



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

CARLA JAMILE SOBREIRA DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA MICROAERAÇÃO NA EFICIÊNCIA, ESTABILIDADE
OPERACIONAL, QUALIDADE DO BIOGÁS E CONTROLE DE ODOR EM
SISTEMAS ANAERÓBIOS DE TRATAMENTO**

FORTALEZA

2013

CARLA JAMILE SOBREIRA DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA MICROAERAÇÃO NA EFICIÊNCIA, ESTABILIDADE
OPERACIONAL, QUALIDADE DO BIOGÁS E CONTROLE DE ODOR EM
SISTEMAS ANAERÓBIOS DE TRATAMENTO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos

Co-orientador: Dr. Alexandre Colzi Lopes

CARLA JAMILE SOBREIRA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA MICROAERAÇÃO NA EFICIÊNCIA, ESTABILIDADE OPERACIONAL, QUALIDADE DO BIOGÁS E CONTROLE DE ODOR EM SISTEMAS ANAERÓBIOS DE TRATAMENTO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

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

Dr. Alexandre Colzi Lopes (Co-orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota (Examinador interno)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva (Examinador externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

À Deus, autor da vida e à minha família, minha fortaleza.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pois sou grata a Ele por tudo que tenho, tudo que sou e o que vier a ter e ser. Graças te dou, Senhor.

À minha família querida, Oliveira (pai), Sônia (mãe), pelo exemplo de honestidade, simplicidade e por toda a educação proporcionada ao longo da minha vida; aos meus irmãos Joene e George que são importantes para mim, especialmente a Joene pela ajuda na revisão desse trabalho.

Ao Alexandre, meu amor, pelo carinho, compreensão nas horas ausentes, e pelas muitas caronas ao LABOSAN nos finais de semana me ajudando na pesquisa.

Ao professor André Bezerra dos Santos, pela orientação e por todos os conhecimentos compartilhados.

Ao Dr. Alexandre Lopes Colzi, pela co-orientação e pelo imenso apoio durante toda a elaboração desta pesquisa, desde a concepção dos reatores até os resultados finais.

Aos professores Francisco Suetônio Bastos Mota e Marcos Erick Rodrigues da Silva por aceitarem participar da banca examinadora.

À futura mamãe do LABOSAN, Dra. Mayara Carantino, que contribuiu com seus conhecimentos na revisão deste trabalho.

À parceira de pesquisa, Márcia Rodrigues, peça fundamental no decorrer de toda pesquisa, exemplo de força e superação.

Aos colegas e amigos do LABOSAN e do mestrado: Anna Patricya, Patrícia Carneiro, Raquel Studart, Jaiana Villarouca, Gilmar, Germana, Antônio (Bolinho), Vivian, Karina, Amanda, Cristina, Daniel e todos que tornaram os momentos mais divertidos e contribuição de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

Às graduandas Cláudia e Thais pelo voluntariado no projeto, realizando as análises da pesquisa.

À EMBRAPA, por ceder o inóculo utilizado na pesquisa.

Aos professores do DEHA que proporcionaram muito aprendizado ao longo do curso.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À CAGECE, FINEP (Processo nº 01.12.01.112.00) e CNPq (Processo nº484979/2012-4) pelo apoio financeiro.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”
(Martin Luther King)

RESUMO

Esta pesquisa avaliou o sistema microaeróbio como estratégia simples de remoção de sulfeto de hidrogênio da fração gasosa com vistas ao controle de odor e qualidade do biogás em estações de tratamento de esgotos (ETE). Adicionalmente, foi avaliado o impacto da microaeração na estabilidade operacional do sistema anaeróbio, além de um estudo comparativo entre a tecnologia microaeróbia e absorção química (NaOH) na remoção de H₂S presente no biogás. Os experimentos foram conduzidos em fluxo contínuo em dois reatores mesofílicos (28°C) construídos em acrílico e alimentados com água residuária sintética. O experimento foi dividido em quatro fases de operação, para ambos os reatores, de modo que as duas primeiras fases foram para a estabilização dos reatores. Na fase III foi introduzido sulfato de sódio, em uma relação DQO/SO₄²⁻ de aproximadamente 7. Por fim, na fase IV foram adicionados aos reatores os sistemas de remoção de H₂S, ou seja, o reator 1 (R1) foi operado em condições estritamente anaeróbias com lavagem cáustica do biogás, enquanto que o reator 2 (R2) foi modificado para operar em condições microaeróbias a partir da injeção de 0,2 mL.min⁻¹ de ar atmosférico em seu *headspace*. Foram realizadas análises físico-químicas no afluente e efluente dos reatores, como DQO, pH, alcalinidade, sulfato, sulfeto dissolvido e feita a caracterização do biogás em termos de N₂, O₂, CH₄, CO₂, H₂S, NH₃. Foi observado nas fases III e IV que ambos os reatores apresentaram boa estabilidade em termos de remoção de DQO (>80%) e remoção de sulfato (>90%). Durante o processo microaeróbio o oxigênio adicionado não modificou a remoção da matéria orgânica. Em relação à qualidade do biogás, observou-se que o conteúdo de metano no sistema provido de microaeração foi reduzido de 76% (Fase III) para 52% (Fase IV), devido à diluição com o nitrogênio presente no ar atmosférico. Entretanto, ao retirar a interferência do N₂ foram obtidas concentrações próximas ao da fase totalmente anaeróbia (Fase III), indicando, portanto, que as arqueias produtoras de metano não foram afetadas significativamente pelo oxigênio introduzido. Em relação à remoção de sulfeto, o processo microaeróbio foi efetivo na redução tanto na fase líquida como na gasosa, com remoção média de 42% e 94%, respectivamente. O processo de lavagem do biogás aplicado no R1 promoveu remoção de 100% do H₂S do biogás bem como 100% de CO₂ e NH₃. Dessa forma, tanto o processo microaeróbio como a lavagem foram eficientes na remoção do H₂S e podem ser empregados no controle de odor em ETE. O estudo econômico preliminar das duas tecnologias (microaeróbio e lavagem cáustica) mostra que apesar do investimento inicial necessário para a instalação do processo microaeróbio e os custos de eletricidade para aeração contínua dos reatores, os custos operacionais com a aquisição do

reagente químico no processo de lavagem superam os custos totais ao longo do tempo. Por fim, espera-se que o sistema microaeróbio seja mais vantajoso do que a lavagem química tanto sob o ponto de vista econômico em uma análise mais detalhada quanto na análise de ciclo de vida, mas que novos estudos devam ser conduzidos para comprovar tais hipóteses.

Palavras chave: Microaeróbio, odor, sulfeto, tratamento anaeróbio, lavagem cáustica.

ABSTRACT

This research work evaluated the feasibility of the micro-aerobic process to remove sulfide from biogas in order to control biogas quality and odors in wastewater treatment plants (WWTP). Moreover, the impact of micro-aeration over the anaerobic system stability was evaluated, and a comparison of the micro-aerobic biotechnology with a chemical absorption process (NaOH) for sulfide removal from biogas was performed. The experiments were performed in a continuous mode in two acrylic-constructed mesophilic (28° C) bioreactors fed with synthetic wastewater. The experiment consisted into four operation phases for both reactors, being the two first phases used for the stabilization of the systems. During the operation phase III, sodium sulfate was introduced into the reactors at a COD/SO₄²⁻ ratio of ~7. At the operation phase IV, the hydrogen sulfide removal systems were applied into the reactors, i.e. the reactor 1 (R1) was operated under strictly anaerobic conditions with a biogas caustic scrubbing, and the reactor 2 (R2) was operated at micro-aerobic conditions by using a 0,2 mL.min⁻¹ atmospheric air injection into the headspace of the system. Physical-chemical analyses, such as COD, pH, alkalinity, sulfate, dissolved sulfide was performed, and biogas was characterized in terms of N₂, O₂, CH₄, CO₂, H₂S, NH₃. During the operation phases III and IV, both reactors showed a good stability in terms of COD removal (>80%) and sulfate removal (>90%). During the micro-aerobic process, the introduced oxygen did not affect organic matter removal. Regarding biogas quality, content of methane in the micro-aerobic system decreased to a value of 76% (phase III) and 52% (phase IV), due to the dilution with the nitrogen present in air. Meanwhile, when nitrogen interference was removed, similar concentrations to the anaerobic phase (phase III) were obtained, suggesting that methanogenic archaea was not significantly affected by the introduced oxygen. Regarding to sulfide removal, the micro-aerobic process was effective, both removing sulfide from the liquid and the gaseous phases, showing an average removal of 42% e 94%, respectively. The biogas cleaning process applied to R1 showed a 100% sulfide removal from biogas and 100% removal of CO₂ and NH₃. In this way, both, the micro-aerobic and the scrubbing processes were efficient for sulfide removal and can be used for odor control in WWTP. The preliminary economical study considering two technologies (micro-aerobic and the scrubbing) showed that even taking into account the initial investment for the aeration and the electricity costs for the continuous aeration, the operational costs with the chemical acquisition for the scrubbing process are much higher. Likely, the micro-aerobic process will be more advantageous than the scrubbing process after a detailed economic analysis or a life cycle

assessment, however, it is necessary to perform more research in order to confirm these hypotheses.

Keywords: micro-aerobic, odor, sulfide, anaerobic treatment, caustic scrubbing.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	21
2.1 Geral	21
2.2 Específicos	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Digestão anaeróbia	22
3.2 Competição entre BRS e Arquéias produtoras de metano (APM)	24
3.3 Geração de gases odoríferos em (ETE) e o efeito na saúde humana	26
3.4 Geração de sulfeto e seus problemas associados.....	28
<i>3.4.1 Problemas associados com o sulfeto nos digestores anaeróbios.....</i>	<i>31</i>
3.5 Técnicas de remoção de H₂S.....	34
<i>3.5.1 Absorção.....</i>	<i>34</i>
<i>3.5.2 Precipitação e Oxidação Química.....</i>	<i>37</i>
<i>3.5.3 Adsorção em Carvão Ativado</i>	<i>38</i>
<i>3.5.4 Remoção biológica.....</i>	<i>39</i>
<i>3.5.4.1 Biofiltros</i>	<i>40</i>
<i>3.5.4.2 Biopercoladores (biotrickling filter)</i>	<i>41</i>
<i>3.5.4.3 Biolavadores (bioscrubbers)</i>	<i>42</i>
<i>3.5.5 Sistema microaeróbio</i>	<i>43</i>
4 METODOLOGIA.....	50
4.1 Instalação experimental	50
<i>4.1.1 Configuração dos reatores</i>	<i>51</i>
<i>4.1.2 Sistema de microaeração</i>	<i>51</i>
<i>4.1.3 Sistema de lavagem cáustica</i>	<i>52</i>
<i>4.1.4 Água residuária sintética.....</i>	<i>53</i>
4.2 Inóculo	55
<i>4.2.1 Teste de atividade metanogênica específica (AME).....</i>	<i>55</i>
4.3 Operação e monitoramento dos reatores.....	58

4.4 Monitoramento do biogás	60
4.5 Análises estatísticas	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1 Atividade metanogênica específica	64
5.2 Demanda química de oxigênio (DQO)	65
5.3 Sulfato e Sulfeto dissolvidos totais	69
5.4 Biogás.....	75
5.4.1 Reator R1	75
5.4.2 Reator R2	78
5.5 Balanços de Enxofre e Oxigênio	84
5.6 Avaliação econômica preliminar do processo de microaeração em relação à lavagem química do biogás	89
6 CONCLUSÃO.....	93
7 RECOMENDAÇÕES.....	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AM	Arquéias metanogênicas
AME	Atividade Metanogênica Específica
APM	Arquéias Produtoras de Metano
ARS	Água residuária sintética
BOE	Bactérias oxidadoras de enxofre
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
Ca⁺²	Íon cálcio
CHP	Combinação de Calor e Energia
CH₄	Metano
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Carga orgânica volumétrica
CO₂	Dióxido de carbono, gás carbônico
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> (Reator de mistura completa)
DEHA	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
DQO	Demanda química de oxigênio
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EDTA	Etilenodiaminotetracético
ETE	Estação de Tratamento de esgoto
Fe⁺²	Íon férrico
Fe⁺³	Íon ferroso
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografia gasosa)
H₂	Gás hidrogênio
HS⁻	Íon bissulfeto
H₂S	Gás sulfídrico, sulfeto de hidrogênio
KI	Iodeto de potássio
KNO₃	Nitrato de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
LABOSAN	Laboratório de Saneamento

Mg⁺²	Íon magnésio
Mg(NO₃)₂	Nitrato de magnésio
N₂	Gás nitrogênio
NaOCl	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma brasileira
NH₃	Amônia
O₂	Gás oxigênio
p	Significância de teste estatístico
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	parte por milhão
ppb	parte por bilhão
PVC	Cloreto de polivinila
OMS	Organização Mundial de Saúde
ORP	Potencial redox
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
SVT	Sólidos Voláteis Totais
SO_x	Óxidos de Enxofre
TCD	Detector de condutividade térmica
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i> (reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente)
UFC	Universidade Federal do Ceará
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA
WEF	<i>Water Environment Federation</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas metabólicas e microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.	24
Figura 2 - Distribuição percentual das espécies de sulfeto em meio aquoso, em função do pH, para a temperatura de 25°C.	30
Figura 3 - Configurações dos biorreatores aplicados na remoção de H ₂ S da fase gasosa.	40
Figura 4 - Configuração do sistema experimental utilizado durante a pesquisa.	50
Figura 5 - Sistema de microaeração no headspace utilizado no reator R2.	52
Figura 6 - Sistema de lavagem cáustica utilizada no reator R1.	53
Figura 7 - Armazenamento do afluente sob refrigeração, o qual alimentava ambos os reatores.	54
Figura 8 - Incubadora utilizada na realização do teste de Atividade Metanogênica Específica (AME).	56
Figura 9 - Etapas da realização do teste de AME.	57
Figura 10 - Manômetro utilizado no teste de AME.	57
Figura 11 - Dispositivo de deslocamento de líquido gerado pela produção de biogás.	61
Figura 12 - Quadro elétrico para registro dos pulsos gerados pelo deslocamento de líquido durante a produção de biogás.	61
Figura 13 - Cromatógrafo GC17A-TCD utilizado para a determinação da composição do biogás (Ar; CH ₄ ; CO ₂).	62
Figura 14 - Procedimento de diluição do biogás em bulbo de vidro para quantificação de NH ₃ e H ₂ S.	63
Figura 15 - DQO afluente e efluente e eficiência de remoção ao longo do tempo para o reator R1.	67
Figura 16 - DQO afluente e efluente e eficiência de remoção ao longo do tempo para o reator R2.	67
Figura 17 - Sulfato afluente e efluente e eficiência de remoção ao longo do tempo para o reator R1.	70
Figura 18 - Sulfato afluente e efluente e eficiência de remoção ao longo do tempo para o reator R2.	71
Figura 19 - Percentual de DQO utilizada pelas BRS e APM.	73
Figura 20 - Box plot do sulfeto dissolvido para as fases III e IV no R2.	75
Figura 21 - Variações das vazões molares dos gases (CH ₄ , CO ₂) ao longo do tempo para as fases I a IV do reator R1.	77
Figura 22 - Variação da vazão molar do H ₂ S ao longo do tempo para as fases III e IV do reator R1.	78
Figura 23 - Variações dos gases CH ₄ e CO ₂ ao longo do tempo para todas as fases de operação do reator R2.	80
Figura 24 - Variação dos gases H ₂ S e O ₂ ao longo do tempo para as fases III e IV do reator R2.	82
Figura 25 - Variação da vazão molar do gás NH ₃ ao longo do tempo para as fases III e IV do reator R2.	84
Figura 26 - Valores médios em mg.d ⁻¹ de enxofre da entrada e saída nos reatores R1 e R2 durante as fases III e IV.	85
Figura 27 - Balanço de oxigênio para o reator R2 durante a fase IV (microaeróbia).	88
Figura 28 - Períodos de expansão e amortização para os cenários estudados.	92

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens do processo anaeróbio de tratamento de águas residuárias.....	22
Quadro 2 - Fatores que influenciam o resultado da competição entre BRS e APM em reatores anaeróbios.....	26
Quadro 3 - Compostos odorantes associados com as ETE.....	27
Quadro 4 - Concentração de Sulfeto/H ₂ S que provoca a inibição de 50% os microrganismos metanogênicos.....	33
Quadro 5 - Agentes quelantes utilizados no processo de absorção química de H ₂ S.....	37
Quadro 6 - Materiais suporte utilizados nos biofiltros para remoção de H ₂ S.....	41
Quadro 7 - Condições cromatográficas do GC/TCD utilizadas na análise do biogás no teste de AME.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dimensões dos reatores.	51
Tabela 2- Concentrações de macronutrientes no meio basal.....	53
Tabela 3- Concentrações de micronutrientes na solução concentrada, sendo adicionado 1mL/L de meio basal.	54
Tabela 4 - Características operacionais das diversas fases do reator R1.....	59
Tabela 5 - Características operacionais das diversas fases do reator R2.....	59
Tabela 6- Frequência e método das análises realizadas no experimento.	60
Tabela 7 – Desempenho operacional dos reatores R1 e R2 em termos de eficiência de remoção de DQO.	66
Tabela 8 – Desempenho operacional dos reatores R1 e R2 em termos de remoção de sulfato e quantidade de sulfeto dissolvido.	69
Tabela 9 - Valores médios das concentrações e vazões molares dos gases Ar, CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S e NH ₃ nas fases I a IV do reator R1.	76
Tabela 10 - Valores médios das concentrações e vazões molares dos gases O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S e NH ₃ nas fases I a IV do reator R2.	79
Tabela 11 - Características de digestão anaeróbia e cenários de remoção de H ₂ S.....	90
Tabela 12 - Custos fixos e operacionais para os cenários estudados.	91

1 INTRODUÇÃO

A crescente geração de resíduos como consequência do aumento do consumo levou ao desenvolvimento e implementação de processos de minimização de resíduos para alcançar a sustentabilidade e a conservação do meio ambiente. Neste sentido, o tratamento anaeróbio de esgoto tem um papel decisivo pela sua eficiência na remoção de matéria orgânica, pelos baixos custos de implantação e manutenção bem como a geração de biogás que pode ser utilizado como fonte de energia. O maior potencial das biotecnologias de tratamento anaeróbio é que a energia (biogás) recuperada é considerada uma “energia verde” (GROMMEN; VERSTRAETE, 2002).

O número crescente de estações de tratamento de esgotos (ETE) é resultado da maior preocupação com a qualidade das águas do nosso planeta e também com o bem-estar da população, oferecendo melhores condições sanitárias e uma melhora na qualidade do meio ambiente. Entretanto, a relação entre esses sistemas de tratamento e a população nem sempre é harmônica, devido aos incômodos que essas unidades podem provocar em áreas residenciais, tais como: ruídos, tráfego pesado, poluição visual, aumento na população de vetores e a geração de odores desagradáveis, sendo este último a maior causa de reclamações e ações contra companhias de saneamento.

