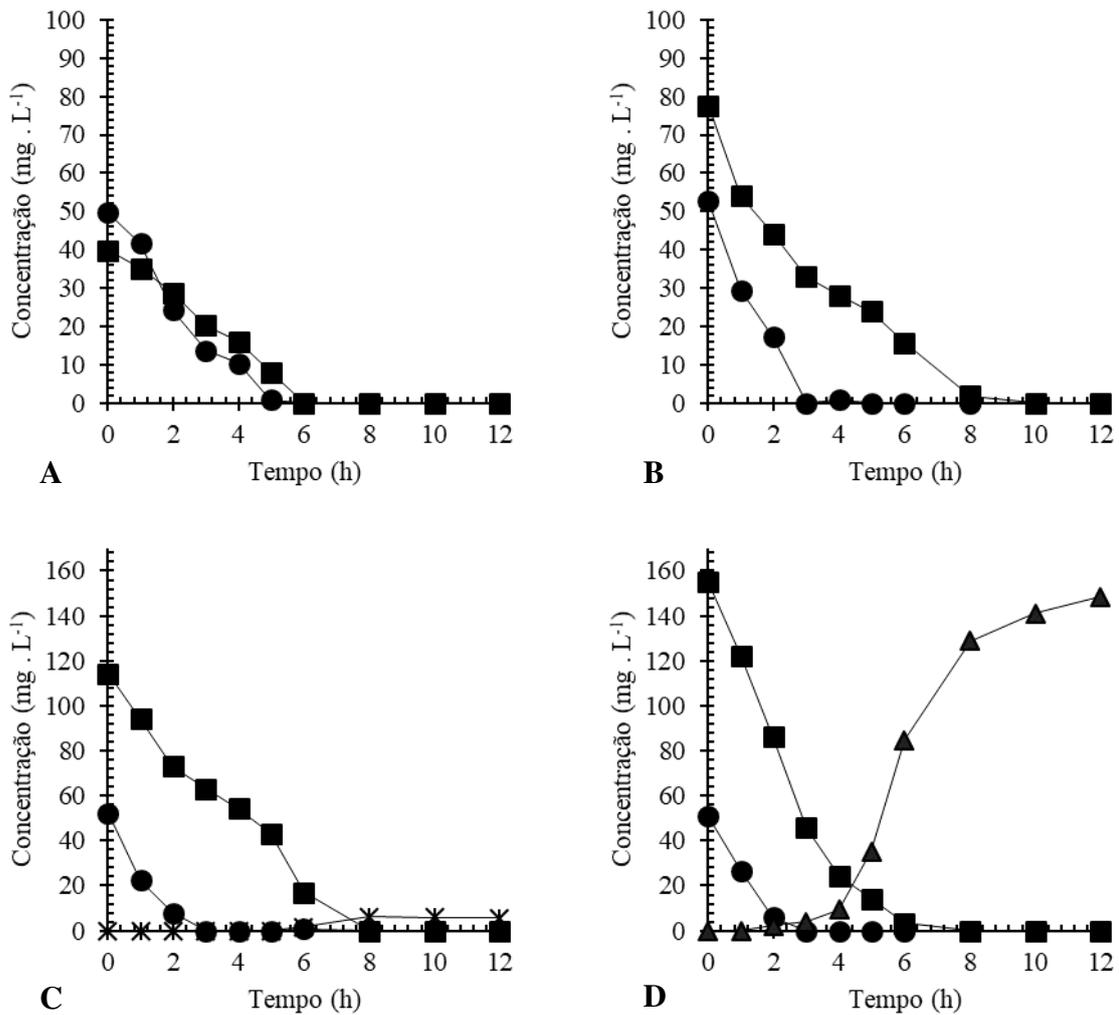
6.3.1 Efeito da relação molar NO_3^-/S^{2-} na remoção de sulfeto por desnitrificação autotrófica

Para a relação molar de nitrato e sulfeto de 0,4 (equivalente à estequiométrica para remoção de sulfeto e produção de enxofre elementar), todo o sulfeto e nitrato foram consumidos após 5 e 6 horas, respectivamente (Figura 6.2A). Além disso, não foram detectados traços de nitrito e sulfato ao longo do ciclo de reação, indicando que, muito provavelmente, ocorreu a oxidação parcial do enxofre e a desnitrificação completa do nitrato.

O aumento da relação molar NO_3^-/S^{2-} para 0,8 (2 vezes a estequiométrica) resultou num acréscimo considerável da velocidade de remoção do sulfeto, sendo totalmente consumido em, aproximadamente, 3 horas de reação (Figura 6.2B). Esse aumento da concentração de nitrato elevou a constante cinética k_1 de remoção do sulfeto em 50%, quando comparada com a relação estequiométrica (Tabela 6.2). Percebe-se, pela Figura 6.2B, que, no momento em que o sulfeto é totalmente consumido, ainda restam pouco mais de 30 mg·L⁻¹ de nitrato no meio, sendo posteriormente consumido, muito provavelmente, por bactérias desnitrificantes heterotróficas. Esses resultados sugerem, portanto, que, nas condições avaliadas, a rota heterotrófica não parece ser a preferencial, visto que, só após o consumo do nitrato (~50 mg·L⁻¹) requerido para a oxidação do sulfeto, as bactérias desnitrificantes

heterotróficas atuam no consumo do residual de nitrato ($\sim 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). É fato que, nesses ensaios, não são adicionados fonte de carbono. Assim, para a rota heterotrófica são utilizados, possivelmente, as próprias reservas dos microrganismos, contribuindo, dessa forma, para o menor protagonismo dessa rota.

Figura 6.2 – Concentrações de sulfeto (\bullet), sulfato (\blacktriangle), nitrato (\blacksquare) e nitrito (\times) ao longo do tempo para diferentes relações $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$.



A. Relação molar $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-} = 0,4$. B. Relação molar $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-} = 0,8$. C. Relação molar $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-} = 1,2$. D. Relação molar $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-} = 1,6$.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Tabela 6.2 – Resultados cinéticos dos testes em bateladas.

	Relação molar $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$	k_1 (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)	R^2
S^{2-}	0,4	0,4	1,6	0,97
	0,8	0,6	1,2	1,00
	1,2	0,9	0,7	1,00
	1,6	1,1	0,6	1,00
NO_3^-	0,4	0,2	2,9	0,97
	0,8	0,2	2,8	0,98
	1,2	0,2	3,6	0,99
	1,6	0,6	1,1	1,00

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Quando a relação molar de nitrato e sulfeto foi elevada de 0,8 para 1,2 (3 vezes a estequiométrica), a taxa de remoção de sulfeto, representada pela constante cinética k_1 , aumentou em 50% (Tabela 6.2). Nessa última condição, o tempo de meia vida do sulfeto foi inferior a 1 h, e foi observada a formação de pequenas concentrações de nitrito no meio, provavelmente, pela desnitrificação incompleta do nitrato remanescente (Figura 6.2C). Além disso, percebe-se que, no momento em que o sulfeto é totalmente consumido, ainda restam cerca de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato, indicando uma demanda constante de nitrato ($\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), sugerindo que o consumo inicial de nitrato é, preferencialmente, pela rota autotrófica e que a concentração inicial do nitrato acelera a oxidação do sulfeto.