Segundo Kaye e Jiang (2000), as reclamações a respeito dos odores emanados em ETE representam mais de 50% das denúncias ambientais encaminhadas pela população aos órgãos de controle ambiental, o que demonstra o aumento da intolerância por parte da comunidade, podendo ser atribuído a algumas razões, tais como: crescimento do número de habitações em regiões vizinhas a ETE existentes; centralização de unidades de tratamento de esgotos e lodo e crescimento da conscientização ambiental por parte da população (QUADROS *et al.*, 2008).

O cheiro desagradável oriundo das ETE é proveniente de compostos químicos orgânicos e inorgânicos que surgem principalmente a partir da degradação biológica de componentes presentes nos esgotos e são associados particularmente com a atividade anaeróbia (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001; KARAGEORGOS *et al.*, 2008).

Entre todos os tipos de compostos odoríferos provenientes das ETE, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) é o principal gás relacionado ao mau odor (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001; ZHANG *et al.*, 2008). 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. Na digestão

anaeróbia, o sulfeto de hidrogênio é gerado pela redução de compostos de enxofre que são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação da matéria orgânica (CIRNE *et al.*, 2008; NOYOLA; MORGAN-SAGASTUME; LÓPEZ-HERNANDEZ, 2006; SUBTIL, 2007). O H₂S é facilmente detectado pela maioria dos indivíduos em concentrações extremamente baixas, cerca de 5 ppb, e em curtos intervalos de tempo pelo sistema olfativo humano (SILVA, 2007).

Além do desconforto que os odores podem causar às áreas circunvizinhas, deve-se lembrar de que esses podem afetar a saúde das pessoas, principalmente daquelas que se expõem aos gases mais frequentemente, como é o caso dos operadores das ETE. O gás sulfídrico é altamente tóxico e irritante para o organismo, atuando sobre o sistema nervoso, olhos e vias respiratórias (ATSDR, 2006; SILVA, 2007).

Aliado aos problemas de saúde pública, os sulfetos gerados em reatores anaeróbios podem provocar efeito inibitório em microrganismos (arqueias metanogênicas, bactérias redutoras de sulfato, etc.), acarretando uma diminuição da concentração de CH₄ no biogás produzido, o que leva a uma perda do seu potencial energético, prejudicando, dessa forma, a sua utilização como uma fonte de energia renovável. Outro grave problema do sulfeto está relacionado com o seu potencial de corrosão que danifica as instalações metálicas e de concreto, diminuindo o tempo de vida útil das instalações das estações de tratamento (CIRNE *et al.*, 2008; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; DÍAZ *et al.*, 2011a; DÍAZ *et al.*, 2011b; FDZ-POLANCO *et al.*, 2009; VAN DER ZEE *et al.*, 2007).

Portanto, reduzir os impactos causados pelos sulfetos no tratamento de efluentes é uma parte essencial do manejo dos dejetos e deve ser contemplada. Uma série de técnicas pode ser utilizada na eliminação de H₂S, as quais podem variar de simples a complexas, de baixa a elevada manutenção, e de menor a maior custo. As principais tecnologias utilizadas são baseadas em princípios físico-químicos (BAGREEV; ADIB; BANDOSZ, 2001; CHEN; HUANG; YANG, 2001; CHOI *et al.*, 2008; HORIKAWA *et al.* 2004; TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010) ou biológicos (DUAN; KOE; YAN, 2005; OMRI *et al.*, 2011; PANTOJA FILHO, 2008; RAMIREZ *et al.*, 2009).

Os métodos físico-químicos tais como: precipitação, lavagem cáustica e adsorção por carvão ativado são tecnologias rápidas e eficazes, mas são de custo elevado, pois necessitam da adição de produtos químicos em grandes quantidades acarretando um ônus maior para o tratamento, 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 (ESTRADA *et al.*, 2012, MUDLIAR *et al.*, 2010).

O processo microaeróbio consiste na injeção de pequenas quantidades de ar no interior do reator anaeróbio, para o fornecimento de oxigênio em concentrações diminutas que favorecem a oxidação parcial do sulfeto presente no reator. Acredita-se que ocorre tanto uma oxidação biológica quanto química do sulfeto, sendo a primeira considerada de maior significado (VAN DER ZEE *et al.*, 2007).

Estudos têm demonstrando que a microaeração em águas residuais contendo sulfato apresenta-se como uma tecnologia promissora na oxidação do sulfeto gerado (BOTHEJU; BAKKE, 2011; DÍAZ *et al.*, 2010; DÍAZ *et al.*, 2011a; DÍAZ *et al.*, 2011b; DUANGMANEE, 2009; FDZ-POLANCO *et al.*, 2009; KHANAL, 2002; KOBAYASHI *et al.*, 2012; RAMOS; PÉREZ; FDZ-POLANCO, 2013; RODRIGUEZ *et al.*, 2012; VAN DER ZEE *et al.*, 2007; ; ZHOU *et al.*, 2007; ZITOMER; SHROUT, 2000). Essa tecnologia traz muitos benefícios, principalmente relacionados com a excelente eficiência do tratamento, ausência de uma unidade posterior e redução do consumo de energia (TANG; BASKARAN; NEMATI, 2009).

Entretanto, o emprego da tecnologia microaeróbia em processos de tratamento de esgoto sanitário ainda é bastante incipiente. Adicionalmente, necessita-se ainda avaliar diferentes estratégias de oxigenação (na altura útil do reator ou no *headspace*) para encontrar o melhor ponto para a remoção de sulfeto de hidrogênio, tanto da fase gasosa quanto na fase líquida.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar o sistema microaeróbio como estratégia simples de remoção de sulfeto de hidrogênio da fração gasosa com vistas ao controle de odor e qualidade do biogás em estações de tratamento de esgotos sanitários (ETE).

2.2 Específicos

Avaliar o impacto da microaeração na estabilidade operacional do sistema anaeróbio.

Avaliar o efeito do oxigênio introduzido na eficiência de remoção de DQO

Avaliar o efeito do oxigênio introduzido na eficiência de remoção de sulfato

Avaliar o efeito do oxigênio introduzido na produção de metano

Realizar um estudo comparativo entre a tecnologia microaeróbia e absorção química (NaOH) na remoção de H₂S presente no biogás.

Fazer uma análise econômica preliminar da tecnologia microaeróbia em relação à absorção química.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Digestão anaeróbia

Como resultado da ampliação do conhecimento na área de tratamento de efluentes, a tecnologia de tratamento anaeróbia de águas residuárias ganha cada vez mais popularidade, não só em nível mundial, mas principalmente no Brasil, pois esta se adequa à realidade da maioria das cidades brasileiras, sendo uma tecnologia que apresenta baixos custos de investimentos, adapta-se muito bem em climas quentes e possui uma eficiência de remoção de matéria orgânica razoável (CHERNICHARO, 2007).

As principais vantagens intrínsecas ao tratamento anaeróbio, abordadas por diversos pesquisadores, estão apresentadas no Quadro 1, onde se destaca principalmente a baixa produção de lodo se comparado aos processos aeróbios; a baixa demanda energética e a conversão de parte da matéria orgânica biodegradável em biogás, que oferece elevado potencial de aproveitamento energético, sendo utilizado como uma fonte de energia renovável, diminuindo, portanto, as emissões de gases de efeito estufa que afetam o equilíbrio climático do planeta (SYED *et al.*, 2008; PÖCHL; WARDA; OWENDE, 2010).

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens do processo anaeróbio de tratamento de águas residuárias.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> • Baixa produção de sólidos (lodo), sendo cerca de 5 a 8 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios; • Baixo consumo de energia; • Baixa demanda de área; • Baixos custos de implantação, operação e manutenção; • Produção de metano (aproveitamento energético); • Aplicabilidade em qualquer nível de escala; • Baixo consumo de nutrientes; • Tolerância a elevadas cargas orgânicas. • Etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • Microrganismos anaeróbios são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos; • Na ausência de lodo de sementeira, o processo de partida do sistema pode requerer muito tempo; • Necessidade de pós-tratamento; • Possibilidade de geração e emissão de odores desagradáveis; • Etc.

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007) e Kleerebezem e Macarie (2003).

Contudo, podem ser observadas também algumas desvantagens (QUADRO 1), em que a emissão de gases odoríferos como o sulfeto de hidrogênio (H_2S) merece destaque (NOYOLA; MORGAN-SAGASTUME; LÓPEZ-HERNANDEZ, 2006).

Para aplicação do processo da tecnologia anaeróbia, várias configurações de reatores têm sido desenvolvidas. Destacam-se os reatores anaeróbios de alta taxa cujo modelo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*) tem sido amplamente utilizado no tratamento de diferentes águas residuárias (ELMITWALLI; OTTERPOHL, 2007; MOMENTI, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2010; SEGHEZZO *et al.*, 1998; SUBTIL, 2007; VEERERH; KUMAR; MEHROTRA, 2005).

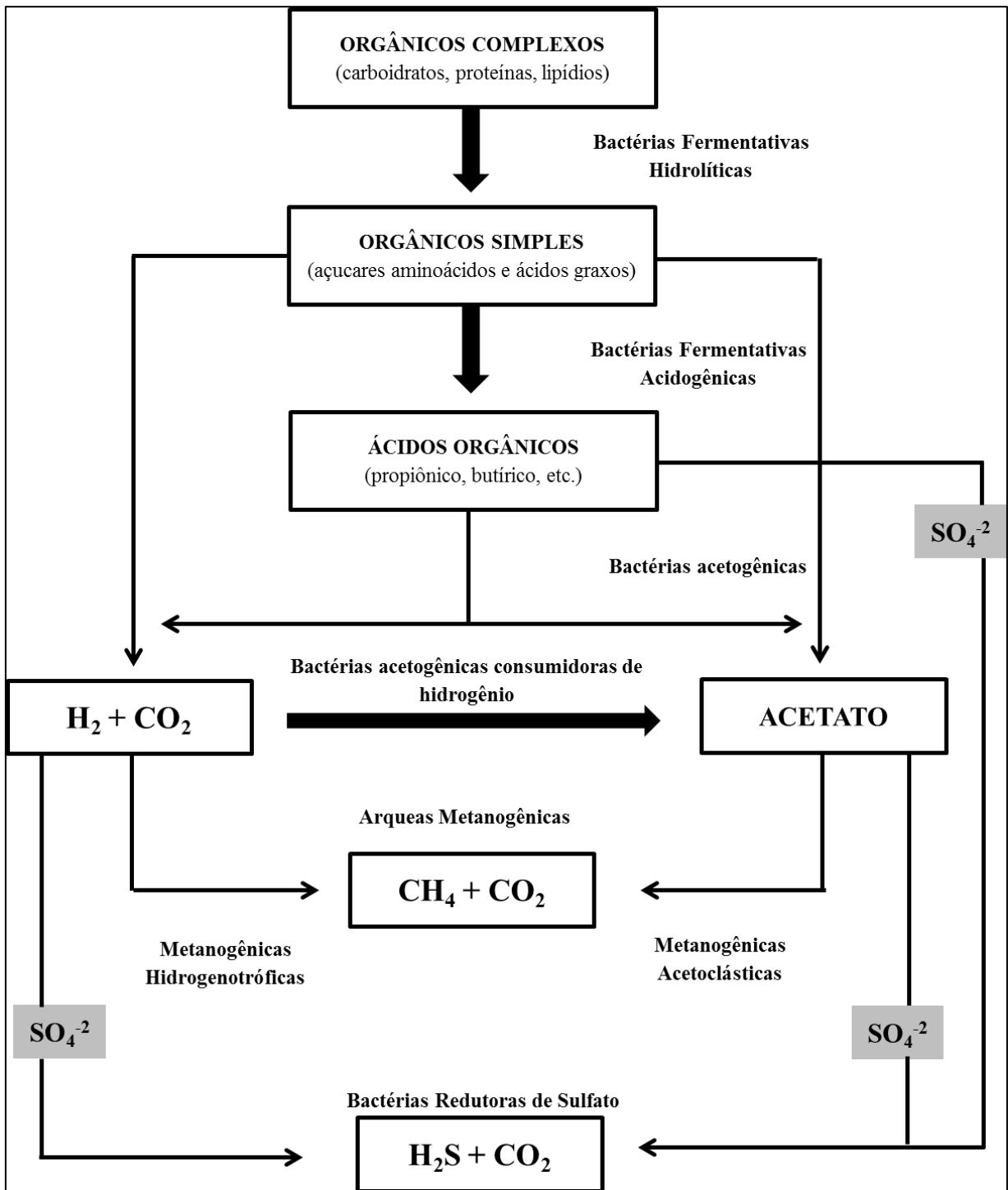
A digestão anaeróbia consiste em um processo de tratamento biológico complexo desempenhado por um consórcio microbiano diversificado que, na ausência de oxigênio molecular, promove a transformação de macromoléculas orgânicas complexas em produtos mais simples como o metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (BOTHEJU; BAKKE, 2011; CAMPOS, 1999).

O processo ocorre por meio de uma sequência de ações realizadas por um grande e variado grupo de microrganismos, no qual cada grupo realiza uma etapa específica, mas são dependentes uns dos outros. O processo de digestão anaeróbia pode ser subdividido em quatro etapas principais (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), podendo ainda ocorrer uma quinta etapa (sulfetogênese) que depende das características do esgoto a ser tratado (WEILAND, 2010). A Figura 1 esquematiza, de forma resumida, como essas etapas se processam e quais os grupos microbianos responsáveis por cada uma delas.

Efluentes que contêm sulfatos ou outros compostos à base de enxofre quando tratados anaerobiamente passam pela etapa de sulfetogênese. Nessa etapa, esses compostos são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação da matéria orgânica e então reduzido a sulfetos. As bactérias responsáveis por esta etapa são anaeróbias estritas e são denominadas de bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou sulforredutoras. As bactérias sulforredutoras em presença de elevadas concentrações de sulfato promovem alterações nas rotas metabólicas, competindo com as bactérias fermentativas acetogênicas e arqueias metanogênicas pelo substrato disponível. A etapa da sulfetogênese leva à produção do sulfeto de hidrogênio resultando em problemas de corrosividade, emanação de odores desagradáveis e toxicidade ao meio (CIRNE *et al.*, 2008).

A redução do sulfato e a produção do sulfeto de hidrogênio serão mais bem exploradas nos itens seguintes, uma vez que a presente pesquisa tem como foco a remoção do sulfeto de hidrogênio.

Figura 1 - Rotas metabólicas e microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado Chernicharo (2007).

3.2 Competição entre BRS e Arquéias produtoras de metano (APM)

Como mencionado, a presença de sulfato na composição da água residuária aumenta a complexidade das vias de biodegradabilidade do processo de digestão anaeróbia,

uma vez que o aparecimento das BRS resulta na competição destas com os outros grupos de microrganismos pelos substratos disponíveis. Segundo Callado e Foresti (1997), essa competição ocorre nos diferentes níveis do processo, a saber:

- a) Competição entre BRS e bactérias fermentativas por compostos monoméricos como açúcar, aminoácidos, etc.;
- b) Competição entre BRS e bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio por produtos intermediários da fermentação como propionato, butirato, etanol, etc.;
- c) Competição entre BRS e bactérias homoacetogênicas pelo H_2 ;
- d) Competição entre BRS e arqueias metanogênicas (AM) pelos substratos diretos da metanogênese, H_2 e acetato.

Do ponto de vista termodinâmico e cinético, as BRS são mais eficientes que as arqueias metanogênicas na utilização dos vários substratos, portanto, teoricamente, a redução de sulfato seria o processo dominante para esgotos ricos em sulfatos (LOPES, 2011). De acordo com Vallero (2003), quando em excesso de sulfato, o propionato e butirato são degradados mais rapidamente pelas BRS do que pelo consórcio sintrófico.

A importância dessa competição determina o grau de produção de CH_4 e sulfeto, produtos finais do processo anaeróbico de conversão da matéria orgânica (CIRNE *et al.*, 2008; LENS *et al.*, 1998; VALLERO, 2003). O principal parâmetro que controla as interações desses grupos microbianos é a relação DQO/SO_4^{-2} (O'REILLY; COLLERAN, 2006). Em efluentes que apresentam essa relação acima de 0,67, os processos sulfetogênicos e metanogênicos podem ocorrer de forma simultânea, porém, em efluentes com valores abaixo, a sulfetogênese é normalmente a principal via metabólica do processo (SILVA, 2005). Quando altas concentrações de sulfato são encontradas, a produção de sulfeto pode atingir níveis tóxicos causando a inibição do processo (KHANAL; HUANG, 2003).

Diversos autores sugerem que outros fatores podem também influenciar na competição entre a BRS e APM. No Quadro 2 são apresentados outros fatores possíveis.

Quadro 2 - Fatores que influenciam o resultado da competição entre BRS e APM em reatores anaeróbios.

MEDIDA	REFERÊNCIA
A. COMPOSIÇÃO DO INÓCULO	
Tipo de lodo	McCartney e Oleszkiewicz (1991)
Composição microbiana	Harada <i>et al.</i> (1994); Omil <i>et al.</i> (1998)
Propriedade de aderência das bactérias	Isa <i>et al.</i> (1986)
Tempo de operação	Harada <i>et al.</i> (1994); Omil <i>et al.</i> (1998)
Inoculação com novas espécies bacterianas	Omil <i>et al.</i> (1997); O'Flaherty <i>et al.</i> (1999)
B. COMPOSIÇÃO DO AFLUENTE	
Tipo de DQO	Polprasert e Haas (1995)
Concentração de acetato	Yoda <i>et al.</i> (1987)
Concentração de sulfato	Overmeire <i>et al.</i> (1994)
Concentração de sulfeto	Omil <i>et al.</i> (1996); Weijma <i>et al.</i> (2001)
Concentração de Ca ⁺² e Mg ⁺²	de Smul <i>et al.</i> (1999)
C. CONDIÇÕES OPERACIONAIS	
Reatores de dois estágios	Visser <i>et al.</i> (1996); de Smul <i>et al.</i> (1999)
Reatores de múltiplos estágios	Visser <i>et al.</i> (1992); Lens <i>et al.</i> (1998)

Fonte: Vallero (2003)

3.3 Geração de gases odoríferos em (ETE) e o efeito na saúde humana

Qualquer instalação que receba esgoto bruto para realização de seu tratamento apresenta potencialidade de exalação de maus odores ou de gases que podem ter efeitos prejudiciais aos operadores e à circunvizinhança, sendo, dessa forma, a proliferação de odores ofensivos um dos principais impactos negativos do tratamento de esgotos (KARAGEORGOS *et al.*, 2008).

Os odores das ETE surgem principalmente a partir da degradação biológica de componentes presentes nos esgotos e são associados particularmente com a atividade anaeróbia (CHERNICHARO *et al.*, 2010; GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001;). Desta forma, a poluição ambiental na forma de odores é um problema de grande importância que, caso não seja resolvido, poderá prejudicar significativamente a aplicação mais ampla desta tecnologia.

Conforme a NBR 9896/1993, o odor é definido como a sensação que resulta da estimulação dos órgãos olfativos, ou seja, é a experiência de perceber um cheiro. A

propriedade da substância que afeta ou estimula o sentido do olfato é chamada de propriedade odorante ou propriedade osmogênica.

Segundo Kaye e Jiang (2000), as reclamações a respeito dos odores emitidos por ETE representam mais de 50% das denúncias ambientais encaminhadas pela população aos órgãos de controle ambiental, o que demonstra o aumento da intolerância por parte da comunidade. Algumas razões para esse crescente aumento é apontada por Santos (2007) e são elas: crescimento do número de habitações em regiões vizinhas a ETE existentes; centralização de unidades de tratamento de esgotos e lodo; e crescimento da conscientização ambiental por parte da população.

A minimização da liberação de compostos odoríferos a partir das ETE deve ser alvo dos profissionais ligados ao saneamento de modo a garantir o direito a um ambiente agradável para a população que vive em suas proximidades, e, conseqüentemente, diminuindo riscos à saúde e garantindo o bem-estar comum (LUPATINI, 2007).

A *Water Environment Federation* (WEF) (1995) relata que substâncias odoríferas emitidas em ETE incluem gases orgânicos e inorgânicos. Os gases inorgânicos mais comuns são o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e a amônia (NH_3). Já os gases orgânicos incluem as aminas, mercaptanas e outros compostos orgânicos de enxofre. No Quadro 3 são apresentados alguns compostos relacionados com o odor produzido nas ETE.

Quadro 3 - Compostos odorantes associados com as ETE.

NOME DO COMPOSTO	FÓRMULA	LIMITE DE DETECÇÃO PPM (V/V)	LIMITE DE RECONHECIMENTO PPM (V/V)	QUALIDADE DO ODOR
Acetaldeído	CH_3CHO	0,067	0,21	Penetrante, causticante
Amônia	NH_3	17	37	Penetrante, causticante
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	0,0005	0,0047	Ovo podre
Dimetil sulfeto	$(CH_3)_2S$	0,001	0,001	Repolho deteriorado, alho
Escatol	C_9H_9N	0,001	0,050	Fecal, nauseante
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	0,27	1,7	Amoniacal
Indol	$C_6H_4(CH_2)NH$	0,0001	-	Fecal, nauseante
Metil mercaptanas	CH_3SH	0,0005	0,001	Repolho podre
Metil amina	CH_3NH_2	4,7	-	Pútrido, peixe
Ozônio	O_3	0,5	-	Penetrante, causticante
Tiocresol	$CH_3C_6H_4SH$	0,0001	-	Ranço, irritante

Fonte: Adaptado de WEF (1995)

A identificação de todos os constituintes que geram odor é quase que impraticável. Dessa forma, muitos trabalhos têm utilizado o sulfeto de hidrogênio para realizar a avaliação de emissões gasosas a partir das ETE. Essa escolha também ocorre devido ao fato de o sistema olfativo humano ser capaz de detectar o H₂S mesmo em concentrações extremamente baixas, cerca de 5 ppb e em curtos intervalos de tempo (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001; LUPATINI, 2007).

Existe um limite máximo de tempo e concentração ao qual uma pessoa pode ser exposta a um composto odorífero sem que ocorram efeitos adversos à sua saúde. Quando estes limites são ultrapassados, a qualidade de vida das pessoas expostas pode ser prejudicada (NICELL, 2009).

Alguns sintomas desencadeado por essa exposição são: perda de apetite, insônia, estresse psicológico e comportamento irracional (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001; SANTOS, 2007). Além do efeito sobre o bem-estar da comunidade próxima aos locais de exalação de maus odores, há ainda outros prejuízos que podem ser associados a essa situação como, por exemplo, a depreciação do valor do terreno, provocando baixo *status* social e econômico e inibição do crescimento econômico a partir da queda na arrecadação de impostos e vendas (SILVA, 2007).

Um grande obstáculo encontrado no controle das emissões de gases odorantes é a falta de padrões adequados que possam orientar as autoridades e os responsáveis ambientais das empresas que emitem esses poluentes, dificultando assim a caracterização e o nível de tratamento adequado para solucionar os incômodos ocasionados (SILVA, 2007).

No Brasil ainda é inexistente a regulamentação que trata de forma específica à problemática da emissão de odores proveniente de ETE. A Resolução CONAMA n° 003 de 28 de junho de 1990 estabelece apenas os padrões de qualidade do ar, não limitando a emissão de sulfeto de hidrogênio e nenhum outro gás odorante responsável pelos incômodos trazidos para a sociedade (BRASIL, 1990).

3.4 Geração de sulfeto e seus problemas associados

Como foi abordado anteriormente, durante o processo de digestão anaeróbia, pode ocorrer uma rota metabólica alternativa quando o afluente a ser tratado apresentar, em sua composição, sulfato ou outros compostos de enxofre. Em reatores anaeróbios projetados para tratar águas residuárias, o sulfato (SO₄²⁻) ou outros compostos à base de enxofre podem ser

reduzidos a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou sulforredutoras por meio de um processo denominado redução desassimilatória do íon SO_4^{2-} (CIRNE *et al.*, 2008).

A redução desassimilatória do íon SO_4^{2-} é um processo no qual o sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação da matéria orgânica, sofrendo, dessa forma, redução a sulfeto, sendo esta a principal conversão de espécies de enxofre que ocorre em reatores anaeróbios (BRÜSER; LENS; TRÜPER, 2000). Em geral, a redução de sulfato em sistemas anaeróbios destinados ao tratamento de esgotos sanitários é um processo considerado indesejável, uma vez que a geração de sulfeto pode ocasionar uma série de problemas físico-químicos e biológicos para o processo (SUBTIL, 2007).

O processo de redução de sulfato a sulfeto ocorre por meio de uma sequência de estágios intermediários, resultando na transferência de oito moles de elétrons do doador (por exemplo, H_2 , ácidos graxos, etanol) por mol de sulfato, como é mostrado na equação 1 (SUBTIL, 2007).



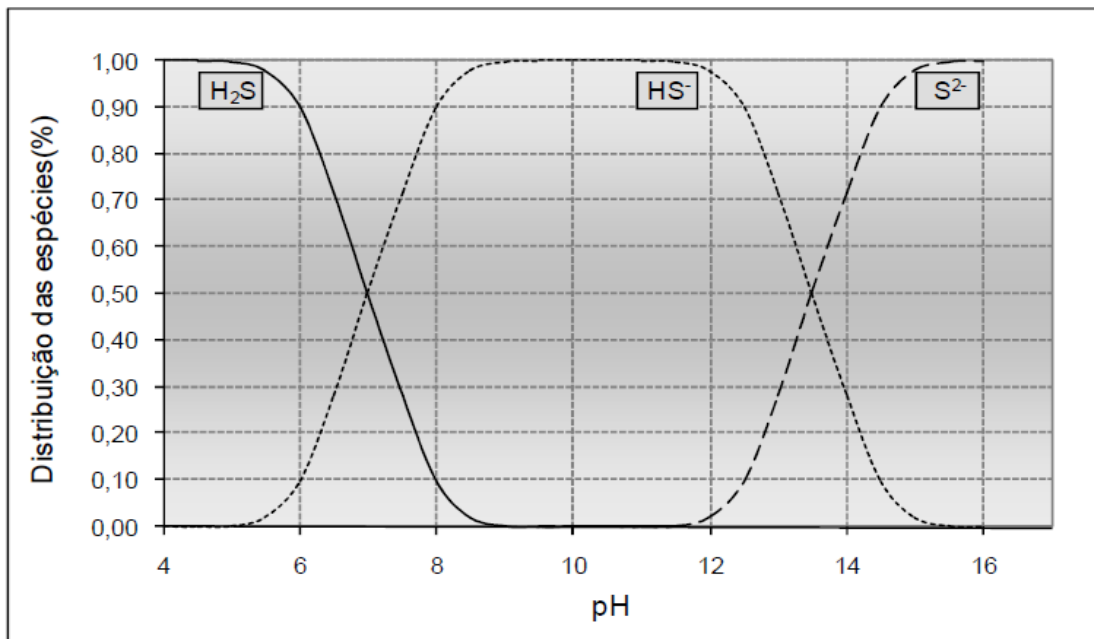
A quantidade total de sulfeto que pode ser produzida pelas BRS é limitada pela quantidade inicial de sulfato na água residuária e pela presença de nutrientes e produtos de fermentação. A concentração de sulfato inorgânico nos esgotos é bastante variável e depende da dureza da água subterrânea ou da água de abastecimento fornecida. Se houver infiltração de água do mar, acarretará maior concentração de sulfato e, conseqüentemente, maior quantidade de sulfeto será produzida (KARAGEORGOS *et al.*, 2008).

Do sulfeto produzido nos reatores anaeróbios, uma parte permanece no efluente na forma dissolvida; outra parte é adsorvida ou precipitada ao lodo do reator; outra é direcionada, na forma gasosa, ao *headspace* do reator, tornando parte constituinte do biogás; e, por último, sendo o enxofre um elemento essencial aos organismos, durante o seu desenvolvimento metabólico, parte do sulfeto é assimilado como nutriente no interior das células microbianas (SOUZA, 2010).

O sulfeto de hidrogênio é um composto que possui a particularidade de se dissociar em meio aquoso conforme as equações 2 e 3. Em solução é um ácido fraco e sua dissociação está relacionada à temperatura e ao pH do meio de acordo com o diagrama desenvolvido para uma temperatura de 25°C, mostrado na Figura 2.



Figura 2 - Distribuição percentual das espécies de sulfeto em meio aquoso, em função do pH, para a temperatura de 25°.



Fonte: Chernicharo (2007).

A partir do diagrama, verifica-se que a forma não dissociada (H_2S) é o principal componente dissolvido, para valores de pH abaixo de 7; para valores entre 7 e 12 há uma predominância da forma dissociada (HS^-). Na faixa de pH relacionada com o tratamento anaeróbio (próximo a neutralidade ou 7) existe aproximadamente 50% de H_2S e 50% de HS^- . A concentração de sulfeto livre (S^{2-}) é desprezível para faixa abordada no tratamento de esgotos (SOUZA, 2010).

As proporções relativas de H_2S e HS^- são de grande importância na avaliação do potencial do H_2S emitido para a atmosfera, sendo essa liberação fortemente dependente do pH, pois somente a forma molecular e não a dissociada é capaz de ser emitida. O equilíbrio entre o H_2S em solução e o H_2S na fase gasosa é governado pela lei de Henry (equação 4) (HVITVED-JAOBSEN, 2002; SUBTIL, 2007).



É importante ressaltar que, se parte do H_2S dissolvido escapa para a atmosfera, o H_2S restante será dividido entre H_2S e HS^- na mesma proporção anterior, uma vez que o equilíbrio se restabelece quase que instantaneamente (SILVA, 2007).

A produção de sulfeto é dependente também de alguns fatores ambientais como: concentração de sulfato, oxigênio dissolvido, área superficial e tempo de detenção. A concentração crítica de oxigênio dissolvido no esgoto (0,1 a 1,0 mg.L^{-1}) pode ocasionar redução de sulfato. Quando a concentração de oxigênio dissolvido atinge valores acima de 1,0 mg.L^{-1} , a redução do sulfato é eliminada, pois ocorre o aumento do potencial redox e a inibição das BRS (SILVA, 2007).

O sulfeto formado em vários ambientes pode passar por reações adicionais como (MAHMOOD *et al.*, 2007):

- a) Diferentes microrganismos aeróbios podem oxidar o sulfeto
- b) Sofre auto-oxidação
- c) Sob condições anaeróbias, bactérias sulfurosas verdes e púrpuras fotossintetizantes podem transformar o sulfeto em enxofre elementar, tiosulfato ou sulfato.
- d) Pode ligar-se aos metais pesados formando sulfetos metálicos.

3.4.1 Problemas associados com o sulfeto nos digestores anaeróbios

Em geral, a produção de sulfetos é algo indesejado, pois pode trazer alguns inconvenientes para o tratamento anaeróbio de esgotos (SPEECE, 2008), exceto no caso em que o principal objetivo do tratamento é a remoção de altas concentrações de sulfato, e também quando este é gerado com a finalidade de o sulfeto reagir com os metais pesados presentes por meio da formação de sulfetos metálicos insolúveis que são removidos do efluente a partir da sedimentação ou flotação. Nesse tipo de reatores, as condições favoráveis às bactérias redutoras de sulfato (BRS) devem ser estabelecidas.

A redução do sulfato pode causar uma série de problemas físico-químicos e biológicos para o processo. Esses problemas decorrem do fato de o sulfeto de hidrogênio ser um gás altamente tóxico, mal cheiroso e corrosivo.

A seguir são apresentados os problemas técnicos que a produção de sulfeto pode trazer para o processo anaeróbio (KHANAL, 2002; VALLERO, 2003; LOPES, 2010; MADIGAN *et al.*, 2009; SUBTIL, 2007):

- a) O sulfeto tem potencial tóxico para os microrganismos e pode provocar efeitos adversos para saúde humana. Uma vez presente no meio, causa efeitos inibitórios para o metabolismo microbiano, especialmente, para as APM. Em relação à saúde humana, pode causar pequenas irritações nos olhos e até mesmo levar o indivíduo ao óbito, sendo esses efeitos dependentes da concentração;
- b) A formação do sulfeto pode também induzir a precipitação de metais não alcalinos e reduzir a sua disponibilidade para os microrganismos, resultando em quedas na produção do biogás;
- c) Acúmulo de materiais inertes no lodo;
- d) Redução da produção de CH_4 , uma vez que, na produção do sulfeto, as BRS utilizam os compostos orgânicos como doadores de elétrons e impedem que estes sejam convertidos a CH_4 , afetando negativamente o balanço energético global do processo;
- e) A qualidade do biogás é reduzida, já que parte do sulfeto termina como H_2S no biogás. O sulfeto presente no biogás pode reduzir o tempo de vida útil dos gasodutos e de outras instalações que entram em contato com este biogás com características corrosivas devido à presença de sulfeto. O biogás contaminado também pode limitar o seu aproveitamento energético. Segundo Deublein e Steinhäuser (2008), a concentração máxima permitida de H_2S , quando o biogás é empregado para produção combinada de calor e eletricidade (CHP), é na faixa de $100\text{-}500 \text{ mg.Nm}^{-3}$, variando de acordo com o fabricante, e, quando é utilizado para produção de combustível, essa concentração deve ser menor que 5 mg.N.m^{-3} . Dessa forma, essa eliminação de sulfeto eleva os custos envolvidos no processo de obtenção de energia. Outro grande problema é o fato de, na ocorrência da queima do biogás contendo sulfeto, dá-se a formação de óxido de enxofre (SO_x) que, quando liberado para a atmosfera, contribui para a problemática das chuvas ácidas;
- f) O sulfeto dissolvido presente no efluente pode prejudicar a eficiência do sistema de pós-tratamento aeróbio, causando o problema de intumescimento do lodo devido ao crescimento de bactérias filamentosas oxidadoras de enxofre, tais como a *Thiothrix* e a *Beggiotoa*;
- g) O sulfeto presente no efluente também exerce uma demanda de oxigênio nos corpos receptores, podendo prejudicar a vida aquática aeróbia, já que são

requeridos dois moles de oxigênio por mol de sulfeto oxidado completamente a sulfato;

- h) A geração de maus odores é um dos principais problemas da formação do sulfeto, pois o odor desagradável do gás sulfídrico é percebido pelo olfato humano mesmo em baixíssimas concentrações.

Como exposto anteriormente, o sulfeto em determinadas concentrações pode ser tóxico para vários grupos tróficos envolvidos na digestão anaeróbia sendo capaz de provocar falhas no sistema (KHANAL, 2002; MADIGAN *et al.*, 2009; O'FLAHERTY; COLLERAN, 2000; WIEMANN *et al.*, 1998; VALLERO, 2003; VISSER, 1995). No Quadro 4 são apresentados alguns trabalhos com diferentes valores de IC₅₀, onde o esse valor representa a concentração de sulfeto/H₂S capaz de provocar a inibição de 50% dos microrganismos responsáveis pela produção de metano.

Quadro 4 - Concentração de Sulfeto/H₂S que provoca a inibição de 50% os microrganismos metanogênicos.

Valor de IC ₅₀	Autor
250 mg S/L	Koster (1986)
pH (7,2-7,4): 184 mg.L ⁻¹ H ₂ S pH (8,1-8,3): 38 mg.L ⁻¹ H ₂ S	Visser (1996)
1000 mg.L ⁻¹ H ₂ S livre	Isa <i>et al.</i> (1986)
100 mg.L ⁻¹ H ₂ S	Oleszkiewicz (1993)
5% de H ₂ S na fase gasosa	Karhadkar (1986)
83 mg.L ⁻¹ H ₂ S	Mccartney e Oleszkiewics (1991)
60 – 75 mg.L ⁻¹ H ₂ S	Maillacheruvu <i>et al.</i> (1995)

Fonte: Adaptado de Khanal (2002) e Subtil (2007)

Como pode ser observada, a literatura apresenta valores discordantes para as concentrações de H₂S/sulfeto que provocam a inibição dos processos metanogênicos. Essas variações apresentadas são resultantes do fato que o grau de toxicidade apresentado depende de vários fatores: pH, sistema de tratamento (crescimento disperso ou aderido), tipo de substrato, o tempo de detenção hidráulico e o grau de aclimação (KHANAL, 2002).

3.5 Técnicas de remoção de H₂S

As tecnologias de remoção de H₂S podem ser divididas em duas abordagens: tratamento do biogás e remoção de odor. Para o tratamento do biogás, empregam-se preferencialmente técnicas físico-químicas; no controle de odor, o biotratamento é mais utilizado com a finalidade de mitigar os impactos nas áreas próximas às ETE (NOYOLA; MORGAN-SAGASTUME; LÓPEZ-HERNANDEZ, 2006). Uma breve descrição das principais tecnologias é dada a seguir, com maior ênfase nos tratamentos por absorção e processo microaeróbio, uma vez que estes foram aplicados nesta pesquisa.

3.5.1 Absorção

Os equipamentos empregados nessa técnica são conhecidos como lavadores de gases ou *scrubber*. Eles são constituídos de torres onde ocorre o contato do ar poluído com uma solução, orientada verticalmente e em contra corrente. Esse contato permite que ocorra a transferência do poluente da mistura gasosa para o líquido absorvente devido à solubilidade entre ambos 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. Esse processo difere-se da simples absorção física na qual o poluente é apenas dissolvido no solvente líquido (FRARE; GIMENES; PEREIRA, 2009). Os mecanismos envolvidos nessa transferência podem ser: condensação dos vapores odorantes, remoção de partículas odorantes, absorção de odor na solução purificadora, reação dos gases odorantes com solução oxidante e emulsificação de gases odorantes com reagentes químicos (SILVA, 2007).

A lavagem cáustica é uma tecnologia bem estabelecida no processo de absorção de H₂S e tem sido utilizada para favorecer a absorção a partir de condições altamente alcalinas, sendo empregado para diversas aplicações industriais (MAMROSH *et al.*, 2008).

Uma das desvantagens do processo de lavagem cáustica é o uso de solvente que não é facilmente regenerado, limitando a utilização dessa técnica apenas em tratamentos de baixos volumes de gases poluídos com H₂S (MAMROSH *et al.*, 2008).

No processo de lavagem, NaOH reage com o H₂S dissolvido em solução aquosa como segue nas equações 5 e 6.



Como observado nas reações, obtém-se como produto o hidrogenossulfeto de sódio, que possui alta qualidade e pode até mesmo ser comercializado, fazendo com que o processo de lavagem cáustica seja economicamente viável (MANROSH *et al.*, 2008).