Por fim, verificou-se, na Figura 6.2D, que o aumento da adição de nitrato para uma relação molar $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$ de 1,6, elevou ainda mais a velocidade de remoção do sulfeto. Nessa condição, foi obtida a maior constante cinética para remoção de sulfeto e o menor tempo de meia vida, dentre todas as condições avaliadas (Tabela 6.2). Além disso, foi observada a formação de sulfato no meio, corroborando a relação estequiométrica da Equação 6.2. Portanto, foi confirmado pelos ensaios que, na presença de elevada concentração de nitrato (relação molar $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$ de 1,6), o sulfeto presente no meio é utilizado com fonte de energia pelas bactérias desnitrificantes autotróficas, produzindo sulfato ao invés de enxofre elementar. Dessa forma, fica evidente a importância do controle da relação nitrato e sulfeto, uma vez que a demanda mínima deve ser atendida (relação $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$ de 0,4) e, para relação molar de 1,6, ocorre o inconveniente da formação do sulfato, já que, em condições anaeróbias, na presença de matéria orgânica no meio, as bactérias redutoras de sulfato podem reduzir o sulfato a sulfeto.

Cardoso *et al.* (2006) confirmaram, em seus testes em batelada, que, com o

excesso de nitrato (relação $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$ de 1,6) e pequenas concentrações de acetato (matéria orgânica) da ordem de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ocorreu a oxidação completa de sulfeto para sulfato, enquanto, em relações menores, o sulfeto foi parcialmente oxidado a enxofre, corroborando os resultados apresentados no presente trabalho.

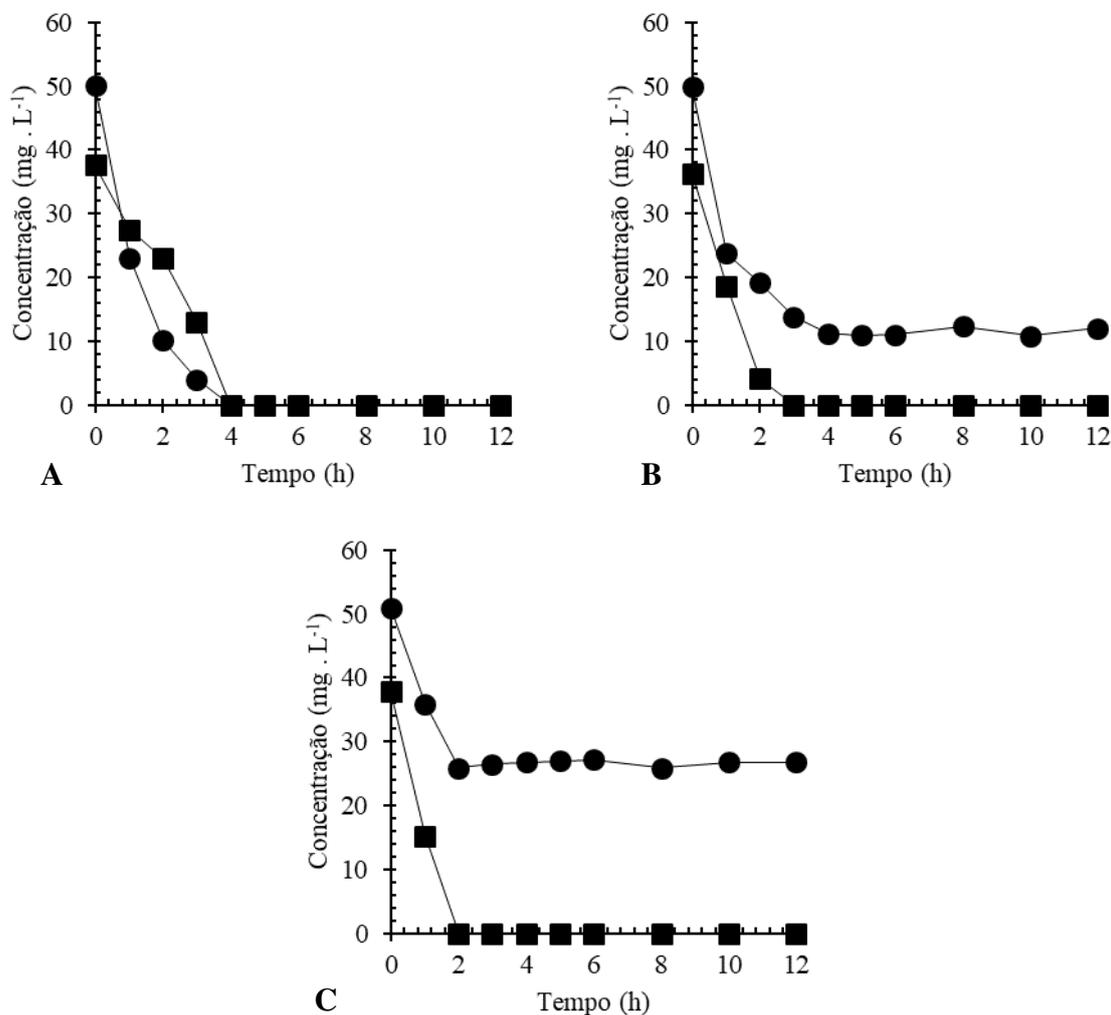
6.3.2 Efeito da presença de matéria orgânica (MO) na remoção de sulfeto por desnitrificação autotrófica via nitrato

Na Figura 6.3, estão apresentados os resultados dos testes em batelada utilizando a relação molar entre nitrato e sulfeto de 0,4, que equivale à demanda estequiométrica de nitrato para remoção do sulfeto, com a adição de matéria orgânica. Vale ressaltar que as concentrações de DQO avaliadas foram equivalentes a 1, 10 e 20 vezes a demanda estequiométrica para a desnitrificação heterotrófica do nitrato adicionado, apresentadas nas Figuras 6.3A, 6.3B e 6.3C, respectivamente. Os resultados cinéticos estão apresentados na Tabela 6.3.

Observa-se, na Figura 6.3A, que, na presença de matéria orgânica (equivalente à demanda estequiométrica para a desnitrificação heterotrófica), todo o sulfeto e nitrato foram consumidos após 4 horas de reação. Assim, esses resultados sugerem que, mesmo na presença de matéria orgânica, a desnitrificação autotrófica pode ocorrer. De outro modo, pode-se inferir, pelos resultados obtidos, que, para baixas concentrações de MO (aproximadamente à demanda estequiométrica para a desnitrificação heterotrófica), a rota autotrófica parece ser a preferencial. Além disso, não foram observados traços de nitrito e sulfato ao longo do ciclo de reação, indicando que, muito provavelmente, ocorreu a oxidação parcial do enxofre e a desnitrificação completa do nitrato.