Durante a concepção dos projetos de lavadores cáusticos, vários são os fatores que precisam ser observados, por exemplo (MAMROSH *et al.*, 2008):

- A quantidade de H₂S a ser removido;
- A remoção desejada;
- Outros componentes do gás que também podem ser absorvidos (CO₂ e outros);
- A forma que o lavador será utilizado, contínua ou intermitente;
- Disposição final da solução resultante do processo (questões de segurança e controle ambiental).

Abtzoglou e Boivin (2009) apontam também como desvantagens do processo de lavagem cáustica a alta reatividade das soluções alcalinas com o CO₂, que consomem rapidamente os reagentes alcalinos durante sua captura, tornando-o um método menos seletivo para o H₂S; e o fato do processo de lavagem não remover todos os contaminantes, como os contaminantes contendo NH₃ que requerem condições ácidas.

Os sistemas de absorção cáustica também podem ser associados com sistemas de oxidação química, de forma que, na absorção cáustica, o pH elevado melhora a absorção e o processo oxidativo transforma os poluentes em componentes inócuos. Uma das combinações mais frequentemente usada é NaOH/NaOCl devido à facilidade de aquisição, custo relativamente baixo e alta capacidade oxidativa (CHEN; HUANG; YANG, 2001).

Chen, Huang e Yang (2001) estudaram a viabilidade de remoção de H₂S de um fluxo gasoso utilizando soluções com variadas concentrações de NaOCl/NaOH e obtiveram como resposta uma remoção efetiva de 99,2% em uma relação líquido/gás igual 5,06.

Outros reagentes podem também ser empregados no processo de absorção. Tippayawong e Thanompongchart (2010) utilizaram como método de lavagem simultânea de CO₂ e H₂S do biogás soluções aquosas contendo NaOH, Ca(OH)₂ e mono-etanolamina e obtiveram resultados positivos de eficiências para os três reagentes utilizados, apresentando

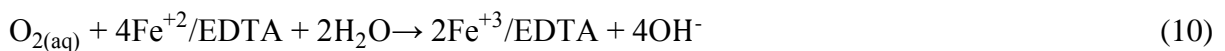
remoção de CO₂ sempre acima de 90% e concentração de H₂S sempre abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado na análise. Para estes autores, a remoção concomitante de CO₂ mostra-se interessante, pois, para a finalidade de aproveitamento energético do biogás, a presença de CO₂ é indesejável, já que diminui seu conteúdo energético. Desta forma, a remoção de CO₂ resulta no aumento da concentração de metano.

Alguns trabalhos também têm avaliado o processo de absorção em solução de metais quelados como alternativa para separar o H₂S de correntes gasosas (DEMMINK; BEENACKERS, 1998; DESHMUKH; SHETE; PAWAR, 2013; FRARE; GIMENES; PEREIRA, 2009; HORIKAWA *et al.*, 2004; PICHÉ *et al.*, 2005).

Frare, Gimenes e Pereira (2009) utilizaram o quelato de ferro (Fe/EDTA), sendo o processo representado pelas equações 7 e 8.



A equação 7 representa a transferência física do H₂S da fase gasosa para a fase líquida, já na equação 8 o H₂S dissolvido é oxidado pela solução de ferro/etilenodiaminotetracético (Fe/EDTA) e o enxofre é convertido para a forma insolúvel. Nesse processo o Fe⁺³ é reduzido a Fe⁺², tornando-se inativo. A regeneração da solução de quelato de ferro ocorre por meio de sua oxigenação (equação 9) de acordo com a equação 10, onde o elemento ferro é convertido para sua forma férrica (Fe⁺³) novamente. Dessa forma o quelato de ferro pode ser considerado um pseudocatalisador na reação do H₂S com o oxigênio.



Segundo Horikawa *et al.* (2004), o processo de oxidação de H₂S com metal quelato oferece algumas vantagens: alta eficiência de remoção de H₂S, remoção seletiva de H₂S e baixo consumo de produtos químicos, pois o metal quelato funciona como um pseudocatalisador da reação e é regenerado durante o processo. Além disso, o enxofre insolúvel resultante pode ser facilmente removido pelas operações de sedimentação ou filtração, e todo o processo pode ser realizado em temperatura ambiente.

Outros agentes quelantes, além do EDTA, têm sido relatados na literatura, apesar de o EDTA ser o mais comumente utilizado. No Quadro 5 podem-se encontrar alguns exemplos desses agentes.

Quadro 5 - Agentes quelantes utilizados no processo de absorção química de H₂S.

Agente quelante	Referência
EDTA (etilenodiaminotetracético)	Demmink e Beenackers (1998)
HEDTA (hidroxietilenodiaminotetracético)	
Trans 1,2 CDTA (<i>trans</i> -1,2-ciclohexanodiaminotetracético)	Piché <i>et al.</i> (2005)
NTA (nitrilotriacético)	Deshmukh, Shete e Pawar (2013)
EDTA (etilenodiaminotetracético)	
DTPA (dietilenodiaminotetracético)	

Fonte: A autora (2013).

3.5.2 Precipitação e Oxidação Química

A remoção química de sulfetos é normalmente feita através da precipitação por adição de sais de metais ou adição de oxidantes químicos. A precipitação química é realizada a partir da inserção de sais metálicos que em contato com o enxofre do gás sulfídrico reagem com ele, formando um precipitado estável. Os sulfetos metálicos formados ficam retidos no sistema, impedindo que o sulfeto seja emitido para atmosfera na forma de gás sulfídrico. A 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 (ALVES *et al.*, 2004).

Na oxidação química do H₂S são adicionados produtos químicos ao esgoto, os quais são capazes de oxidar quimicamente os sulfetos. Os principais agentes oxidantes utilizados são: cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio (NOYOLA MORGAN-SAGASTUME; LÓPEZ-HERNANDEZ, 2006, 2006; ZHANG *et al.*, 2008). Os altos custos de aquisição dos produtos químicos utilizados tanto na precipitação como na oxidação torna economicamente inviável o uso dessas técnicas para remoção de grandes concentrações de gases odorantes.

3.5.3 Adsorção em Carvão Ativado

Adsorção é um processo no qual os compostos indesejáveis são adsorvidos seletivamente sobre a superfície sólida de alguns materiais, os quais são denominados adsorventes (METCALF; EDDY, 2003).

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 do tipo de material utilizado como adsorvente e o tipo de molécula a ser adsorvida, mas 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, por exemplo, a sílica gel, alumina, zeólitas e o carvão ativado, sendo o último comumente empregado para os mais diversos fins (METCALF; EDDY, 2003).

O uso do carvão ativado como adsorvente de diversos poluentes líquidos e gasosos é decorrente da sua alta capacidade de adsorção. A alta capacidade de adsorção do carvão ativado está associada principalmente à distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume dos poros. A adsorção é apontada como uma técnica adequada à remoção de gases e vapores presentes em baixas concentrações, principalmente, aquelas que contribuem para emissão de odores (YAN *et al.*, 2004).

Com o objetivo de elevar a eficiência de remoção de H₂S pela adsorção em carvão 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 seletiva ao H₂S (BAGREEV; ADIB; BANDOSZ, 2001; CHOI *et al.*, 2008). De acordo com Bandosz *et al.* (2000), tal procedimento apresenta desvantagem do ponto de vista econômico devido aos custos empregados na aquisição desses produtos, além do mecanismo de oxidação do sulfeto gerando enxofre elementar. O enxofre elementar se deposita sobre a superfície do carvão, esgotando-o e dificultando o emprego de técnicas de regeneração de baixo custo.

Choi *et al.* (2008) avaliaram o uso de carvão ativado impregnado com o iodeto de potássio (KI) na remoção de H₂S. O experimento foi realizado em uma coluna de leito fixo preenchida com o carvão modificado e foram analisadas algumas condições experimentais, como a concentração de entrada de H₂S, a concentração de oxigênio e a umidade relativa. Os resultados mostraram que o carvão ativado impregnado com KI obteve uma capacidade

adsortiva de 494 mg/g sob as condições experimentais de 1000 ppmv de H₂S afluyente, 0,2% v de O₂ e umidade relativa de 10%, concluindo-se que o uso de carvão modificado remove com sucesso o sulfeto de hidrogênio mesmo em temperaturas relativamente baixas.

Um dos fatores que tem impedido a aplicação do carvão ativado de forma mais extensa para remoção física de gases poluentes, como o H₂S, é a sua capacidade limitada, necessitando sua regeneração ou troca, o que ocasiona uma elevação nos custos de manutenção. Outra desvantagem da técnica é que os poluentes são transferidos apenas de fase (gasosa para matriz adsorção) ao invés de serem destruídos.

De acordo com Bandosz *et al.* (2000), grandes empresas de tratamento de esgotos utilizam torres de carvão ativado para remover o H₂S, principal responsável pela emissão de odor nas áreas próximas às ETE. Na cidade de Nova York, por exemplo, existem, 119 torres de carvão ativado contendo 11 toneladas de C, em cada uma.

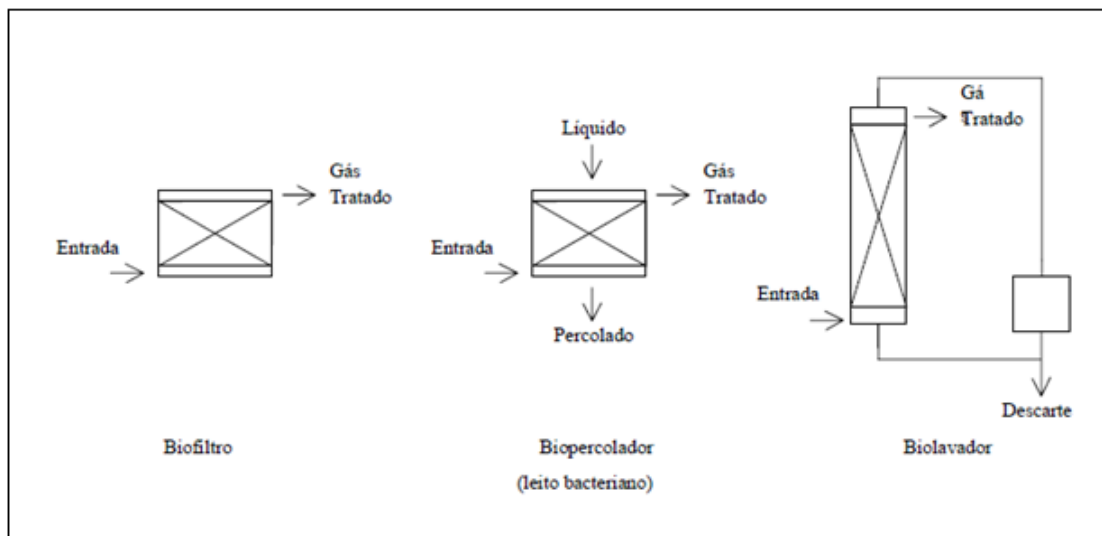
3.5.4 Remoção biológica

Diante das desvantagens apresentadas pelas principais técnicas convencionais utilizadas para a remoção de H₂S, já abordadas anteriormente, o desenvolvimento de novas técnicas tem sido objetivo de vários estudos e as biotecnologias têm sido alvo dessas novas alternativas.

O tratamento biológico se baseia na utilização de microrganismos que são capazes de oxidar biologicamente o sulfeto e, diferente de outros tipos de tratamento que apenas transferem o problema da poluição para outra fase, o tratamento biológico transforma os poluentes em compostos inócuos para o meio ambiente a partir da oxidação biológica (CONVERTI *et al.*, 2001; OYARZÚN *et al.*, 2003).

Os biorreatores utilizados para tratar as emissões gasosas podem possuir diferentes configurações observadas na Figura 3 e são subdivididos em: os que utilizam biomassa dispersa no meio líquido (biolavadores) e os que a biomassa cresce aderida ao meio suporte (biofiltros e biopercoladores) (CONVERTI *et al.* 2001; CABRAL, 2003; NOYOLA; MORGAN-SAGASTUME; LÓPEZ-HERNANDEZ, 2006; PANTOJA FILHO, 2008).

Figura 3 - Configurações dos biorreatores aplicados na remoção de H₂S da fase gasosa.



Fonte: BELLI FILHO *et al.* (2001)

3.5.4.1 Biofiltros

Este método ganha destaque entre o biotratamento, pois é uma tecnologia simples e relativamente barata, apresentando baixos custos de construção, operação e manutenção (TACLA, 2004). O processo utilizado na biofiltração baseia-se na utilização de microrganismos que podem crescer immobilizados sobre um meio suporte poroso, que pode ser orgânico, servindo tanto como suporte físico e, em alguns casos, fornecendo nutrientes necessários para o crescimento microbiano; ou inerte, servindo apenas de suporte (OYARZÚN *et al.*, 2003).

A purificação do gás poluído ocorre por meio de sua passagem através do meio poroso biologicamente ativo, dessa forma o composto odorífero presente é degradado a partir do metabolismo microbiano. O meio filtrante deve possuir umidade suficiente (50% a 80%) para que os compostos voláteis sejam transferidos da fase gasosa para o biofilme líquido através do mecanismo de absorção e degradados pelos microrganismos através do processo de oxidação (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

Para que sejam obtidas remoções satisfatórias, é necessário que alguns parâmetros sejam bem controlados, garantindo assim condições ótimas para o desenvolvimento microbiano. Os parâmetros mais importantes são: a estrutura do meio filtrante, umidade, temperatura, pH, nutrientes (TACLA, 2004).

Diversos materiais têm sido usados para preenchimento dos biofiltros. Os materiais de origem orgânica utilizados são: solo, turfa, bagaço de cana, casca de árvores e

composto orgânico, etc; e de origem sintética: carvão ativado, cerâmica monolítica, partículas cerâmicas, espumas de poliestireno, pneu granulado, esferas de vidro e outros (MOE; IRVINE, 2001).

Dessa forma, vários autores têm buscado a utilização de diferentes materiais suporte que melhor se adaptem a sua situação. No Quadro 6 estão apresentados os diversos tipos de materiais que vêm sendo testados como material de preenchimento dos biofiltros utilizados na remoção de sulfeto de hidrogênio.

Quadro 6 - Materiais suporte utilizados nos biofiltros para remoção de H₂S.

Material Suporte	Referência
Turfa	Oyarzún <i>et al.</i> (2003)
Esterco de cavalos Lodo Solo e algas Esterco de porco e serragem	Barona <i>et al.</i> (2004)
Carvão ativado	Duan <i>et al.</i> (2006)
Espuma de poliuretano Fibra de coco Bagaço de cana	Pantoja Filho (2008)
Composto Perlita	Lebrero <i>et al.</i> (2010)
Turfa	Omri <i>et al.</i> (2011)

FONTE: A autora (2013).

3.5.4.2 Biopercoladores (*biotrickling filter*)

Os biopercoladores funcionam de modo semelhante aos biofiltros, consistindo também de uma biomassa imobilizada em material suporte. Esse sistema difere devido à circulação contínua da fase aquosa, a favor ou a contra corrente, no meio suporte bacteriano (PANTOJA FILHO, 2008).

Nos biopercoladores, o ar ou 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, tais como anéis de plásticos, espumas de poliuretano. 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 (COX; DESHUSSES, 2002). 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. (DUAN; KOE; YAN, 2005).

Ramirez *et al.* (2009) utilizaram um filtro percolador inoculado com *Thiobacillus thioparus* (ATCC 23645), sobre espumas de poliuretano para remoção de sulfeto de hidrogênio. O objetivo do estudo foi investigar alguns parâmetros operacionais de controle, como pH, concentração de sulfato, dentre outros com o intuito de melhorar a taxa de remoção do H₂S. Os resultados encontrados mostram uma maior remoção em pH 7.0- 7,5 e concentrações de sulfato abaixo de 5 g.L⁻¹. Para um tempo de residência do gás no leito acima de 90 s foi encontrada eficiências de remoção maiores que 99%.

Duan, Koe e Yan (2005) também avaliaram o desempenho de um biopercolador horizontal em escala de bancada e fluxo cruzado utilizando como material do leito filtrante o carvão ativado biológico inoculado com cultura pura de *Acidithiobacillus thiooxidans*, isolada a partir de lodo ativado. Para conseguir otimizar o processo de reação, vários parâmetros operacionais foram avaliados, como: concentração afluente do H₂S, tempo de retenção do gás, fluxo de recirculação, acumulação de sulfato, relação gás/ líquido e carga de choque. Como resultado foi observado que, quando a concentração de H₂S foi de 92 ppmv, uma eficiência de remoção de 96% foi alcançada. Quando a concentração de 20 ppmv foi mantida, uma eficiência acima de 99%, para um tempo de residência de 4 s foi observada.

3.5.4.3 Biolavadores (*bioscrubbers*)

Esse sistema de tratamento biológico se diferencia mais acentuadamente dos dois citados anteriormente, já que ele possui uma biomassa com crescimento disperso e é constituído de duas unidades separadas, um lavador e um biorreator (PANTOJA FILHO, 2008).

Inicialmente, o gás poluente é apenas absorvido na torre de lavagem e o líquido resultante dessa absorção ainda contaminado é biodegradado no biorreator constituído de uma biomassa suspensa ativa (SYED *et al.*, 2008). O tempo de contato entre o poluente e a biomassa é maior que nos biofiltros e biopercoladores, portanto é utilizado no caso de compostos mais dificilmente degradados (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

Segundo Ramirez *et al.* (2009), a utilização de biolavadores para remover H₂S é muito raro porque a solubilidade do H₂S em água é muito baixa.

3.5.5 Sistema microaeróbio

O processo microaeróbio consiste na introdução limitada de oxigênio no interior dos digestores anaeróbios criando condições microaeróbias com o intuito de promover a eliminação do sulfeto de hidrogênio formado a partir da redução do sulfato (JENICEK *et al.*, 2010). A oxidação do sulfeto, na presença de oxigênio, ocorre tanto quimicamente como biologicamente (VAN DER ZEE *et al.*, 2007). A micro-oxigenação ou a injeção de quantidades traços de oxigênio em reatores anaeróbios tem sido apresentada como uma técnica competitiva para reduzir a necessidade de equipamentos adicionais ou emprego de outras unidades para realizar a dessulfurização do biogás e do efluente, uma vez que o próprio lodo apresenta bactérias responsáveis pela oxidação do sulfeto (DÍAZ *et al.*, 2011a).

O processo microaeróbio, portanto, pode ser também considerado como um tratamento biológico, pois, ao injetar O₂ através de ar ou oxigênio puro no reator, uma comunidade de microrganismos capazes de oxidar parcialmente o sulfeto se desenvolve, utilizando o O₂ como acceptor de elétrons. Segundo van der Zee *et al.* (2007), essa oxidação biológica, ocorrendo em reatores anaeróbios, é tipicamente associada com a atividade de bactérias incolores de enxofre, destacando-se o gênero *Thiobacillus*, entre outras.