Entretanto, com aumento da concentração de DQO em 10 vezes (Figura 6.3B), observa-se que rapidamente o nitrato é consumido através da rota heterotrófica, afetando a oxidação do sulfeto. Isso mostra que o aumento de matéria orgânica favoreceu as bactérias desnitrificantes heterotróficas em relação às autotróficas. Com a DQO ainda maior (Figura 6.3C), observou-se que o consumo do nitrato ocorreu mais rapidamente e o residual de sulfeto foi cerca de 2 vezes maior que na condição anterior ($\sim 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Portanto, esses resultados mostram que a presença de MO em excesso pode impactar negativamente na remoção de sulfeto via desnitrificação autotrófica, devido a competição entre as rotas desnitrificantes (autotrófica e heterotrófica). Já em baixas concentrações de MO, aparentemente, a rota autotrófica é favorecida.

Figura 6.3 - Concentrações de sulfeto (●), sulfato (▲) e nitrato (■) ao longo do tempo para diferentes relações DQO/NO₃⁻ com a adição de matéria orgânica.



A. Relação mássica DQO/NO₃⁻ = 0,7. B. Relação mássica DQO/NO₃⁻ = 6,5. C. Relação mássica DQO/NO₃⁻ = 13,0.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Tabela 6.3 – Resultados cinéticos dos testes em bateladas na presença de MO.

Relação molar DQO/NO ₃ ⁻	k ₁ (h ⁻¹)	t _{1/2} (h)	R ²
S ²⁻	0,7	0,8	0,99
	6,5	0,4	0,93
	13,0	0,3	1,00
NO ₃ ⁻	0,7	0,3	0,95
	6,5	1,1	0,95
	13,0	0,9	1,00

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Chen *et al.* (2018) utilizaram um EGSB e obtiveram completa remoção de sulfeto com uma relação de $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$ de 1,0. Nesse mesmo estudo, os autores realizaram testes em batelada com diferentes relações de S/N/C, além da adição de oxigênio. Eles concluíram que as águas residuárias com elevadas relações S/N podem afetar negativamente o desempenho da desnitrificação autotrófica, assim como foi constatado no presente experimento. O OD (oxigênio dissolvido) serviu efetivamente como receptor de elétrons suplementar para a oxidação de sulfetos, deixando mais nitrato para os desnitrificantes heterotróficos para utilizar o acetato (fonte de carbono).

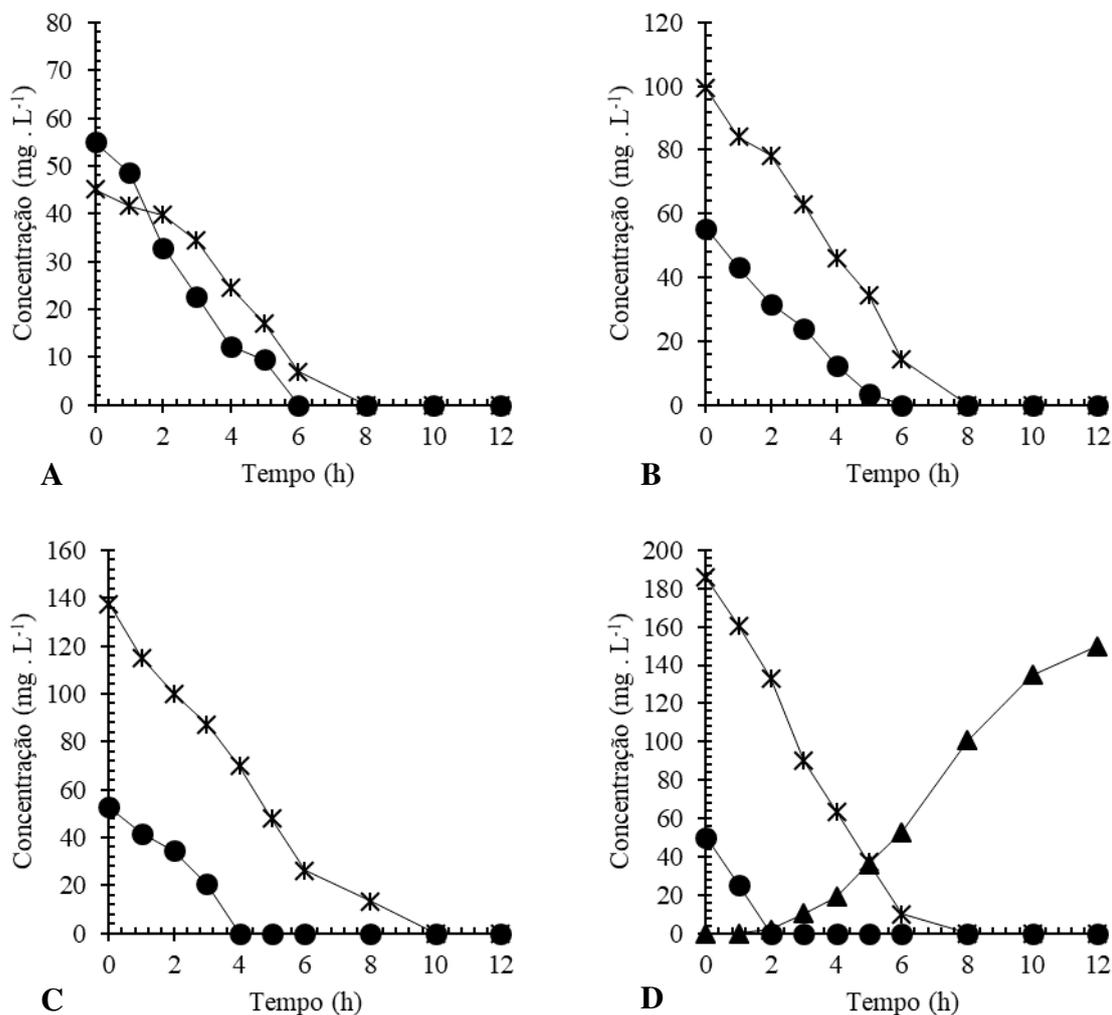
6.3.3 Efeito da relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$ na remoção de sulfeto por desnitrificação autotrófica

Na Figura 6.4, estão apresentados os resultados dos testes em batelada para as diferentes relações molares de nitrito e sulfeto avaliadas. Os resultados cinéticos estão apresentados na Tabela 6.4.

Para a relação molar de nitrito e sulfeto de 0,7 (equivalente à estequiométrica para oxidação parcial do sulfeto), todo o sulfeto e nitrito foram consumidos após 6 e 8 horas, respectivamente (Figura 6.4A). Além disso, não foram detectados traços de sulfato ao longo do ciclo de reação, indicando, portanto, que, como esperado, ocorreu a oxidação parcial do sulfeto. Quando comparado aos resultados obtidos nas mesmas condições com nitrato, percebe-se que o nitrito apresentou um desempenho na remoção do sulfeto levemente inferior, visto que a constante cinética e o tempo de meia vida foram menor e maior, respectivamente, do que os apresentados com nitrato como acceptor de elétrons.

O aumento da relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$ para 1,3 (2 vezes a estequiométrica), inesperadamente, resultou num pequeno decréscimo da velocidade de remoção do sulfeto, sendo totalmente consumido após 6 horas de reação. Percebe-se, pela Figura 6.4B, que no momento em que o sulfeto é totalmente consumido, ainda restam $\sim 18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrito no meio, sendo posteriormente consumido, muito provavelmente, por bactérias desnitrificantes heterotróficas.

Figura 6.4 – Concentrações de sulfeto (●), sulfato (▲), e nitrito (×) ao longo do tempo para diferentes relações $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$.



A. Relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-} = 0,7$. B. Relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-} = 1,3$. C. Relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-} = 2,0$. D. Relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-} = 2,7$.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Tabela 6.4 – Resultados cinéticos dos testes em bateladas.

	Relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$	k_1 (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	R^2
S^{2-}	0,7	0,38	1,82	0,97
	1,3	0,36	1,95	0,96
	2,0	0,30	2,30	0,95
	2,7	0,68	1,03	1,00
NO_2^-	0,7	0,19	3,70	0,88
	1,3	0,21	3,33	0,96
	2,0	0,29	2,37	0,94
	2,7	0,44	1,56	0,96

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Quando a relação molar entre nitrito e sulfeto foi elevada de 1,3 para 2,0 (3 vezes a estequiométrica), a taxa de remoção de sulfeto, representada pela constante cinética k_1 , praticamente, não foi alterada (Figura 6.4C). Após a oxidação de todo o sulfeto ainda restavam $\sim 70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrito no meio. Entretanto, como a demanda de nitrito pelo sulfeto é de cerca de $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, infere-se que, mesmo sem a adição externa de fonte de carbono, ocorreu simultaneamente a desnitrificação autotrófica e heterotrófica. Diante dos resultados, parece factível afirmar que a remoção do sulfeto utilizando o nitrato como aceptor de elétrons parece ser mais efetiva que utilizando o nitrito.

Por fim, verificou-se que o aumento da adição de nitrito para uma relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$ de 2,7 (Figura 6.4D) elevou significativamente a velocidade de remoção do sulfeto, sendo totalmente removido em 2 h de reação. Entretanto, foi observada a formação de sulfato no meio, corroborando a relação estequiométrica da Equação 6.4. Portanto, foi confirmado pelos ensaios que, na presença de elevada concentração de nitrito (relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$ de 2,7), o sulfeto presente no meio é utilizado como fonte de energia pelas bactérias desnitrificantes autotróficas, produzindo sulfato ao invés de enxofre elementar. Dessa forma, fica evidente a importância do controle da relação entre nitrito e sulfeto, uma vez que a demanda mínima deve ser atendida (relação $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$ de 0,7) e, para relação molar de 2,7, ocorre o inconveniente da formação do sulfato, comprometendo a remoção do sulfeto.

Munz *et al.* (2015) encontraram resultados que corroboram a hipótese da desnitrificação autotrófica. Os autores avaliaram o processo de desnitrificação autotrófica via nitrato e nitrito para remoção do sulfeto utilizando dois reatores em bateladas sequenciais (volume de 3,2 L e TDH de 24 h) e obtiveram remoções de 99% sob relações de $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$ de 1,05 a 1,36 e $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$ de 1,05 a 2,0, relações semelhantes às utilizadas neste experimento.

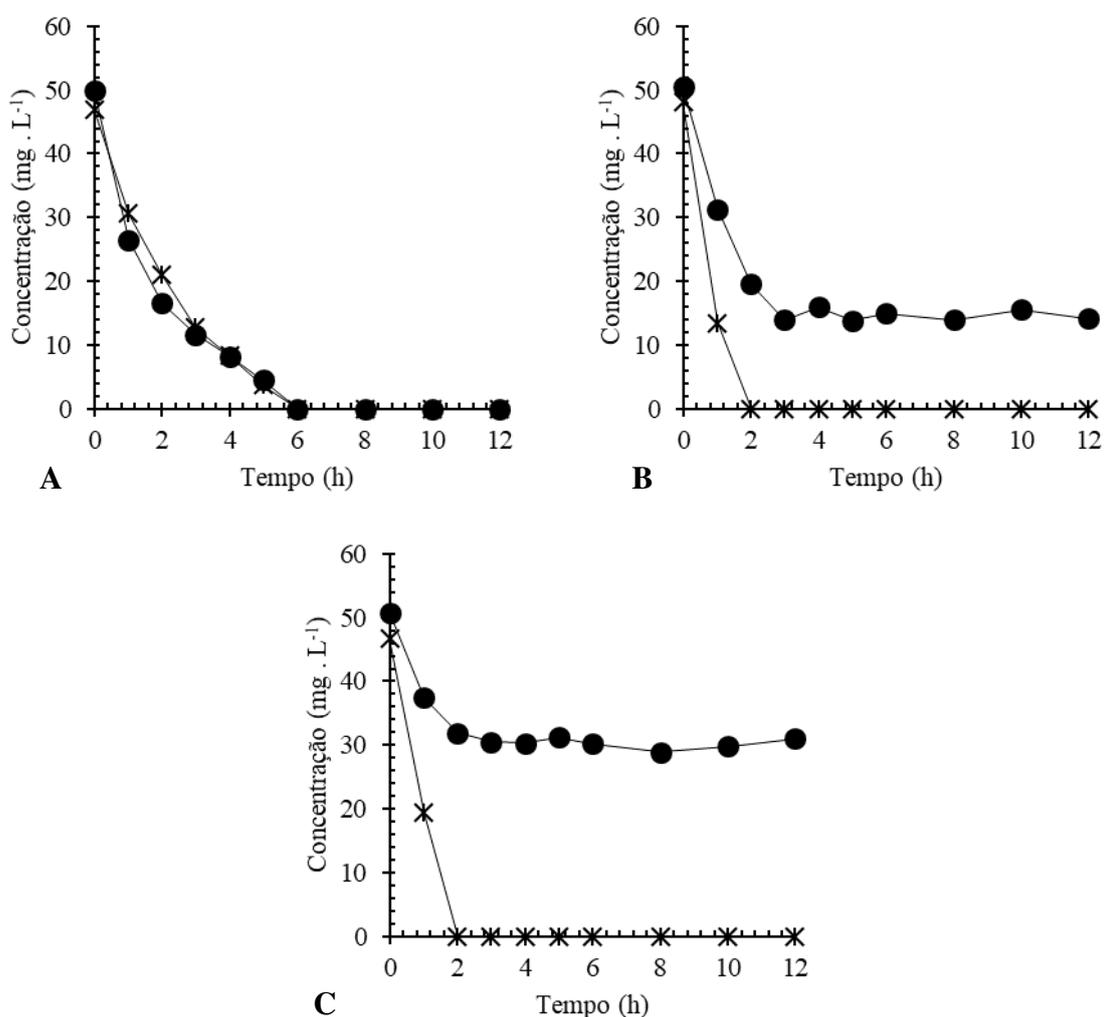
6.3.4 Efeito da concentração de matéria orgânica (MO) na relação molar $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$

Na Figura 6.5, estão apresentados os resultados dos testes em batelada utilizando a relação molar entre nitrito e sulfeto de 0,7, que equivale à demanda estequiométrica de nitrito para remoção o sulfeto, na presença de matéria orgânica. Vale ressaltar que as concentrações de DQO avaliadas foram equivalentes a 1, 10 e 20 vezes a demanda estequiométrica para a desnitrificação heterotrófica do nitrito adicionado, apresentadas nas Figuras 6.5A, 6.5B e 6.5C, respectivamente. Os resultados cinéticos estão apresentados na Tabela 6.5.