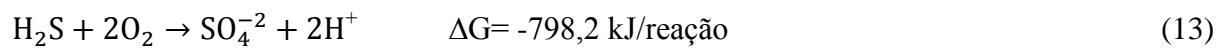
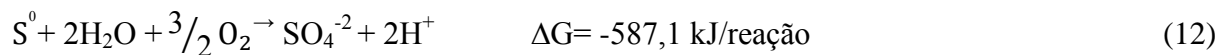
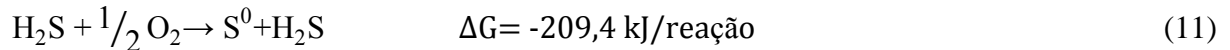
Diaz *et al.* (2010) avaliaram o desempenho do O₂ puro, ar e nitrato como reagentes oxidantes para remoção microaeróbia de H₂S presente no biogás produzido durante a digestão anaeróbia de lodo. A fonte de oxigênio (O₂ puro ou ar atmosférico) foi injetada no *headspace* do bioreator, enquanto o nitrato foi adicionado na forma de NaNO₃, Mg(NO₃)₂ e KNO₃ à recirculação do lodo. O estudo mostrou que tanto o O₂ puro como o ar atmosférico alcançaram eficiência de remoção de sulfeto do biogás semelhante, sendo sempre esta acima de 97% em ambos os casos.

A utilização de ar, no entanto, é considerada uma alternativa de baixo custo, tornando o processo mais atrativo economicamente, porém o maior obstáculo de sua utilização é devido à diluição provocada pela entrada de N₂ podendo reduzir a eficiência energética do biogás devido a uma ligeira redução da concentração de CH₄ e conseqüentemente o poder calorífico do biogás. Quando o nitrato foi utilizado, não houve remoção da concentração de sulfeto no biogás e efluente permanecendo a mesma observada durante a condição anaeróbia, devido a que o nitrato foi utilizado pelas bactérias

desnitrificantes, pois havia excesso de matéria orgânica no efluente do reator (DÍAZ *et al.*, 2010).

Os microrganismos oxidadores do sulfeto dependem das condições e da quantidade de O₂ disponibilizada para realizar a oxidação (MANDIGAN *et al.*, 2009).

As reações de oxidação são mostradas nas equações 11, 12 e 13:



A predominância de S⁰ ou SO₄⁻² como produto final depende da concentração de O₂ disponível que, em condições de limitação de O₂, o S⁰ é encontrado como principal produto final (DÍAZ *et al.*, 2011a). Na remoção de sulfeto a partir dos fluxos gasosos e líquidos, o S⁰ é o produto final mais desejado, uma vez que este é um sólido e insolúvel e sua remoção é relativamente fácil, além do seu potencial de aproveitamento após purificação para produção de ácido sulfúrico e também para aplicação em processos de biolixiviação abordados por Janssen, Lettinga e De Keizer (1999) e Tichy *et al.* (1994).

O oxigênio é conhecido por ser potencialmente tóxico para os microrganismos estritamente anaeróbios, como as acetogênicas e as arqueias metanogênicas (CIRNE *et al.*, 2008), mas muitos estudos têm encontrado que os anaeróbios obrigatórios são capazes de sobreviver mesmo quando expostos a doses de oxigênio.

Alguns mecanismos são apontados como responsáveis por proteger esses microrganismos anaeróbios estritos da toxicidade exercida pelo O₂, como:

- a) Capacidade intrínseca de algumas espécies de tolerar certos níveis de O₂. Algumas estirpes de microrganismos metanogênicos são capazes de tolerar exposição ao oxigênio em curtos intervalos de tempo (ZITOMER; SHROUT, 1998).
- a) Barreiras difusionais apresentadas pelos agregados: os agregados microbianos, como os flocos e grânulos protegem os anaeróbios estritos que se encontram nas camadas mais profundas, uma vez que os organismos facultativos presentes próximos à superfície consomem

rapidamente o O₂ disponível, impedindo sua difusão para parte interna (BOTHEJU; BAKKE, 2011; SHEN; GUIOT, 1996).

Além de oxidar o sulfeto resultando na redução de odores, eliminação da toxicidade do sulfeto, diminuição das propriedades corrosivas e melhoria da qualidade do biogás para reaproveitamento; o oxigênio em sistemas anaeróbios traz outros efeitos benéficos para o processo como: melhoria da hidrólise (DÍAZ; DONOSO-BRAVO; FDZ-POLANCO, 2011; JOHANSEN; BAKKE, 2006; TARTAKOVSKY *et al.*, 2011), diminuição do acúmulo de AGV que resulta em uma melhor estabilidade do processo (BOTHEJU *et al.*, 2010a; ZHOU *et al.*, 2007), degradação de compostos recalcitrantes (GUIOT *et al.*, 1998; JENICEK *et al.*, 2010) e degradação de BTEX (Ma; Love, 2001).

Muitas pesquisas têm demonstrado a viabilidade da utilização de quantidades limitadas de O₂ para a remoção de H₂S sem causar transtornos para a atividade metanogênica, apresentando valores de produção de CH₄ praticamente iguais às condições estritamente anaeróbias ou, em alguns casos, concentrações ligeiramente mais elevadas (DUANGMANEE, 2009; FDZ-POLANCO *et al.*, 2009; TANG *et al.*, 2004; ZITOMER; SHROUT, 1998; ZITOMER; SHROUT, 2000). Valores mais elevados de CH₄ ocorrem, pois o oxigênio pode afetar indiretamente na remoção da DQO, já que é capaz de atenuar a toxicidade exercida pelas elevadas concentrações de sulfeto em águas com alto teor de sulfatos (CIRNE *et al.*, 2008). A oxidação aeróbia dos intermediários (ácido propiônico, acético, H₂) e, conseqüentemente, a menor concentração destes no meio pode explicar a atividade relativamente maior das metanogênicas em culturas que recebem oxigênio, já que em elevadas concentrações uma inibição da metanogênese pode ocorrer (ZITOMER; SHROUT, 1998).

Alguns outros estudos também sugerem que a aeração limitada pode levar a uma diminuição do conteúdo de CH₄. De acordo com Botheju *et al.* (2010b), o aumento da taxa de oxigenação pode resultar em uma diminuição da produção de CH₄ devido ao consumo aeróbio do substrato, ocasionando uma diminuição na qualidade do biogás. Ainda nos resultados dos experimentos realizados por Jenicek *et al.* (2010), foi encontrado que, para baixas concentrações de sulfeto, o O₂ adicionado foi utilizado não somente na oxidação do sulfeto como também na oxidação da matéria orgânica, sendo observado uma diminuição na produção de CH₄ e um aumento na geração de CO₂. Jenicek *et al.* (2010) propõem que deve ser estabelecida uma taxa ideal de O₂ a ser fornecida de acordo com a quantidade de H₂S produzido a fim de evitar uma concentração excessiva de O₂ não utilizado na oxidação de sulfeto, ou uma concentração deficiente para remoção total do sulfeto.

Fdz-Polanco *et al.* (2009) avaliaram a remoção de H_2S e o desempenho da digestão anaeróbia através do processo microaeróbio aplicado em um reator anaeróbio tratando lodo de esgoto. Foram operados dois reatores (CSTR) de mistura completa em escala piloto com um TDH de 20 dias, um totalmente anaeróbio e o outro com uma quantidade limitada de O_2 . O O_2 foi introduzido a partir de um fluxo variando de 13-24 mL/L_{reator.d} (microaeróbio), com recirculação de lodo ou de biogás aplicada para garantir a mistura nos reatores. A eficiência de remoção de H_2S do biogás obtida com o sistema microaeróbio aplicado foi sempre superior a 99%, não alterando a produção de biogás, de metano e a remoção de DQO. Eles ainda encontraram que, quando a recirculação de biogás é utilizada como método de mistura, há uma remoção da quantidade de sulfeto dissolvido, não observada quando é aplicada a recirculação de lodo. Foi concluído pelos autores que nessas condições há um melhor contato da fase líquida e gasosa permitindo uma melhor transferência de massa de O_2 que garantia a oxidação do sulfeto.

Díaz *et al.* (2011a) estudaram o efeito do ponto de dosagem do oxigênio (micro-oxigenação) e a forma de mistura do reator na taxa de remoção de H_2S em digestores de lodo em escala piloto, com volume útil de 200L e TDH de 20 dias. Os pontos de fornecimento de oxigênio estudados foram o *headspace* e a fase líquida. Como formas de mistura foram avaliadas a recirculação do biogás e a recirculação do lodo. Os resultados dos experimentos mostraram que a remoção de H_2S do biogás foi praticamente a mesma para todas as configurações estudadas, alcançando remoção sempre acima de 98%. Entretanto, foi observado que na condição de mistura com recirculação de lodo não houve remoção de sulfeto dissolvido, enquanto que, para recirculação de biogás, o sulfeto dissolvido reduziu consideravelmente de 100-150 ppm para 16 ppm, sendo este resultado concordante com os estudos de Fdz- Polanco *et al.* (2009) acima citado. Foi também observado que a dosagem de O_2 no *headspace* resultou em uma operação mais estável, sendo este considerado o ponto ótimo de dosagem quando o objetivo é a remoção do H_2S do biogás, já que nesta zona ocorre o processo de oxidação e se consegue assim limitar o consumo de O_2 para outros processos.

Khanal (2002) avaliou a remoção da toxicidade do sulfeto em águas residuárias ricas em sulfato a partir da injeção de oxigênio puro para oxidar o sulfeto. A dosagem do oxigênio foi realizada na linha de recirculação do biogás em reatores anaeróbios tratando efluente sintético tendo glicose como fonte de carbono e com diferentes relações DQO/SO_4^{-2} , sendo a dosagem de O_2 controlada a partir da medição do potencial redox (ORP). O nível de oxigenação controlado pelo ORP foi capaz de oxidar mais de 98,5% do sulfeto produzido

(dissolvido e biogás) para diferentes concentrações de sulfato (1000, 3000, 5000, 6000 mg.L⁻¹).

Nos vários estudos microaeróbios realizados, diferentes formas de controle de dosagem de oxigênio foram utilizadas. Zhou *et al.* (2007) basearam a dosagem do ar, levando em conta a quantidade teórica de O₂ requerida para oxidar o sulfeto, com vistas a atenuar o risco de lavagem do lodo no biorreator. Contrariamente, Van Der Zee *et al.* (2007) utilizaram como base para injetar o ar a carga de sulfeto no sistema, sendo utilizada uma relação bem acima da estequiométrica, de 8-10 moles de O₂/ mol de sulfeto. Zitomer e Shrout (2000) não usaram nenhum critério específico para dosar a quantidade de ar injetado, sendo utilizadas dosagens crescentes de 0 a 675 mL.min⁻¹ de ar. Por outro lado, Khanal e Huang (2003) utilizaram o potencial redox (ORP) para o controle da dosagem de O₂ baseando-se na correlação do ORP com a concentração de oxigênio dissolvido.

Ainda em relação aos critérios de dosagem do oxigênio, Botheju *et al.* (2010b) dosaram o O₂ baseando-se na concentração de DQO afluente, com doses crescente de 0; 2,52; 5,04; 10,07%. Já Fdz-Polanco *et al.* (2009) introduziram de forma contínua o O₂ sendo este controlado por um controlador mássico no qual as dosagens testadas foram 3,3 mL.min⁻¹ e 1,8 mL.min⁻¹, sendo a dosagem otimizada de 2,8 mL.min⁻¹.

No emprego da tecnologia microaeróbia em digestores de lodo, Diaz *et al.* (2011a) basearam-se na dosagem de 0,25 L de O₂ por litro de lodo alimentado. Em um outro estudo, Diaz *et al.* (2011b) estudaram a viabilidade de controle da dosagem de O₂ a partir da produção de biogás para várias concentrações de H₂S no biogás. Para baixas concentrações de 0,33% de H₂S no biogás foi encontrado que uma dosagem de 6,4 L O₂.Nm⁻³ de biogás seria ótima para remoção com eficiência de 97%. Para concentrações elevadas de 3,38% a dosagem de 118 L O₂.Nm⁻³ de biogás foi o ponto ótimo com remoção de 99%.

Apontado por Diaz (2011), a principal desvantagem da utilização do sistema microaeróbio é o acúmulo de S⁰ no *headspace* do reator, o que resulta na perda de volume do *headspace*, com consequente perda de eficiência de remoção de sulfeto como resultado da diminuição da capacidade de armazenamento do biogás, além de problemas de entupimentos. Para solucionar tal problema, é necessário realizar limpezas periódicas, o que afeta negativamente a economia do processo. O mesmo autor acreditava que, durante a limpeza, a eficiência do processo poderia ser afetada, uma vez que poderia ocorrer a lavagem de bactérias oxidadoras de enxofre (BOE) no *headspace* do reator. Porém, Díaz e Fdz-Polanco (2012), mostraram que, mesmo após a abertura do reator para limpeza e possível carreamento das BOE, a eficiência de remoção de H₂S foi recuperada dentro de 30 horas, concluindo-se

então que as BOE presentes na interface líquido-gás são suficientes para remover o sulfeto de hidrogênio.

Ramos, Pérez, Fdz-Polanco (2013) observando as condições de dessulfurização do biogás obtidas a partir de condições microaeróbias aplicadas em reatores anaeróbios (FDZ-POLANCO *et al.*, 2009; DÍAZ *et al.*, 2010; DÍAZ *et al.*, 2011a; DÍAZ *et al.*, 2011b) reproduziram tais condições em uma unidade externa, designada de Unidade de Dessulfurização de Biogás (UDB), para verificar a viabilidade e a capacidade de remoção de H₂S do biogás. A UDB correspondia a uma câmara externa de 10 litros que foi inoculada com 1L de lodo proveniente do próprio reator que produzia o biogás a ser testado, o próprio inóculo continha as BOE necessárias para a oxidação de H₂S. Para aumentar a área suporte de fixação das BOE foram utilizados alguns materiais (fios, tubos plásticos) que estavam conectados a uma grelha pendurada ao topo da unidade. Alguns parâmetros de controle foram avaliados em relação ao desempenho da unidade como a temperatura, tempo de residência do gás e concentração variável de H₂S afluente. A unidade apresentou uma eficiência na remoção de H₂S acima de 94% para todas as condições estudadas, demonstrando uma boa robustez diante das flutuações testadas. As análises microbiológicas realizadas na unidade confirmaram a presença de pelo menos três gêneros de BOE. Quase todo o H₂S oxidado foi recuperado na forma de S⁰ sólido com pureza de 98% e com uma boa capacidade de sedimentação.

Duangmanee (2009) também estudou o desempenho de um sistema integrado composto por uma unidade externa denominada de “*sulfide oxidizing unit (SOU)*” acoplada a um reator anaeróbio de mistura completa para a remoção do sulfeto do biogás e efluente. O reator anaeróbio possuía um volume útil 92 litros, TDH de 20 dias e tratava um substrato orgânico sintético. Já a *SOU* possuía 1,05 L de meio reacional e um *headspace* com volume igual 11, 1L, TDH de 4 horas e era alimentada com o efluente do reator, que fornecia o meio para a remoção do sulfeto. O biogás produzido no reator, com uma grande quantidade de H₂S, era injetado no fundo da *SOU* juntamente com uma pequena quantidade de ar. O biogás tratado na *SOU*, era recirculado para o reator para promover a mistura. No início do experimento o reator anaeróbio foi operado separadamente por seis meses para alcançar uma boa estabilidade e só então a unidade externa foi acoplada. A quantidade de ar injetado no sistema foi otimizada para uma vazão de 5 mL.min⁻¹.

Duangmanee (2009) verificou que após o início da aeração a concentração de sulfeto no biogás reduziu de 2500 ppmv para 3 ppmv na *SOU* e a concentração de sulfeto dissolvido foi removida em cerca de 80% em menos de 24 horas. Como o biogás livre de sulfeto era recirculado para o reator, houve também redução do sulfeto dissolvido no reator

com percentual acima de 80%, além disso, durante o período da microaeração não foi observado qualquer interferência na metanogênese, com apenas uma diluição do percentual de CH_4 em razão da diluição provocada pelo N_2 . Mais que 98% do sulfeto removido foi recuperado como enxofre elementar. Diante dos resultados obtidos, o autor concluiu que o sistema acoplado era uma tecnologia promissora na purificação do biogás, não necessitando de inoculação de bactérias especiais, nutrientes e controle de pH.

4 METODOLOGIA

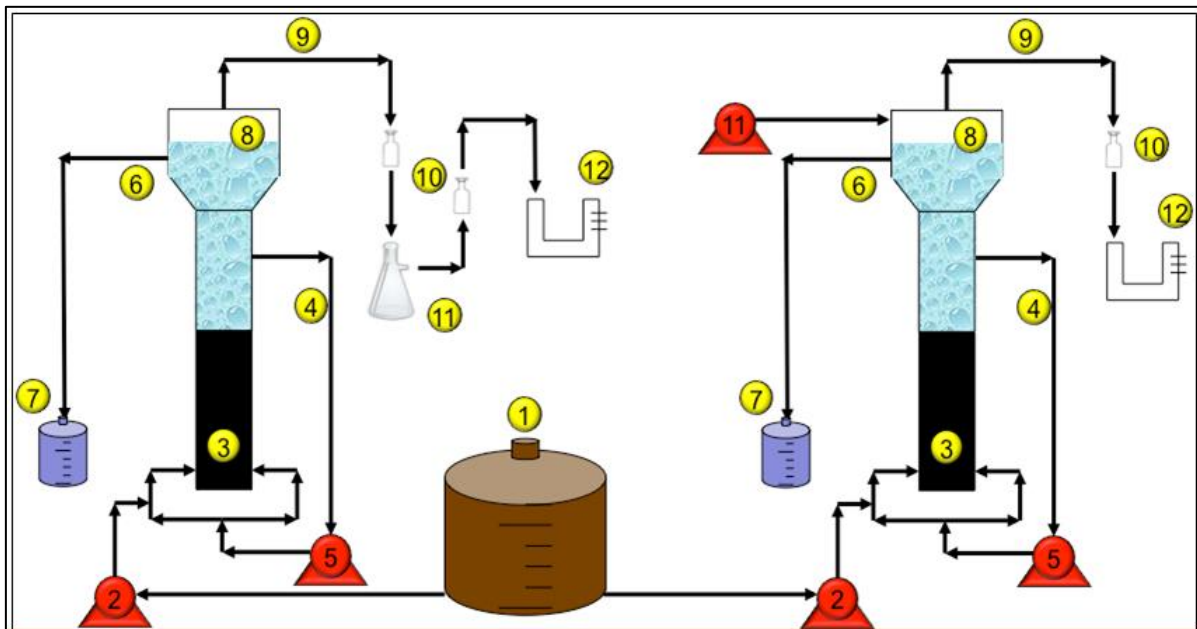
4.1 Instalação experimental

A unidade experimental (FIGURA 4) foi instalada no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABOSAN), do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC) e era composta de dois reatores UASB modificados, nomeados de R1 e R2, sendo alimentados com água residuária sintética em fluxo contínuo.

Nas fases iniciais os dois reatores foram operados nas mesmas condições até que houvesse a estabilização na eficiência de remoção da matéria orgânica. Após a estabilização dos reatores, estes foram operados em condições distintas. O R1 foi mantido em condições anaeróbias e seu biogás produzido foi lavado por um sistema de absorção cáustica, enquanto o R2 foi modificado para operar em condições microaeróbias.

Os sistemas de lavagem cáustica e microaeróbio foram comparados em relação à capacidade de remoção de H_2S .