Observa-se, na Figura 6.5A, que, na presença de matéria orgânica (equivalente à demanda estequiométrica para a desnitrificação heterotrófica), todo o sulfeto e nitrito foram

consumidos após 6 horas de reação. Assim, esses resultados sugerem que, mesmo na presença de matéria orgânica, a desnitrificação autotrófica pode ocorrer. De forma semelhante ao encontrado para o nitrato, para baixas concentrações de MO (aproximadamente à demanda estequiométrica para a desnitrificação heterotrófica), a rota autotrófica de desnitrificação do nitrito parece ser a preferencial. Além disso, como a concentração de nitrito era baixa, não foram observados traços de sulfato ao longo do ciclo de reação, indicando que, muito provavelmente, ocorreu a oxidação parcial do enxofre.

Figura 6.5 – Concentrações de sulfeto (●) e nitrito (✱) ao longo do tempo para diferentes relações DQO/NO₂⁻.



A. Relação mássica DQO/NO₂⁻ = 0,5. B. Relação mássica DQO/NO₂⁻ = 5,2. C. Relação mássica DQO/NO₂⁻ = 10,4.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Tabela 6.5 – Resultados cinéticos dos testes em bateladas na presença de MO.

	DQO/NO ₂ ⁻	k ₁ (h ⁻¹)	t _{1/2} (h)	R ²
S ²⁻	0,5	0,46	1,52	0,99
	5,2	0,43	1,60	0,99
	10,4	0,23	3,00	0,97
NO ₂ ⁻	0,5	0,49	1,42	0,98
	5,2	1,28	0,54	1,00
	10,4	0,88	0,79	1,00

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Entretanto, com o aumento da concentração de DQO em 10 vezes (Figura 6.5B), observa-se que rapidamente o nitrito é consumido do meio, comprometendo a oxidação do sulfeto. Isso mostra que a maior disponibilidade de matéria orgânica estimula a atividade das bactérias desnitrificantes heterotróficas e, portanto, reduz a participação das desnitrificantes autotróficas. Nessa condição, apenas 70% do sulfeto foi removido.

Com a DQO ainda maior (Figura 6.5C), a atividade das bactérias desnitrificantes heterotróficas permaneceu muito alta e o nitrito foi rapidamente consumido. A remoção do sulfeto ao final do ciclo caiu para 40% e o residual foi cerca de 2 vezes maior que na condição anterior. Portanto, esses resultados evidenciam que a presença de MO em excesso pode impactar negativamente na remoção de sulfeto via desnitrificação autotrófica do nitrito, em especial, devido à competição entre as rotas desnitrificantes (autotrófica e heterotrófica). Contudo, para baixas concentrações de MO, aparentemente, a rota autotrófica é mais favorável.

6.4 Conclusões

A adição de nitrato/nitrito teve impacto positivo e significativo na remoção de sulfeto dissolvido, por meio da desnitrificação autotrófica. O aumento da concentração de nitrato/nitrito interferiu diretamente no processo de desnitrificação autotrófica, de modo que a relação molar NO₃⁻/S²⁻ = 1,2 e a relação molar NO₂⁻/S²⁻ = 2,0 foram as mais eficientes na remoção de sulfeto. Ademais, constatou-se que o excesso de nitrato/nitrito adicionado, relação molar de 1,6 e 2,7, respectivamente, leva à formação de sulfato ao invés de enxofre elementar, e, portanto, deve ser evitada. Finalmente, a presença de MO, em excesso, pode impactar negativamente na remoção de sulfeto via desnitrificação autotrófica.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante o tratamento anaeróbio de águas residuárias contendo sulfato, bactérias redutoras de sulfato (BRS) podem utilizar esse ânion como aceptor de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos para obter energia (respiração anaeróbia). Conseqüentemente, o sulfato é convertido a sulfeto, o qual é encontrado na forma de H_2S (dissolvido tanto no líquido quanto no biogás) ou de HS^- (dissolvido apenas no líquido) nos sistemas anaeróbios de tratamento. Ambas as espécies químicas são tóxicas, corrosivas e podem inibir a metanogênese. Além disso, o H_2S possui um odor desagradável, sendo percebido pelo olfato humano a baixíssimas concentrações (5 ppb), e, em maiores concentrações (> 50 ppm), pode causar danos à saúde humana, incluindo asfixia química. Portanto, a geração de sulfeto é um problema a ser resolvido em sistemas anaeróbios de tratamento desse tipo de água residuária, como, por exemplo, o esgoto doméstico.

No presente trabalho, a adição de nitrato ou nitrito e a microaeração em diferentes pontos do sistema (linha de alimentação e *headspace*) foram avaliadas, individual e conjuntamente, como potenciais estratégias para a remoção das frações gasosa e dissolvida de sulfeto produzido em reator anaeróbio tratando água residuária sintética contendo baixas concentrações de sulfato ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

A adição de nitrato ou nitrito foi altamente eficiente para a remoção de sulfeto dissolvido, podendo eliminá-lo completamente do sistema, dependendo da concentração usada. Esse processo foi devido à atividade de bactérias desnitrificantes autotróficas, as quais oxidaram parcialmente o sulfeto a enxofre elementar enquanto reduziam nitrato ou nitrito a nitrogênio gasoso. Entretanto, essa estratégia não se mostrou tão efetiva para a remoção de H_2S do biogás. Como a reação de desnitrificação autotrófica ocorre meio líquido, uma vez que o sulfeto gasoso tenha se despreendido dele, não há como ser oxidado pelas bactérias desnitrificantes autotróficas, pois sua ressolubilização é improvável pelo fluxo contínuo de produção de biogás. Então, a recirculação de biogás foi testada para ressolubilizar o H_2S , mas não foram observadas melhoras significativas que justificassem o uso de uma estratégia com elevado custo operacional.