Figura 4 - Configuração do sistema experimental utilizado durante a pesquisa.



Fonte: A autora (2013)

Nota: Figura esquerda. Reator 1 (R1) com lavagem de biogás. Figura direita. Reator 2 (R2) em condição microaeróbia. 1- Tanque afluente; 2- Bomba peristáltica de alimentação; 3- Reator UASB; 4- Linha de recirculação; 5- Bomba de recirculação; 6- Linha de efluente; 7- Tanque efluente; 8- *Headspace* do reator; 9- Linha de biogás; 10- Medidor de biogás; 11- no R1- Sistema de absorção e no R2- Sistema de microaerização; 12- Medidor de biogás.

4.1.1. Configuração dos reatores

Os reatores R1 e R2 foram confeccionados utilizando como material principal o acrílico transparente com alguns tubos e conexões em PVC. No sistema de coleta de biogás foram utilizados tubos de *Tygon*, pois estes possuem uma baixa permeabilidade, impedindo a entrada de ar no sistema e também que haja permeabilidade seletiva de algum componente do biogás, o que garante que a concentração medida seja realmente o que está sendo produzido.

Ambos os reatores possuem as mesmas dimensões as quais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Dimensões dos reatores.

Dimensões dos reatores	Valor
Volume total (L)	3,50
Volume útil (L)	2,80
Volume de <i>headspace</i> (L)	0,70
Altura (m)	0,82
Diâmetro menor (mm)	60,0
Diâmetro maior (mm)	320

Fonte: A autora (2013)

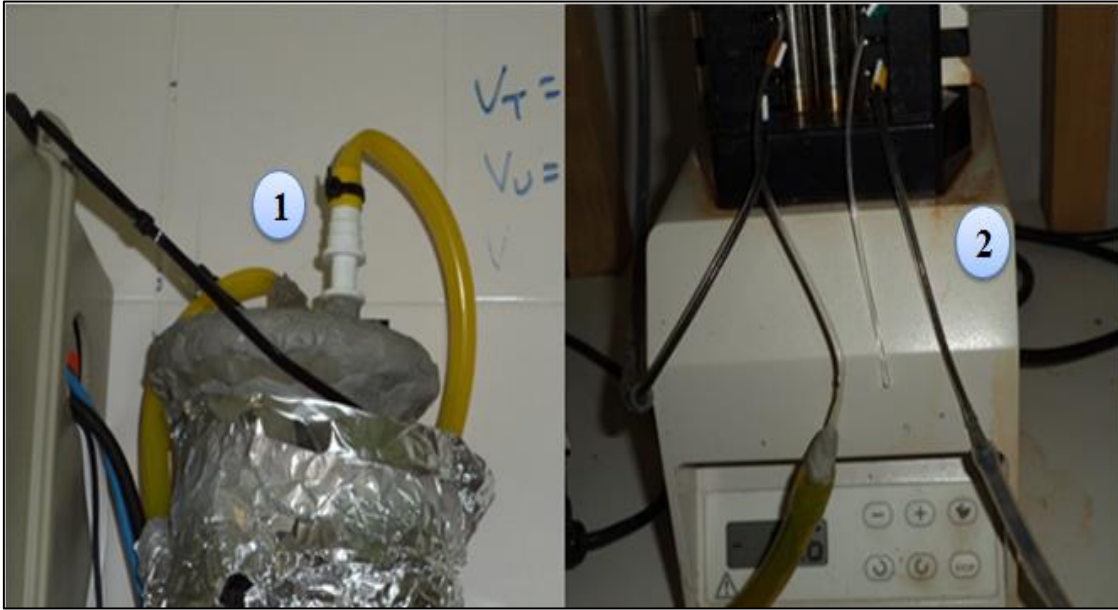
A alimentação dos dois reatores foi realizada através de uma única bomba peristáltica (Watson Marlon, modelo 323U/D), com cabeça para 2 cassetes tipo “*Click'n'go*”, com uma vazão média de alimentação de 6 L.d⁻¹ em cada canal.

Os reatores possuíam ainda um sistema de recirculação do efluente (razão de 4) que tinha como finalidade aumentar a velocidade ascensional para proporcionar uma melhor mistura do efluente e um maior contato entre biomassa e substrato. Para isto foram utilizadas bombas dosadoras (*ProMinent*, modelo *Concept Plus CNPA 1000 NPB2 00A01*), as quais foram calibradas para uma vazão de aproximadamente 1 L.h⁻¹, que fornecia uma velocidade ascensional de 0,5 m.h⁻¹.

4.1.2 Sistema de microaeração

O sistema de microaeração (FIGURA 5) foi operado de forma bastante simplificada. Pequenas quantidades de oxigênio foram adicionadas ao *headspace* do reator a partir da introdução de 0,2 mL·min⁻¹ (28 °C, 1 atm) de ar atmosférico por meio de bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA).

Figura 5 - Sistema de microaeração no *headspace* utilizado no reator R2.



Fonte: A autora (2013)

Nota: 1 – Entrada de ar no *headspace* do reator R2; 2- Bomba peristáltica captando o ar atmosférico do ambiente.

4.1.3 Sistema de lavagem cáustica

O sistema de lavagem cáustica (FIGURA 6) foi utilizado com finalidade de analisar sua capacidade de remoção de H_2S para posterior comparação com o sistema microaeróbio. Este sistema foi montado utilizando um balão kitassato com rolha, o qual era conectado ao tubo de *tygon* que por sua vez tinha a outra extremidade conectada ao dispositivo de retirada do biogás do reator R1. Para lavagem do biogás existia no kitassato um volume de 400 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10 M ou 6 M que continha fenolftaleína como indicador da redução do pH e saturação da solução.

Figura 6 - Sistema de lavagem cáustica utilizada no reator R1.



Fonte: A autora (2013)

4.1.4 Água residuária sintética

Água residuária sintética (ARS) foi preparada utilizando água, meio basal, etanol como fonte de carbono e energia, e tampão. Após as fases iniciais de aclimação e estabilização foi adicionado à ARS o sulfato de sódio (Na_2SO_4) como fonte de sulfato, com a finalidade de aumentar a concentração do sulfeto presente no biogás e facilitar a avaliação da remoção do referido composto.

A relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ durante todo o período experimental ficou em torno de 7,0. O meio basal era composto de macro e micronutrientes (1 mL.L^{-1}) preparados conforme indicação de Dos Santos (2005) e mostrados nas Tabelas 2 e 3. A fim de manter o pH próximo à neutralidade, pH 7, adicionou-se bicarbonato de sódio (NaHCO_3) ao afluente na proporção de 1 g de NaHCO_3 para cada 1 g de DQO aplicada.

Tabela 2- Concentrações de macronutrientes no meio basal.

Nutriente	Concentração (mg.L^{-1})
NH_4Cl	280
K_2HPO_4	250
$\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CaCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	10

Fonte: dos Santos (2005)

Tabela 3- Concentrações de micronutrientes na solução concentrada, sendo adicionado 1mL/L de meio basal.

Nutriente	Concentração (mg.L ⁻¹)
H ₃ BO ₃	50
FeCl ₂ .4H ₂ O	2000
ZnCl	50
MnCl ₂ .4H ₂ O	500
CuCl ₂ .2H ₂ O	38
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50
AlCl ₃ .6H ₂ O	90
CoCl ₂ .6H ₂ O	2000
NiCl ₂ .6H ₂ O	92
NaSeO ₃ .5H ₂ O	162
EDTA	1000
HCl 36%	1

Fonte: Dos Santos (2005)

O afluente ou ARS era armazenado em recipiente de 50 L (FIGURA 7) e mantido sob refrigeração de aproximadamente 4°C para evitar proliferação de microrganismos. Como pode ser observado, o mesmo contêiner alimentava ambos os reatores.

Figura 7 - Armazenamento do afluente sob refrigeração, o qual alimentava ambos os reatores.



Fonte: A autora (2013)

4.2 Inóculo

O lodo anaeróbio utilizado nos experimentos para inoculação dos reatores foi cedido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e foi retirado de um reator anaeróbio utilizado no tratamento do pseudocaule da bananeira que apresentava uma concentração de 30 g ST/L e 13 g SVT/L.

4.2.1 Teste de atividade metanogênica específica (AME)

O teste de AME foi realizado em dois momentos distintos. Antes de inocular o reator, com objetivo de verificar o potencial do lodo escolhido, em relação à produção de metano, e após o período de operação do reator R2, com a finalidade de avaliar o comportamento da biomassa sob o efeito da entrada de oxigênio durante a microaeração.

O local de retirada do lodo para realizar o teste de AME após o período de exposição foi de um ponto de amostragem situado a 10 cm do fundo do reator.

Diante de uma diversidade de metodologias propostas para a realização dos testes de AME, adotou-se a metodologia sugerida por Angelidaki *et al.* (2009) com algumas modificações para a realidade dos testes.

Para os presentes testes foram utilizados frascos de borossilicato de aproximadamente 110 mL, fechados por septos de borracha e lacres de alumínio, os quais foram previamente calibrados antes de sua utilização. A relação alimento/microrganismos (A/M) adotada nos testes foi de 0,5. A concentração de biomassa em cada frasco era em torno de 5g.L⁻¹ obtida a partir da diluição do lodo original. Como substrato foi utilizado a glicose, permitindo, dessa forma, avaliar o consórcio microbiano acidogênico.

Para que a comunidade microbiana tivesse um bom desenvolvimento foi acrescida aos frascos de reação uma solução de macro e micronutrientes, na concentração proposta por Dos Santos (2005), já mencionada anteriormente (Tabela 2 e 3). Também foi adicionado em cada frasco uma fonte de alcalinidade, bicarbonato de sódio (NaHCO₃), na proporção de 1g/g de DQO para manter o pH constante e próximo a 7. O volume final da mistura ocupou 50 mL dos frascos de reação.

Com intuito de avaliar a produção residual de metano, devido ao decaimento endógeno foram utilizados frascos controles (sem substrato), sendo posteriormente esse volume subtraído do volume obtido nos outros frascos.

Antes de serem incubadas, as amostras de inóculo e substratos tiveram o pH ajustados (6,8 – 7,2) com soluções de HCl e NaOH 0,1N. Após o lacre dos frascos, foi realizada a purga de oxigênio dentro dos frascos com gás N₂ (nitrogênio gasoso) grau FID (White Martins, Brasil), por 1 minuto.

Para garantir o contato suficiente entre a biomassa e o substrato, o teste foi realizado sob agitação constante. Os frascos foram incubados em um *shaker orbital* (MA-420, Marconi) (FIGURA 8), mantidos sob condições controladas de temperatura (35°C) e agitação (200 rpm).

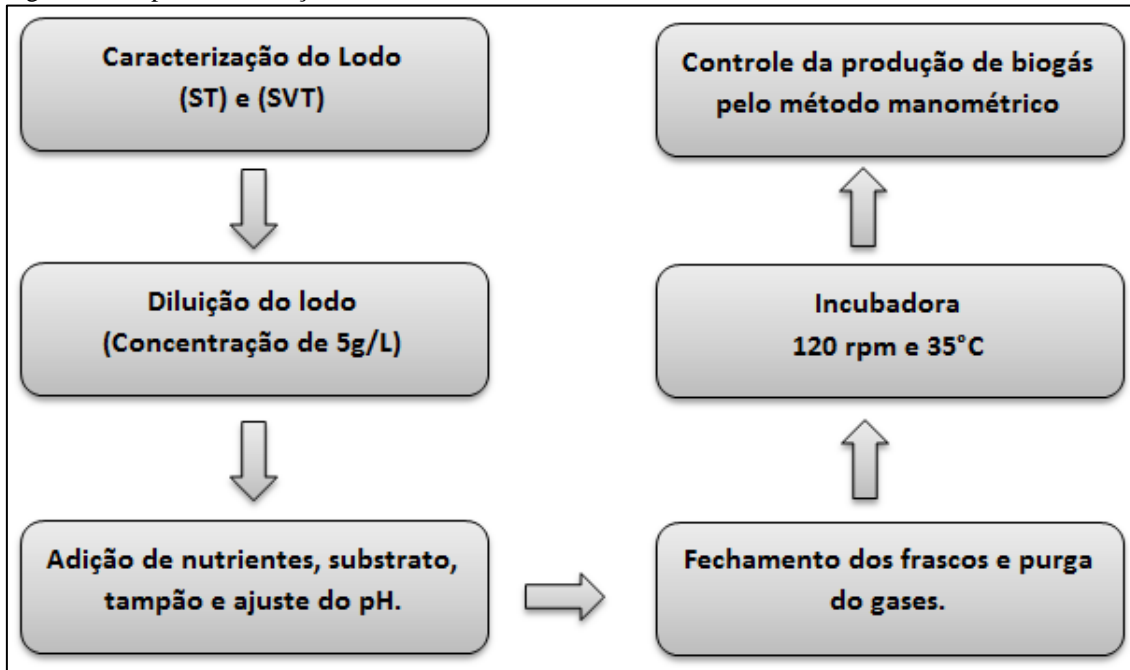
Figura 8 - Incubadora utilizada na realização do teste de Atividade Metanogênica Específica (AME).



Fonte: A autora (2013)

Os ensaios foram realizados em triplicata. A Figura 9 mostra as etapas seguidas para a realização do teste de AME.

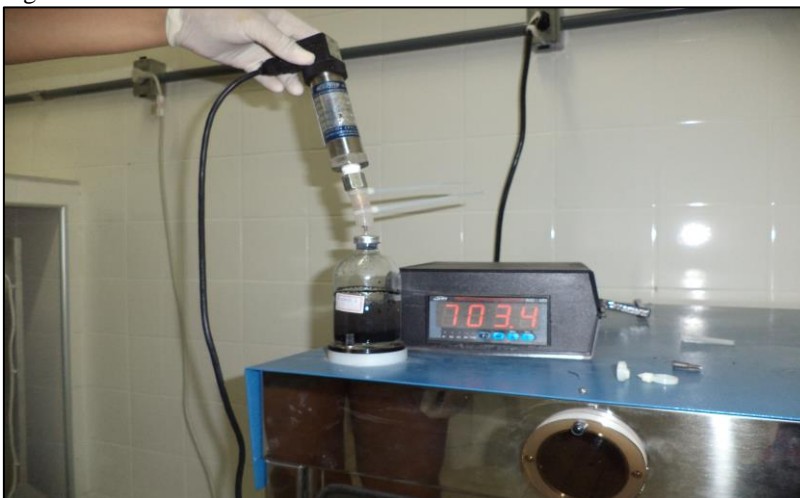
Figura 9 - Etapas da realização do teste de AME.



Fonte: A autora (2013)

Para avaliar a quantidade de biogás produzida nos ensaios, o método manométrico e cromatográfico foi utilizado. Considerando que se mantêm constantes a temperatura e o volume da fase gasosa (*headspace*) do frasco de reação, o volume de biogás produzido corresponde ao acréscimo da pressão dentro do frasco. A partir da medição da pressão exercida sobre o sensor (membrana transdutora de pressão, Warmer) acoplada aos frascos de reação (FIGURA 10) foi possível correlacionar o volume de biogás produzido.

Figura 10 - Manômetro utilizado no teste de AME.



Fonte: A autora (2013)

O biogás produzido nos testes foi caracterizado a partir de análise cromatográfica, utilizando cromatógrafo gasoso (GC 17A, marca Shimadzu) com detector de condutividade térmica (TCD), ilustrado na seção 4.4, Figura 14. O final do teste ocorreu quando a produção acumulada de metano se estabilizou.

O valor da AME foi dado em função da DQO convertida em metano (g DQO.g SSV.d⁻¹), conforme a equação 14.

$$AME = \frac{\frac{V_{CH_4}}{t}}{FC \cdot SSV \cdot \frac{V_{líq}}{1000}} \quad (14)$$

Onde: V_{CH_4} é o volume de metano produzido durante o tempo do experimento, em mL; t é o tempo de duração do teste, em dias; FC é o fator de conversão estequiométrico (390 mL de CH_4 .gDQO_{rem}⁻¹); SSV é massa estimada de microrganismos presentes na amostra analisada, em g SSV.L⁻¹; e $V_{líq}$ é o volume de amostra (lodo + meio basal) utilizado no teste de AME, em mL.

4.3 Operação e monitoramento dos reatores

Antes do início da operação dos reatores, foram feitos testes para verificar a estanqueidade das unidades, além de ajustes necessários para o bom funcionamento dos reatores.

Em abril de 2012 os reatores foram inicialmente inoculados com aproximadamente 1,5 L do inóculo escolhido. Nesse primeiro momento houve a intenção de tratar esgoto doméstico real, porém não houve êxito na partida dos reatores. O ensaio de biodegradabilidade (dados não mostrados) usando o inóculo e esgoto real demonstrou a não afinidade entre eles e, dessa forma, optou-se por trabalhar com a ARS.

A partir do dia 30/07/2012 os reatores passaram a operar com a ARS com um tempo de detenção hidráulica (TDH) em torno de 11 horas e uma carga orgânica volumétrica (COV) de aproximadamente 2,0 kg DQO.m⁻³.d⁻¹. Os reatores foram operados em uma temperatura ambiente de aproximadamente 28°C.

As fases de cada um dos reatores podem ser observadas na Tabela 4 e 5.

Tabela 4 - Características operacionais das diversas fases do reator R1.

Reator R1				
Fases	I	II	III	IV
	Aclimação	Estabilização	Adição de sulfato	Lavagem cáustica
Duração	24 dias	28 dias	74 dias	41 dias
TDH	10,3 horas	10,6 horas	10,4 horas	10,8 horas
DQO_{afluente}	1563 mg.L ⁻¹	879 mg.L ⁻¹	913 mg.L ⁻¹	935 mg.L ⁻¹
DQO/SO₄⁻¹	-	-	6,7	6,8
COV	3,1 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹

Fonte: A autora (2013)

Tabela 5 - Características operacionais das diversas fases do reator R2.

Reator R2				
Fases	I	II	III	IV
	Aclimação	Estabilização	Adição de sulfato	Microaeróbio
Duração	24 dias	28 dias	33 dias	83 dias
TDH	11,0 horas	10,6 horas	10,6 horas	11,0 horas
DQO_{afluente}	1563 mg.L ⁻¹	879 mg.L ⁻¹	930 mg.L ⁻¹	903 mg.L ⁻¹
DQO/SO₄⁻¹	-	-	6,6	6,7
COV	3,3 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,1 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹
Vazão de ar	0	0	0	0,2 mL.min ⁻¹

Fonte: A autora (2013)

Nas fases iniciais (I, II e III) os dois reatores foram operados anaerobiamente até que houvesse a estabilização na taxa de remoção da matéria orgânica. Após esse período o R1 continuou operando sem nenhuma modificação, enquanto que o R2 passou a receber pequenas dosagens de oxigênio, tornando-se assim um sistema microaeróbio.

O monitoramento dos reatores foi realizado por meio da coleta e análise de amostras do afluente e efluente. Nas fases iniciais (I, II) os seguintes parâmetros foram observados: DQO filtrada, pH, alcalinidade total, AGVs, vazão do efluente, vazão do biogás, composição do biogás (Ar, CH₄ e CO₂) . Nas fases seguintes foram incluídos os demais parâmetros, a saber: sulfato (amostra filtrada), sulfeto e composição do biogás (NH₃, H₂S e O₂). A frequência e metodologia utilizadas podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6- Frequência e método das análises realizadas no experimento.

Parâmetros	Frequência Semanal	Método	Referência
pH*	3	4500-H-B	APHA (2005)
Temperatura*	3	2550 B	APHA (2005)
AGVs	1 **	Kapp	Ribas, Moraes, Foresti (2007)
Alcalinidade (AT/AB)	1**	2320 B	APHA (2005)
DQO filtrada	3	5220 C	APHA (2005)
Sulfato	3	4500- SO ₄ ²⁻ E	APHA (2005)
Sulfeto	3	4500- S ²⁻ F	APHA (2005)
Composição do biogás	diária	GC/TCD	Carneiro (2012)

Fonte: A autora (2013)

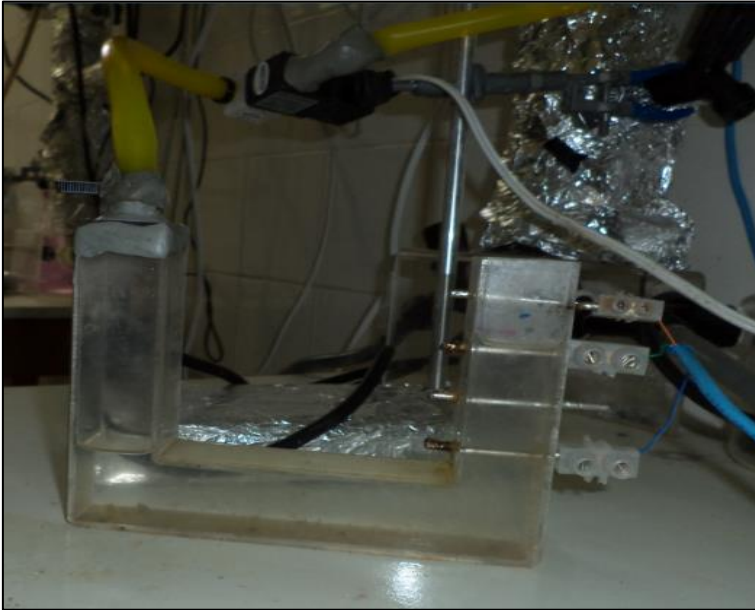
Nota: * os parâmetros temperatura e pH foram determinados pelo uso de uma sonda multiparamétrica.

** realizada uma vez a cada 15 dias

4.4 Monitoramento do biogás

O monitoramento do biogás foi realizado em relação à produção de biogás e sua composição. O volume de biogás produzido diariamente foi quantificado pela variação do deslocamento do líquido contido num recipiente em acrílico, previamente calibrado, contendo água (FIGURA 11). O pulso (sinal) no quadro elétrico era gerado quando havia a produção de biogás suficiente para deslocar o líquido até o sensor de nível contido no recipiente, onde a eletroválvula de três vias que fazia a conexão entre o quadro e o recipiente se abria e gerava o sinal elétrico relativo ao volume do líquido correspondente ao volume de biogás que estava sendo gerado (FIGURA 12). Cada pulso correspondia a um volume de 25 mL de biogás produzido.

Figura 11 - Dispositivo de deslocamento de líquido gerado pela produção de biogás.



Fonte: A autora (2013)

Figura 12 - Quadro elétrico para registro dos pulsos gerados pelo deslocamento de líquido durante a produção de biogás.



Fonte: A autora (2013)

A caracterização de biogás foi realizada em termos de ar ($O_2 + N_2$), CO_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S e O_2 . O Ar, CO_2 e CH_4 foram determinados por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo (GC 17A, marca Shimadzu) com detector de condutividade térmica (TCD), mostrado na Figura 13, com especificações listadas no Quadro 7, conforme metodologia de Carneiro (2012).

Quadro 7 - Condições cromatográficas do GC/TCD utilizadas na análise do biogás no teste de AME.

Parâmetros GC-TCD	
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Volume de injeção (mL)	1
Temperatura do injetor (°C)	40
Gás de arraste	He
Fluxo na coluna (mL/min)	0,7
Temperatura do forno (°C)	50
Temperatura do detector (°C)	200
Tempo de corrida (min)	5

Fonte: Carneiro (2012)

Figura 13 - Cromatógrafo GC17A-TCD utilizado para a determinação da composição do biogás (Ar; CH₄; CO₂).

Fonte: A autora (2013)

Para acompanhar as eficiências de remoção de H₂S, NH₃, bem como a concentração de O₂ nos reatores foi utilizado um medidor individual de gases (Dräger X-am ® 5600, Drägerwerk AG & Co. KGaA, Alemanha). A amostragem do biogás era feita a partir da coleta de um pequeno volume por meio de uma seringa de vidro de 5 mL (Gaslight - Hamilton), o qual era injetado em bulbo de vidro com 125 mL (Supelco, EUA) (FIGURA 14), de modo a diluir o biogás com o ar dentro do bulbo. O bulbo era conectado ao medidor de gases, onde ocorria a sucção do gás por uma bomba até o biogás chegar ao detector, que realizava a leitura de NH₃ e H₂S.

No R1, durante a fase IV, a amostragem do biogás era realizada nos pontos de coleta que estavam localizados antes e após a lavagem cáustica.

A concentração de O₂ dos reatores foi realizada pela conexão do medidor individual de gases ao tubo conectado nos próprios reatores.

Figura 14 - Procedimento de diluição do biogás em bulbo de vidro para quantificação de NH₃ e H₂S.



Fonte: A autora (2013)

Nota: 1- seringa de amostragem; 2- bulbo de 125 mL (Supelco, EUA); 3- Medidor individual de gases

4.5 Análises estatísticas

O programa Statgraphics Centurion XV foi utilizado para a análise estatística dos dados, sendo aplicado o teste de Mann-Whitney, teste não paramétricos que não necessita de uma distribuição de dados específicos, para comparar o desempenho dos reatores durante as diferentes fases experimentais. Os resultados dos testes foram avaliados de acordo com o valor de p . Se $p \leq 0,05$, a hipótese nula é rejeitada, ou seja, os grupos de dados são considerados estatisticamente diferentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os reatores foram operados na faixa mesofílica ($T = 28^{\circ} \text{C}$) durante 175 dias com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de aproximadamente 11 horas.

Durante todo o experimento, os valores de pH permaneceram sempre próximos a neutralidade, com valor mínimo de 6,9 e máximo de 7,8, sendo que o potencial redox (ORP) esteve sempre entre -471 e -493 mV. As concentrações de AGV's mantiveram-se abaixo de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e a alcalinidade total foi aproximadamente de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, não se observou perda de sólidos no decorrer do experimento. Face ao exposto, verifica-se estabilidade operacional ao longo de todas as fases do experimento, sendo a discussão pautada na remoção de matéria orgânica, remoção de sulfeto, produção de biogás e balanço de massa (DQO, oxigênio e enxofre).

5.1 Atividade metanogênica específica

O lodo utilizado na inoculação dos reatores, quando submetido ao teste de AME antes do início da operação, já demonstrou elevada afinidade à glicose, o qual apresentou um valor médio de AME de $0,37 \text{ g DQO/g SSV}\cdot\text{d}$ alcançada em menos de 1 dia. Tal valor foi superior aos encontrados nos testes realizados por Souto *et al.* (2010), que obtiveram $0,11 \text{ g DQO/g SSV}\cdot\text{d}$, e por Chamy e Ramos (2011), que obtiveram AME de dois lodos distintos, com valores de 0,14 e $0,17 \text{ gDQO/gSSV}\cdot\text{d}$, respectivamente. Por outro lado o valor médio encontrado nesse trabalho foi inferior a outros reportados no nosso laboratório com a mesma metodologia como Viana (2011), que obteve AME de $0,72 \text{ g DQO/g SSV}\cdot\text{d}$ e por Carneiro (2012), que obteve AME de $0,63 \text{ g DQO/g SSV}\cdot\text{d}$.

Após a operação dos reatores, ou seja, decorridos 175 dias de operação, um novo teste de AME foi realizado com o objetivo de verificar o efeito da exposição do inóculo ao O_2 fornecido no reator R2 e da capacidade de aclimatação do reator R1.

O resultado de AME obtido no R1 foi de $0,31 \text{ g DQO/g SSV}\cdot\text{d}$, valor bem próximo do valor obtido antes da inoculação, demonstrando, portanto, que a biomassa praticamente não foi afetada. Já no R2, o qual passou pela exposição ao oxigênio durante a fase IV, apresentou valor de AME de $0,13 \text{ g DQO/g SSV}\cdot\text{d}$, indicando possivelmente que a

introdução de oxigênio afetou de forma negativa a biomassa do sistema, em relação a produção de metano. Esse resultado, no entanto, não foi observado no próprio reator, o qual teve sua produção de metano reduzida principalmente pela diluição provocada pelo N₂. Admite-se, então, que a diferença dos resultados dos testes em batelada e no próprio reator possam ser decorrentes das modificações na comunidade microbiana provocadas pelas condições microaeróbias durante todo o período de operação do reator, portanto a nova biomassa formada apresentou uma resposta diferente da comunidade microbiana inicial quando submetida novamente ao teste de batelada.

Outros autores também encontraram valores mais reduzidos para a atividade da biomassa exposta à microaeração. Jenicek *et al.* (2010), ao avaliarem a atividade metanogênica dos reatores microaeróbios, a partir de testes em batelada, utilizando acetato como substrato, encontraram que a biomassa dos reatores submetidos a microaeração mostraram uma AME ligeiramente menor do que dos reatores operados em condições totalmente anaeróbias, apresentando valores de 18 mLCH₄.d⁻¹.g⁻¹SSV e 21 mL.d⁻¹.g⁻¹SSV para condições microaeróbia e totalmente anaeróbias, respectivamente.

Zitomer e Shrouf (2000) submeteram reatores anaeróbios de leite fluidizado à taxas de aeração crescente (0 (controle); 60 ; 120; 225 mL de ar. min⁻¹) e verificaram que as AME de todos os reatores com acetato como substrato apresentaram uma diminuição da taxa de produção de metano em relação à biomassa do reator controle (sem aeração) e também apresentou uma tendência de reduzir a atividade da biomassa com o aumento da taxa de aeração.

A inexistência de outros trabalhos que avaliassem a atividade metanogênica da biomassa exposta à microaeração impediu uma discussão mais ampla sobre o assunto.

5.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

As quantidades de DQO afluente, DQO efluente e eficiência de remoção dos reatores R1 e R2 podem ser visualizados na Tabela 7 com respectivos valores médios e desvios padrão para as fases I a IV dos reatores R1 e R2. Nas Figuras 16 e 17 é exibida a variação dos valores de DQO e das eficiências com o decorrer do tempo para todas as fases de operação dos reatores R1 e R2, respectivamente.

Tabela 7 – Desempenho operacional dos reatores R1 e R2 em termos de eficiência de remoção de DQO.

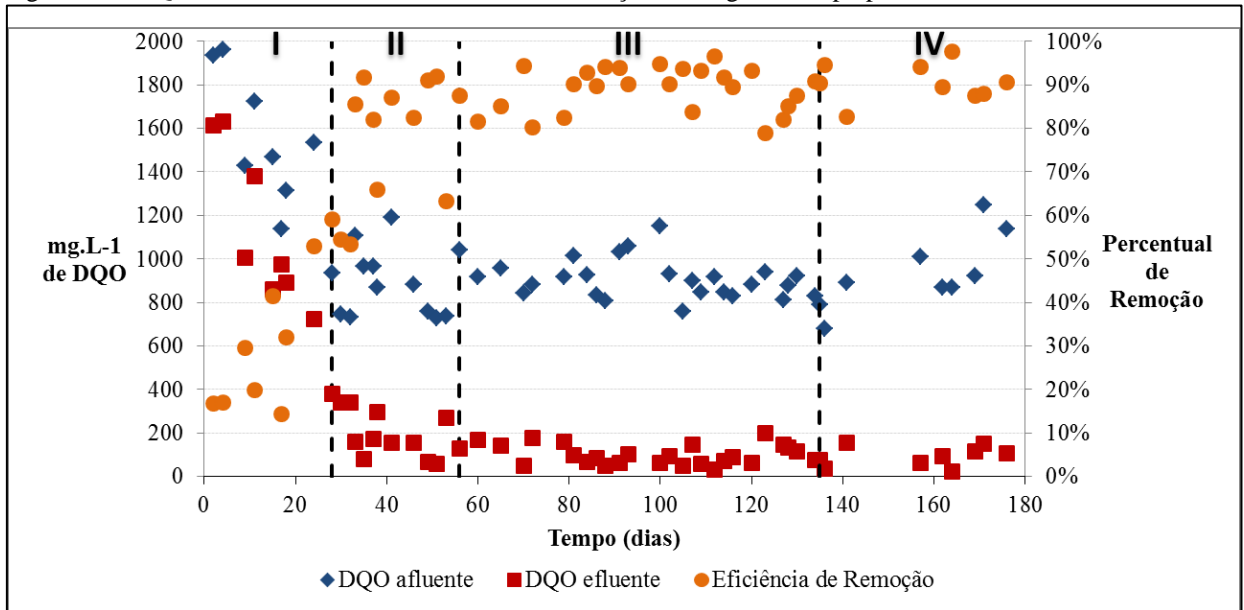
Reator R1				
Fase	I	II	III	IV
	Adaptação	Estabilização	Adição de sulfato	Lavagem cáustica
Duração	24 dias	28 dias	74 dias	41 dias
DQO/SO₄⁻²	-	-	6,7	6,8
COV	3,1 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹
DQO Afluente (mg.L⁻¹)	1563 (292)	879 (147)	913 (95)	935 (174)
DQO Efluente (mg.L⁻¹)	1135 (355)	204(116)	102 (498)	90 (47)
Remoção de DQO (%)	28 (14)	76 (16)	89 (5)	90 (4)
Reator R2				
Fase	I	II	III	IV
	Adaptação	Estabilização	Adição de sulfato	Microaeróbio
Duração	24 dias	28 dias	33 dias	83 dias
DQO/SO₄⁻²	-	-	6,6	6,7
Vazão de ar	0	0	0	0,2 mL.min ⁻¹
COV	3,3 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ³ .dia ⁻¹	2,1 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹
DQO Afluente (mg.L⁻¹)	1563 (292)	879 (147)	930 (92)	923 (122)
DQO Efluente (mg.L⁻¹)	1134 (308)	219 (98)	86 (50)	105 (59)
Remoção de DQO (%)	28 (8)	75 (9)	91 (5)	89 (6)

Fonte: A autora (2013)

Nota: Os valores entre parênteses representam o desvio-padrão

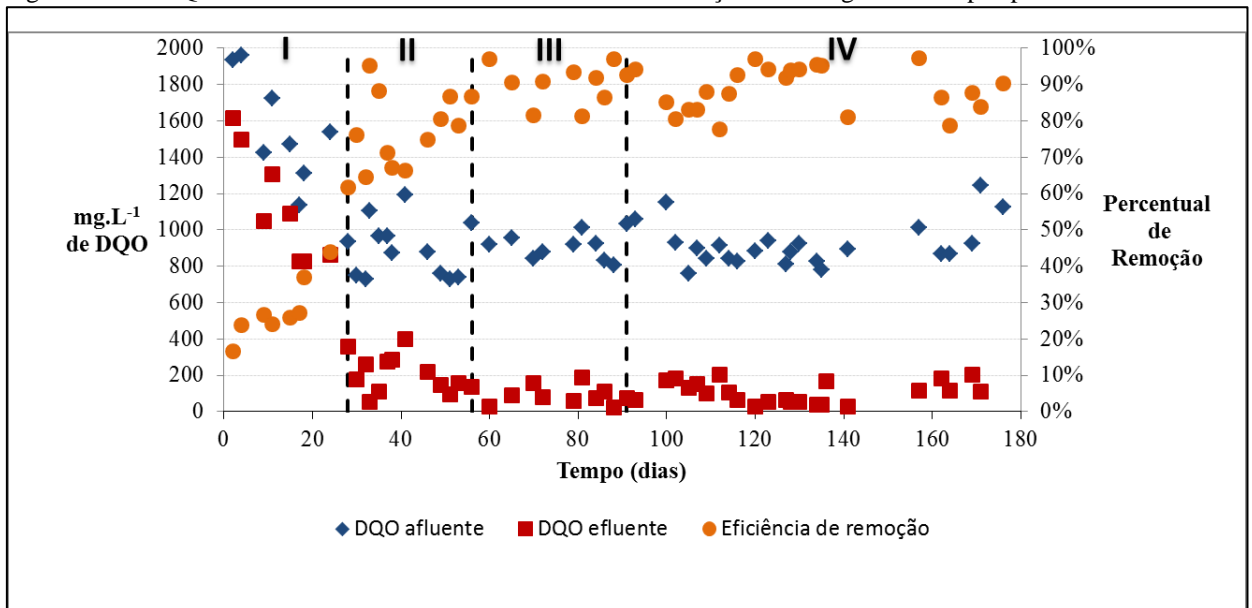
A fase I de ambos os reatores tratou da adaptação ou aclimação, onde foi preparada uma solução com DQO teórica de 2000 mg.L⁻¹. Porém, como observado na Tabela 7, a DQO média encontrada foi 1563 ± 292 mg.L⁻¹, valor abaixo do esperado. Este valor encontrado foi possivelmente resultado da degradação do afluente no recipiente de alimentação, mesmo este estando sob refrigeração. Na tentativa de minimizar tal problema, a preparação do afluente passou a ser realizada diariamente. Como resultado da preparação diária da solução de alimentação pode ser observado que nas fases seguintes houve uma melhor estabilidade na concentração de DQO de entrada, apesar de mesmo assim a quantidade teórica não ser alcançada.

Figura 15 – DQO afluente e efluente e eficiência de remoção ao longo do tempo para o reator R1.



Fonte: A autora (2013)

Figura 16 - DQO afluente e efluente e eficiência de remoção ao longo do tempo para o reator R2



Fonte: A autora (2013)

Mesmo após 24 dias de operação da fase I (R1 e R2), não foram alcançadas remoções significativas de matéria orgânica (Tabela 7), onde são apresentados valores de 28% para ambos os reatores. Diante disso, optou-se por diminuir a DQO de entrada para 1000 mg.L⁻¹. Com tal mudança, uma nova fase foi iniciada, sendo considerada como fase II. Quando, na fase II, remoções acima de 70% estavam sendo obtidas, iniciou-se a fase III, em que havia a adição de sulfato, cuja finalidade era a produção de sulfeto de hidrogênio para posterior estudo de remoção.

Na fase III dos reatores, com o incremento do sulfato, obteve-se uma relação de DQO/SO₄⁻² igual a 6,7 e 6,6, para os reatores R1 e R2, respectivamente. Com isso, parte da DQO passou a ser removida por duas vias metabólicas (sulfetogênese e metanogênese). As eficiências de remoção de DQO nesta fase foram aumentadas para 89% no R1 e 91% no R2, apresentando boa estabilidade em termos de remoção de DQO.