A microaeração, por outro lado, apresentou-se como uma excelente estratégia para a remoção de H_2S do biogás, principalmente quando aplicada diretamente no *headspace* do reator, o que possibilitou a completa eliminação desse composto, dependendo da vazão de ar utilizada. Logo, a microaeração viabilizou a oxidação parcial de H_2S a enxofre elementar por bactérias microaerófilas presentes na interface líquido-gás do reator, as quais utilizam o

oxigênio como aceptor de elétrons nesse processo. Em contraste, o sulfeto dissolvido foi removido significativamente (porém não totalmente) apenas quando o oxigênio foi disponibilizado no meio líquido, seja pela recirculação de biogás, quando o sistema era microaerado no *headspace*, ou pela aplicação direta de microaeração na linha de alimentação. Entretanto, isso comprometeu a completa remoção de sulfeto gasoso, já que, provavelmente, não havia oxigênio suficiente para a oxidação de ambas as frações. É válido mencionar que o aumento da vazão de microaeração na linha de alimentação, na tentativa de disponibilizar mais oxigênio para a remoção completa de sulfeto dissolvido e gasoso, tendeu a prejudicar a própria remoção de sulfato devido, provavelmente, à oxidação completa de parte do sulfeto gerado a sulfato. Logo, tanto a recirculação de biogás quanto a microaeração na linha de alimentação não se mostraram estratégias viáveis para completa remoção de sulfeto do reator.

Assim, em virtude dos excelentes resultados da desnitrificação autotrófica e da microaeração no *headspace* para a remoção de sulfeto dissolvido e gasoso, respectivamente, a associação desses dois processos foi avaliada. De fato, essa estratégia conjunta ($50 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1} + 0,2 \text{ mL ar} \cdot \text{min}^{-1}$) foi capaz de eliminar completamente o sulfeto dissolvido e gasoso produzido no reator anaeróbio sem comprometer a digestão anaeróbia, particularmente a produção de metano, o qual manteve teor acima de 80% no biogás. Portanto, a associação dessas duas tecnologias mostrou-se bastante promissora para a remoção de sulfeto dissolvido e gasoso de sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto doméstico (água residuária que contém baixas concentrações sulfato), principalmente aqueles seguidos de sistemas aeróbios nitrificantes, cujo efluente nitrificado pode ser recirculado para os sistemas anaeróbios e utilizado como fonte de nitrato ou nitrito no processo de desnitrificação autotrófica.

REFERÊNCIAS

- ABNT. NBR 9896: **Glossário de Poluição das Águas**. Rio de Janeiro, [s.n.], 1993. 94p.
- ABTZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.2, n. 1, p. 42-71, 2009.
- ALCANTARA S. VELASCO A, MUNOZ A, CID J, REVAH S, RAZO-FLORES E. Hydrogen sulfide oxidation by a microbial consortium in a recirculation reactor system: sulfur formation under oxygen limitation and removal of phenols. **Environ Sci Technol**, v. 38, p. 918–23, 2004.
- AGRAWAL, L. K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of Dilute Wastewater in a UASB Reactor at a Moderate Temperature: Performance Aspects. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 83, n.2, p.179-184, 1997.
- APPELS, L., BAEYENS, J., DEGREVE, J. & DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Process in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 755-781. 2008.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22th. ed. Washington: American Public Health Association. 2012.
- AN, S.; TANG, K.; NEMATLI, M. Simultaneous biodesulphurization and denitrification using an oil reservoir microbial culture: Effects of sulphide loading rate and sulphide to nitrate loading ratio. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 1531–1541, 2010.
- AUGUET, O. *et al.*, Implications of Downstream Nitrate Dosage in anaerobic sewers to control sulfide and methane emissions. **Water Research**, [s. l.], v. 68, p. 522–532, 2015.
- BANDOSZ, T. J; BANGREEV, A.; ADIB, F.; TURK, A. Unmodified versus caustic impregnated carbons for control of hydrogen sulfide emissions from sewage plants. **Environmental Technology**. v. 34, p. 1069 -1074, 2000.
- BANDOSZ T. J. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. **J Colloid Interface Sci** v. 246 n. 1. p. 1–20. 2002.
- BUISMAN, C. J.; WIT, B.; LETTINGA, G. Biotechnological sulphide removal in three polyurethane carrier reactors: stirred reactor, biorotor reactor and upflow reactor. **Water Research**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 245–251, 1990.
- CAPUA, F. D. *et al.* Electron Donors for Autotrophic Denitrification. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 362, p. 922–937, 2019.
- CARDOSO, R. B. *et al.*, Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions. **Biotechnology and Bioengineering**, [s. l.], v. 95, n. 6, p. 1148–1157, 2006.
- CARVALHO, G. R. Toxicity of species of sulphur in anaerobic reactor treating domestic wastewater. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**. v. 6, p. 29-41. 2013.

CASTRO, I. M. P. **Avaliação Da Microaeração Em Reator Uasb Piloto Para Remoção Do Sulfeto De Hidrogênio Produzido No Tratamento De Esgoto Doméstico.** Dissertação De Mestrado. Universidade Federal De Minas Gerais, [s. l.], p. 96, 2017.

CHEN, C. *et al.*, Simultaneous biological removal of sulfur, nitrogen and carbon using EGSB reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 78, n. 6, p. 1057–1063, 2008. a.

CHEN, C. *et al.*, Biological breakdown of denitrifying sulfide removal process in high-rate expanded granular bed reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 81, n. 4, p. 765–770, 2008. c.

CHEN, C. *et al.*, High-rate denitrifying sulfide removal process in expanded granular sludge bed reactor. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 100, n. 7, p. 2316–2319, 2009. a.

CHEN, C. *et al.*, Functional consortium for denitrifying sulfide removal process. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 86, n. 1, p. 353–358, 2010.

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

CHEN, C. *et al.*, Enhanced performance of denitrifying sulfide removal process at high carbon to nitrogen ratios under micro-aerobic condition. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 232, p. 417–422, 2017.

CHEN, C. *et al.*, Mitigating adverse impacts of varying sulfide/nitrate ratios on denitrifying sulfide removal process performance. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 267, n. June, p. 782–788, 2018.

CHEN, L.; HUANG, J.; YANG, C. L. Absorption of H₂S in NaOCl Caustic Aqueous Solution. **Environmental Progress**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 175–181, 2001.

CHEN, Y., *et al.*, Effects of cattail biomass on sulfate removal and carbon sources competition in subsurface-flow constructed wetlands treating secondary effluent. **Water research** v. 59. p. 1-10. 2014.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Reatores Anaeróbios.** 2^a ed. ampl. e atual. p. 379. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016.

CHOI, D. Y. *et al.*, Adsorption dynamics of hydrogen sulfide in impregnated activated carbon bed. **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, [s. l.], v. 1. p. 47-53. 2008.

CHOO, H. S. *et al.*, Hydrogen sulfide adsorption by alkaline impregnated coconut shell activated carbon. **Journal of Engineering Science and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 741–753, 2013.

COUVERT A, SANCHEZ C, LAPLANCHE A, RENNER C. Scrub- bing intensification for sulphur and ammonia compounds removal. **Chemosphere** v. 70. n. 8. p. 1510–1517. 2008.

DAS, J. *et al.*, Performance of a compost and biochar packed biofilter for gas-phase hydrogen sulfide removal. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 273, p. 581–591, 2019.

DÍAZ, I. *et al.*, Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 20, p. 7724–7730, 2010. a.

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

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**, [s. l.], v. 64, n. 1, p. 233–238, 2011. b.

DÍAZ, I.; FDZ-POLANCO, M. Robustness of the microaerobic removal of hydrogen sulfide from biogas. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 65, n. 8, p. 1368–1374, 2012.

DOLEJS, P. *et al.*, Effect of S/N ratio on sulfide removal by autotrophic denitrification. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 99, n. 5, p. 2383–2392, 2015.

FDZ.-POLANCO, M. *et al.*, Hydrogen sulphide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aerobic processes: Pilot plant experience. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 60, n. 12, p. 3045–3050, 2009.

FIRMINO, P. I. M. *et al.*, Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 20, p. 7773–7779, 2010.

FIRMINO, P. I. M. *et al.*, Engineering and microbiological aspects of BTEX removal in bioreactors under sulfate-reducing conditions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 260, p. 503–512, 2015.

GADEKAR S, NEMATI M, HILL G. A. Batch and continuous biooxidation of sulphide by *Thiomicrospira* sp. CVO: reaction kinetics and stoichiometry. **Water Research** v. 40. n. 12. p. 2436–2446. 2006.

GADRE R. V. Removal of hydrogen sulfide from biogas by chemoautotrophic fixed-film bioreactor. **Biotechnol Bio- eng** v. 34. n. 3. p. 410–414. 1989.

GUTIERREZ, O., *et al.*, Evaluation of oxygen injection as a means of controlling sulfide production in a sewer system. **Water Research**. v. 42. n. 17. p. 4549–4561. 2008.

GUTIERREZ, O., *et al.*, Effects of long-term pH elevation on the sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms. **Water Research**. v. 43. n. 9. p. 2549–2557. 2009.

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

HORIKAWA M. S, *et al.*, Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Braz J Chem Eng** v. 21. p. 415–422. 2004.

HORTA, O. A. **Sulfide And Methane Production In Anaerobic Sewer Pipes : From Microbial Community Characterization To Effective Mitigation Strategies**. 2016. Tese. Universitat de Girona.

HUANG, C. *et al.*, Microbial community structure and function in response to the shift of sulfide/nitrate loading ratio during the denitrifying sulfide removal process. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 197, p. 227–234, 2015.

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**, [s. l.], v. 200, n. 3, p. 1019–1023, 2016.

HUANG, S. *et al.*, Performance of sulfur-based autotrophic denitrification and denitrifiers for wastewater treatment under acidic conditions. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 294, n. June, p. 122176, 2019.

JANSSEN, A. J. H. *et al.*, Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, [s. l.], v. 45. p. 333. 1995.

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

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

JENÍČEK, P. *et al.*, Simple biogas desulfurization by microaeration – Full scale experience. **Anaerobe**, [s. l.], v. 46, p. 41–45, 2017.

JOSEPH, ANTONY P. *et al.*, Surface neutralization and H₂S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H₂S concentration. **Water Research**, [s. l.], v. 46, n. 13, p. 4235–4245, 2012.

KAPDI S. S., *et al.*, Biogas scrub- bing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. **Renew Energy** v. 30. n. 8. p. 1195–1202. 2005.

KHANAL, S. K.; HUANG, J. C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. **Water Research** v. 37, n. 9, p. 2053-2062, 2003.

KIM, E. W.; BAE, J. H. Alkalinity requirements and the possibility of simultaneous heterotrophic denitrification during sulfur-utilizing autotrophic denitrification. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 42, n. 3–4, p. 233–238, 2000.

KLOK, J.B., *et al.*, A physiologically based kinetic model for bacterial sulfide oxidation. **Water Research** v. 47. n. 2. p. 483-492. 2013.

- 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, **Applied Microbiology and Biotechnology**, vol. 93, pp. 847-857. 2012.
- KOHL A. L, NIELSEN R. **Gas purification**. Amsterdam, Elsevier, [s.n.]. 1997.
- KRAYZELOVA, L., BARTACEK, J., KOLESAROVA, N., & JENICEK, P. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 297–302, 2014.
- KRAYZELOVA, L., LYNN, T. J., BANIHANI, Q., BARTACEK, J., JENICEK, P., & ERGAS, S. J. A Tire-Sulfur Hybrid Adsorption Denitrification (T-SHAD) process for decentralized wastewater treatment. **Water Research**, v. 61, p. 191–199, 2014.
- KRAYZELOVA, L., BARTACEK, J., DÍAZ, I., JEISON, D., VOLCKE, E. I. P., & JENICEK, P. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14 n. 4, p. 703–725, 2015a.
- LI, X. *et al.*, Effect of S/N Ratio on the Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas in Anoxic Bioreactors. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [s. l.], v. 180, n. 5, p. 930–944, 2016.
- LIMA, J. F. *et al.*, Controle E Remoção De Sulfetos Em Reatores Anaeróbios Tratando Esgoto Sanitário. **Revista DAE**, [s. l.], v. 64, n. 202, p. 65–75, 2016.
- LUPATINI, G., *et al.*, Monitoramento de odores de estação de tratamento de esgoto anaeróbio em Quatro Barras/PR. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, **Anais...** Belo Horizonte. 2007.
- MADIGAN. M. T., *et al.*, **Microbiologia de Brock**. 12ª ed. p. 1160. Porto Alegre: Editora Arned. 2010.
- MAHMOOD Q, ZHENG P, CAI J, WU D, HU B, LI J. Anoxic sulfide biooxidation using nitrite as electron acceptor. **J Hazard Mater** v. 147. n. 1–2. p. 249–256. 2007.
- MAMROSH, P.; BEITLER, C.; FISHER, K.; STEM, S. Consider improved scrubbing designs for acid gases. **Better application of process chemistry enables efficient sulfur abatement, Hydrocarbon Processing**, p. 69-74, 2008.
- MCKINSEY Z. S. Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. **In Faculty of the Graduate School, M.Sc.**, Cornell University. 2003.
- METCALF e EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Tradução: Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa. 5. ed. p. 1976. Porto Alegre: Editora AMGH, 2016.
- MIGDISOV AA, WILLIAMS-JONES AE, LAKSHTANOV LZ, ALEKHIN YV. Estimates of the second dissociation constant of H₂S from the surface sulfidation of crystalline sulfur. **Geochim Cosmochim Acta** v. 66. n. 10. p. 1713–1725. 2002.

MORALES, M. *et al.*, Biofiltration of hydrogen sulfide by *Sulfolobus metallicus* at high temperatures. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 66, n. 9, p. 1958–1961, 2012.

MUNZ G, GORI R, MORI G, LUBELLO C. Monitoring biological sulphide oxidation processes using combined respirometric and titrimetric techniques. **Chemosphere** v. 76. n. 5: p. 644–650. 2009.

MUNZ, G. *et al.*, Nitrite and nitrate as electron acceptors for biological sulphide oxidation. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 72, n. 4, p. 593–599, 2015.

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

OYARZÚN, P. *et al.*, Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus*. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 165–170, 2003.

PANTOJA FILHO, J. L.R. **Avaliação da utilização de diferentes materiais suportes na biofiltração de sulfeto de hidrogênio**. 2008. (Dissertação de Mestrado). Programas de Pós-graduação de área de concentração em Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Carlos, São Paulo.

PETERSSON A, WELLINGER A. Biogas upgrading technologies—developments and innovations. **BiogasUpgrading Technologies**. 2009.

POKORNA-KRAYZELOVA, L., BARTACEK, J., VEJMEJKOVA, D., ALVAREZ, A. A., SLUKOVA, P., PROCHAZKA, J., JENICEK, P. The use of a silicone-based biomembrane for microaerobic H₂S removal from biogas. **Separation and Purification Technology**, v. 189. p. 145–152. 2017.

POKORNA-KRAYZELOVA, L. *et al.*, Model-based optimization of microaeration for biogas desulfurization in UASB reactors. **Biochemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 125, p. 171–179, 2017.

POKORNA-KRAYZELOVA, L. *et al.*, Final products and kinetics of biochemical and chemical sulfide oxidation under microaerobic conditions. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 78, n. 9, p. 1916–1924, 2018.

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

RAMÍREZ, M. *et al.*, Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 100, n. 21, p. 4989–4995, 2009.

RAMOS, I.; DÍAZ, I.; FDZ-POLANCO, M. The role of the headspace in hydrogen sulfide removal during microaerobic digestion of sludge. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 66, n. 10, p. 2258–2264, 2012.

RAMOS, I.; FDZ-POLANCO, M. Microaerobic control of biogas sulphide content during sewage sludge digestion by using biogas production and hydrogen sulphide concentration. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 250, p. 303–311, 2014.

RAMOS, I.; PEÑA, M.; FDZ-POLANCO, M. Where does the removal of H₂S from biogas occur in microaerobic reactors? **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 166, p. 151–157, 2014.

REYES-AVILA, J.; RAZO-FLORES, E.; GOMEZ, J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. **Water Research**, [s. l.], v. 38, n. 14–15, p. 3313–3321, 2004.

RODRÍGUEZ, E. *et al.*, Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at anaerobic and micro-aerobic conditions. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 93, n. 5, p. 2181–2191, 2012.

SANTOS, A. B. dos. **Caracterização, Tratamento e Gerenciamento de Subprodutos de Correntes de Esgotos Segregadas e Não Segregadas em Empreendimentos Habitacionais** – p. 812. Fortaleza: Im- prece, 2019.

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

SOUSA, M. R. *et al.*, Technical, Economical, and Microbiological Aspects of the Microaerobic Process on H₂S Removal for Low Sulfate Concentration Wastewaters. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [s. l.], v. 180, n. 7, p. 1386–1400, 2016.

SOUSA, M. R. *et al.*, Evaluation of different air dosing strategies to enhance H₂S removal in microaerobic systems treating low-strength wastewaters. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–11, 2018.

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**. UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais, p. 147. 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 and Technology**, v. 65, n. 7, p. 1229–1237. 2012.

SCHNEIDER, E.L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná.

SPEECE, R.E. **Anaerobic Biotechnology for Industrial WasteWaters**. 394p. EU: Vanderbilt University: Nashville (Ten.) : Archae press, 1996.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology and odor/corrosion control for municipalities and industries**. EU: Vanderbilt University: Nashville (Ten.) : Archae press, 2008.

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**, [s. l.], v. 233, p. 209–215, 2017.

SUBTIL, E. L. **Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido em reator anaeróbio de manta de lodo (uasb) tratando esgoto sanitário em escala real**. 2007. Universidade Federal Do Espírito Santo, [s. l.], 2007.

SUBTIL, 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. **Ambi-Agua**, v. 7, n. 1, p. 130-139. 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.

SYED, M. *et al.*, Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. **Canadian Biosystems Engineering / Le Genie des biosystems au Canada**, [s. l.], v. 48, n. Roth 1993, 2006.

TACLA, R. **Aproveitamento de resíduos industriais para a biofiltração do sulfeto de hidrogênio**. 2004. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós- Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

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**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 73–94, 2009.

TANTIKHAJORNGOSOL, P. *et al.*, Physical absorption of CO₂ and H₂S from synthetic biogas at elevated pressures using hollow fiber membrane contactors: The effects of Henry's constants and gas diffusivities. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [s. l.], v. 128, p. 1136–1148, 2019.

VAIOPOULOU, E.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A. Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification. **Water Research**, [s. l.], v. 39, n. 17, p. 4101–4109, 2005.

VAN DER ZEE, F. P. *et al.*, Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 98, n. 3, p. 518–524, 2007.

VAN HAANDEL, A. C. & LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf. 1994.

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

VAN LANGENHOVE, H. & DE HEYDER, B. Odours in wastewater treatment: measurement, modelling and control. In: BIOTECHNOLOGICAL TREATMENT OF SEWAGE ODOURS (R. M. Stuetz & F.-B. Frechen, eds). **IWA Publishing**, London, p. 438. 2001.

WANG, A., LIU, C., REN, N., HAN, H., LEE, D. Simultaneous removal of sulfide, nitrate and acetate: kinetic modeling. **J. Hazard. Mater.** v. 178, p. 35–41. 2010.

WANG, *et al.*, Regeneration of elemental sulfur in a simultaneous sulfide and nitrate removal reactor under different dissolved oxygen conditions. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 182, n. x, p. 75–81, 2015.

WATSUNTORN, W. *et al.*, Comparison of sulphide and nitrate removal from synthetic wastewater by pure and mixed cultures of nitrate-reducing, sulphide-oxidizing bacteria. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 272, n. August 2018, p. 40–47, 2019.

WELLINGER A, LINDBERG A. Biogas upgrading and utilization, Task 24 energy from biological conversion of organic wastes. **IEA Bioenergy**, p. 1–20. 1999.

XU, X. *et al.*, Simultaneous removal of sulfide, nitrate and acetate under denitrifying sulfide removal condition: Modeling and experimental validation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 264, p. 16–24, 2014.

ZENG, Y. *et al.*, The study of simultaneous desulfurization and denitrification process based on the key parameters. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 70, n. April, p. 144–152, 2018.

ZHANG, L., *et al.*, Dynamic response of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms to ferric dosing. **J. Environ. Eng.** v. 138. n. 4. p. 510-517. 2012.

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

ZHANG, J. *et al.*, Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic digestion under dissimilatory Fe (III) - Reducing conditions. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 6, p. 2033–2040, 2013.

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

ZHANG, S. *et al.*, Simultaneous sulfide removal, nitrification, denitrification and electricity generation in three-chamber microbial fuel cells. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 195. p. 314–321, 2018. b.

ZHENG, M. *et al.*, Nitrite production from urine for sulfide control in sewers. **Water Research**, [s. l.], v. 122, p. 447–454, 2017.

ZHOU, W. *et al.*, Effect of limited aeration on the anaerobic treatment of evaporator condensate from a sulfite pulp mill. **Chemosphere**, [s. l.], v. 66, n. 5, p. 924–929, 2007.

ZHOU, X. *et al.*, Reduction of produced elementary sulfur in denitrifying sulfide removal process. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 90, n. 3, p. 1129–1136, 2011. a.

ZHOU, X. *et al.*, Rapid acclimation of methanogenic granular sludge into denitrifying sulfide removal granules. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 8, p. 5244–5247, 2011. b.

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