O Reator R2, após 35 dias de operação na fase III, passou a ser operado sob condições microaeróbias, a qual correspondia à fase IV. A remoção de matéria orgânica (DQO) nesta fase não apresentou diferença significativa ($p=0,59$) em relação à fase anterior, que correspondia à fase totalmente anaeróbia (Fase III). Assim, pode-se concluir que a quantidade de oxigênio fornecida ao sistema foi adequada para se remover o H₂S formado, conforme discutido adiante, sem alterar a remoção de DQO.

van der Zee *et al.* (2007) avaliaram a remoção de sulfeto a partir da moderada oxigenação de um reator anaeróbio de leito fluidizado contendo carvão ativado (1,7 L; TDH de 5 dias) e alimentado com água residuária com baixa concentração de sulfato (1,3 mmol S.d⁻¹), o qual foi operado em condições estritamente anaeróbias por aproximadamente 1 ano. Posteriormente, o reator foi submetido à introdução de ar (0,7 – 0,9 m³.m⁻³.d⁻¹) durante 28 dias subsequentes, que correspondeu à fase microaeróbia. Os referidos autores também encontraram que durante a fase microaeróbia a remoção de DQO não apresentou diferença significativa, com valores de 86,3% ± 0,7% e 86,6 % ± 0,7 % para as fases microaeróbia e anaeróbia, respectivamente.

Em outros estudos, porém, foi observada uma melhoria na taxa de remoção de matéria orgânica quando estes foram submetidos à operação microaeróbia (ZITOMER; SHROUT, 2000; KHANAL; HUANG, 2003). O aumento de remoção de DQO nesses casos é atribuído principalmente à oxidação facultativa da matéria orgânica pela presença de oxigênio, ou uma consequência da retirada da toxicidade do sulfeto do sistema.

Nos estudos de Díaz *et al.* (2010) avaliando o desempenho da microaeração de uma digestor de lodo em escala piloto através da aplicação de ar no *headspace* do biodigestor (V_{útil} =200 L; TDH= 20 dias; temperatura de operação de 35° ± 1°C), foram encontradas valores de remoção de DQO ligeiramente superiores na fase microaeróbia em relação à fase anaeróbia, muito embora a diferença não tenha sido significativa.

Jenicek *et al.* (2010) estudando as vantagens da aplicação do sistema microaeróbio em digestores de lodo em escala real com um TDH de 18 dias e operados sob condições mesofílicas (40°C), relatam uma melhoria da biodegradabilidade dos compostos orgânicos observada a partir de um menor valor de DQO efluente encontrado quando os

digestores são submetidos à microaeração. Os referidos autores atribuíram essa melhoria não apenas à complementação dos processos de oxirredução, mas também ao aumento da diversidade microbiana quando comparadas às condições estritamente anaeróbias.

5.3 Sulfato e Sulfeto dissolvidos totais

Os resultados das quantidades de SO_4^{-2} afluyente e efluente, eficiência de remoção de SO_4^{-2} e quantidade de sulfeto dissolvido gerado nos reatores R1 e R2 podem ser visualizados na Tabela 8, com seus respectivos valores médios e desvios padrão para fases III e IV dos reatores R1 e R2. Nas Figuras 19 e 20 é exibida a variação dos valores de SO_4^{-2} de entrada e saída no sistema e também as eficiências de remoção dos reatores R1 e R2, respectivamente.

Tabela 8 – Desempenho operacional dos reatores R1 e R2 em termos de remoção de sulfato e quantidade de sulfeto dissolvido.

Reator R1		
Fase	III Adição de sulfato	IV Lavagem Cáustica
Duração	74 dias	41 dias
DQO/SO_4^{-2}	6,7	6,8
COV	2,0 Kg DQO. $\text{m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$	2,0 Kg DQO. $\text{m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$
SO_4^{-2} Afluyente (mg.L^{-1})	137 (16)	136 (9)
SO_4^{-2} Efluente (mg.L^{-1})	10 (5)	14 (4)
Remoção de SO_4^{-2} (%)	92 (4)	90 (3)
Sulfeto Dissolvido Total (mg.L^{-1})	30 (11)	31 (9)
Reator R2		
Fase	III Adição de sulfato	IV Microaeróbia
Duração	33 dias	83 dias
DQO/SO_4^{-2}	6,6	6,7
Vazão de ar	0	0,2 mL.min^{-1}
COV	2,1 Kg DQO. $\text{m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$	2,0 Kg DQO. $\text{m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$
SO_4^{-2} Afluyente (mg.L^{-1})	141 (16)	134 (16)
SO_4^{-2} Efluente (mg.L^{-1})	9 (4)	14 (7)
Remoção de SO_4^{-2} (%)	94 (3)	90 (5)
Sulfeto Dissolvido Total (mg.L^{-1})	40 (12)	23 (10)

Fonte: A autora (2013)

Nota: Os valores entre parênteses representam o desvio-padrão

Nas fases III e IV de ambos os reatores, observa-se que o sulfato foi quase totalmente consumido pelas BRS, apresentando remoções superiores a 90%, o que indica, portanto, uma boa atividade dos referidos microrganismos.

Na fase IV do reator R2, houve uma redução significativa ($p=0,024$) da eficiência de remoção de sulfato, apesar dos valores se encontrarem bem próximos. Essa redução pode estar associada tanto a uma pequena inibição causada pelo O_2 introduzido no sistema, já que as BRS são consideradas anaeróbias estritas, ou também, pode ser resultado da reoxidação de parte do sulfeto gerado, sendo este transformado novamente em sulfato (equações 16, 17 e 18). De fato, a ligeira diminuição da eficiência de redução de sulfato na fase IV em relação à fase III sugere a segunda hipótese (TABELA 8).

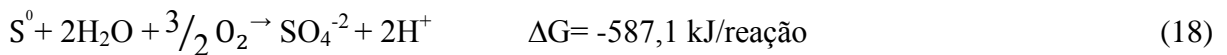
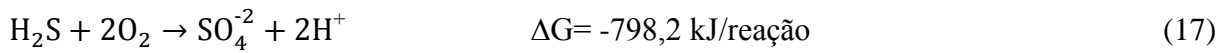
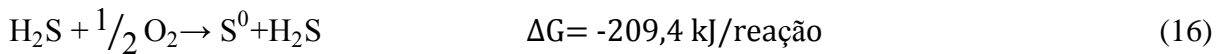
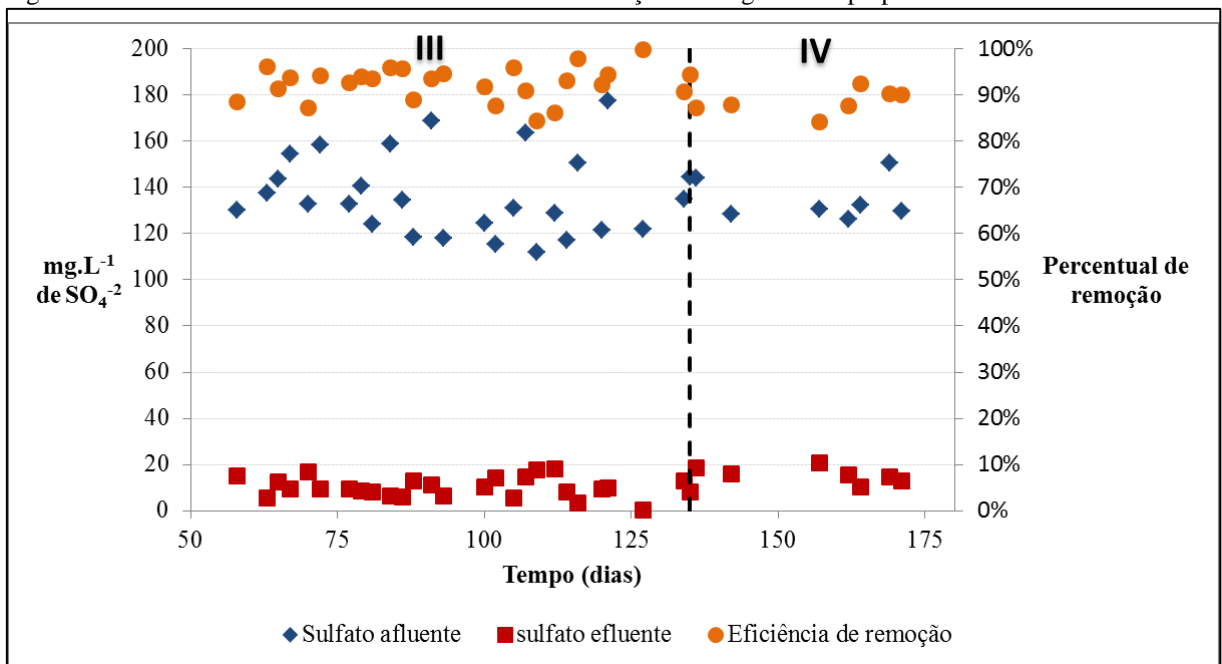
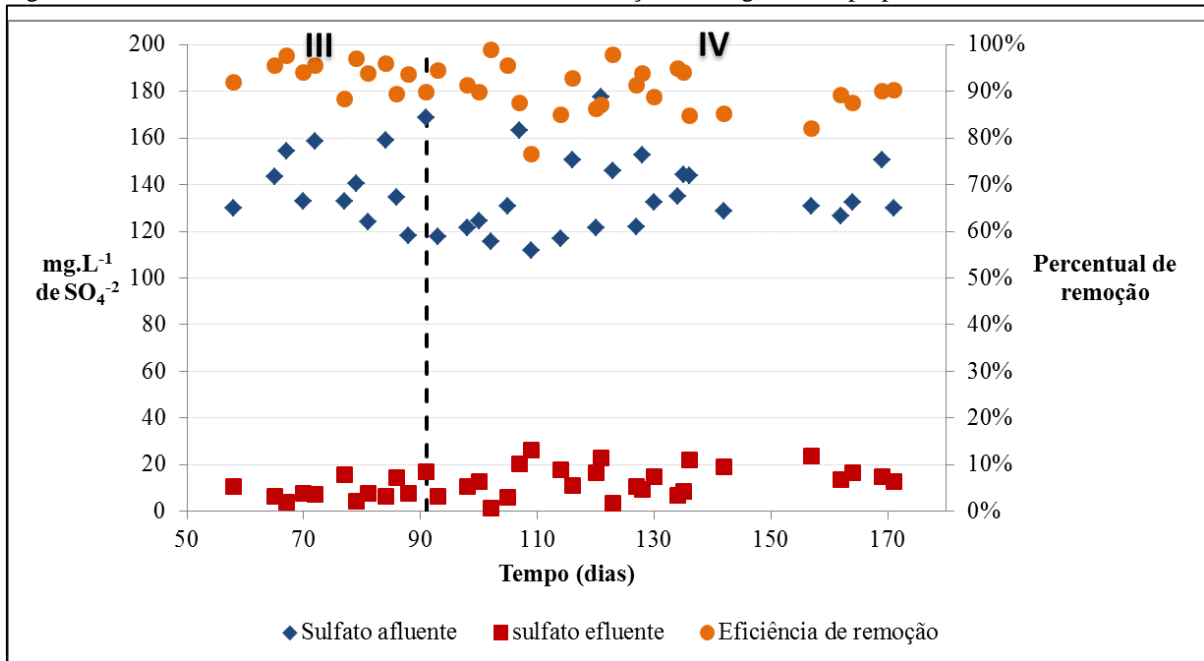


Figura 17 - Sulfato afluente e efluente e eficiência de remoção ao longo do tempo para o reator R1.



Fonte: A autora (2013)

Figura 18 - Sulfato afluente e efluente e eficiência de remoção ao longo do tempo para o reator R2.



Fonte : A autora (2013)

Nos estudos de Zitomer e Shrouf (2000) em reatores mesofílicos ($35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) de leite fluidizado tratando água residuária sintética (mistura de etanol/propionato), a aeração era realizada em um ponto localizado no fundo do leito. Os referidos autores observaram que ocorria um aumento de 30% na concentração efluente de sulfato como resultado da reoxidação do sulfeto durante a micro-oxigenação do sistema.

Duangmanee (2009) realizou ensaios em batelada para avaliar a atividade das BRS quando submetidas à exposição ao O_2 , de modo que foram realizados testes com e sem oxigenação. Os resultados mostraram que após a injeção do ar, houve um aumento na atividade das BRS, especialmente no grupo das BRS que utilizam o hidrogênio como substrato. Este aumento chegou a ser o dobro quando o oxigênio estava presente em pequenas quantidades.

Possivelmente, a introdução de oxigênio em quantidade limitada pode gerar uma oxidação parcial do sulfeto de hidrogênio a compostos intermediários, tais como, enxofre elementar ou tiosulfato (ver equações 16 a 18), os quais podem ser utilizados mais facilmente pelas BRS como aceptores de elétrons, pois a energia de ativação requerida para a utilização do sulfato é muito elevada (MANDIGAN *et al.*, 2009).

Jenicek *et al.* (2011) avaliaram a atividade da biomassa de digestores de lodo operados em escala de laboratório com temperatura de 40°C e TDH de 30 dias, de forma a comparar as mudanças nas atividades microbianas entre as fases microaeróbia e totalmente anaeróbia. Eles encontraram que em condições de aeração limitada as BRS não foram

afetadas pela entrada do oxigênio no sistema, pelo contrário, a atividade dessas bactérias aumentou em 10% quando comparada com a biomassa dos reatores estritamente anaeróbios. Possivelmente houve a oxidação parcial do sulfeto a enxofre elementar, diminuindo a inibição do sulfeto de hidrogênio às BRS.

Sarti (2007) avaliou a influência do oxigênio na redução de sulfato em reatores anaeróbios em batelada utilizando acetato e etanol como substrato e com uma relação DQO/SO₄⁻² de aproximadamente 1,5 e observaram que nos testes na presença de oxigênio a velocidade de consumo de sulfato foi maior se comparado com os reatores controle (sem oxigênio). Foi concluído, portanto, que a atividade da BRS era favorecida na presença de oxigênio. No reator utilizando acetato e com oxigênio, a taxa de remoção de sulfato foi de 97%, enquanto que para o reator controle a taxa foi de 57%. Já para o reator com etanol e oxigênio, a remoção de sulfato foi de 76,6%, enquanto que no reator controle era de 56,6% (SARTI, 2007).

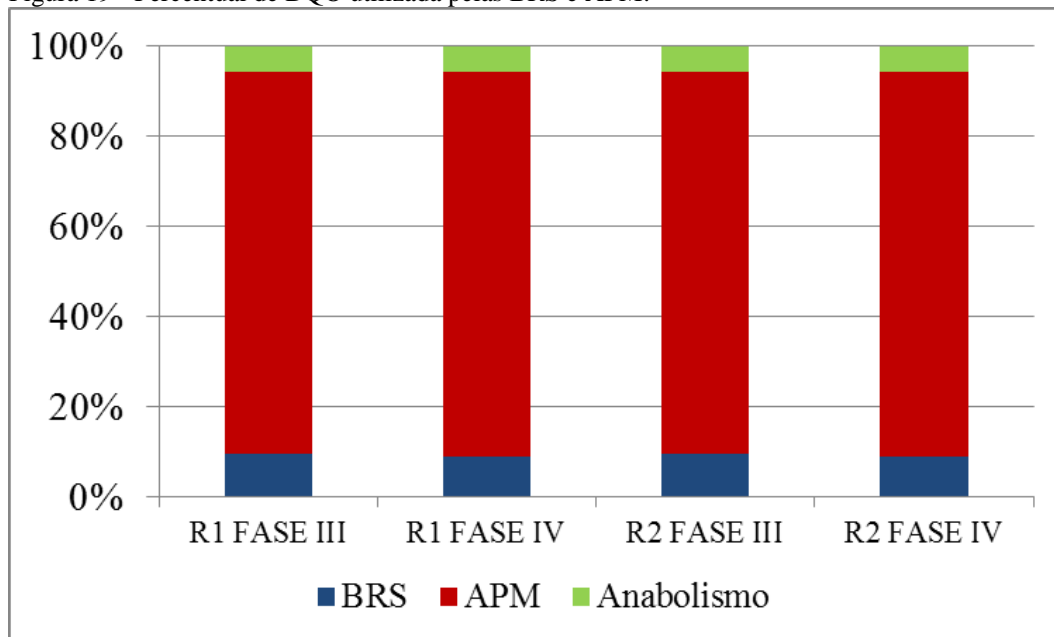
Outro ponto importante na presente investigação é que, apesar da quantidade de oxigênio ter sido bem acima da relação estequiométrica (O₂/S⁻²), não foi observada durante a fase IV do reator R2 uma reoxidação completa do sulfeto que levaria até sulfato, uma vez que houve apenas um ligeiro aumento da quantidade de sulfato efluente no reator. van der Zee *et al.* (2007) também encontraram que a utilização da relação estequiométrica (O₂/S⁻²) de 8-10 vezes acima da relação estequiométrica não levava à oxidação completa do sulfeto.

Conforme já comentado acima, durante a fase III dos reatores, parte da DQO passou a ser removida por duas vias metabólicas (sulfetogênese e metanogênese), onde é sabido que para a redução de 1 mol de SO₄⁻² a S⁻², são necessários 8 mols de elétrons (equação 15), enquanto, para o consumo de 1 mol de O₂, que corresponde a 32 g de DQO, são necessários 4 mols de elétrons (equação 16) . Portanto, para cada 1 g de SO₄⁻² reduzido a S⁻², é consumido 0,67g de O₂.



Dessa forma, com base na quantidade de sulfato removida nos reatores R1 e R2 (TABELA 8), e após a retirada da quantidade de DQO removida utilizada para o crescimento celular (anabolismo), calculadas teoricamente, foram estimadas as quantidades teóricas de DQO utilizada pelas BRS e pelas APM (Figura 19).

Figura 19 - Percentual de DQO utilizada pelas BRS e APM.



Fonte: A autora (2013)

Conforme observado na Figura 19, do total de 811 mg.L^{-1} e 845 de DQO removida nas fases III e IV do R1, respectivamente, tem-se que 78,1 mg.L^{-1} (9,6%) foi utilizada para redução de sulfato durante a fase III, enquanto que 689,9 mg.L^{-1} (84,7%) foi utilizado para metanogênese. Já na fase IV, a quantidade de DQO utilizada para redução de sulfato foi de 75,0 mg.L^{-1} (8,9%), sendo o percentual de 85,4% (722 mg.L^{-1}) utilizado na metanogênese.

Da mesma forma, durante a fase III do R2, do total de 844 mg.L^{-1} de DQO removida, 81,1 mg.L^{-1} (9,6%) foi utilizada para redução de sulfato, enquanto que 715 mg.L^{-1} (84,7%) foi utilizada para metanogênese. Para a fase IV do R2, do total de 817 mg.L^{-1} de DQO removida, 73,8 mg.L^{-1} (9,0%) foi utilizada para redução de sulfato, sendo o percentual de 85,3% (696,8 mg.L^{-1}) utilizada para metanogênese.

Outro ponto importante refere-se à produção teórica de sulfeto, onde se tem que para cada mg de sulfato reduzido são gerados 0,33 mg de sulfeto. Foi observado neste estudo que os valores medidos experimentalmente nas fases III e IV do reator R1 e fase III do R2 (TABELA 8) estiveram bem próximos a essa relação. Por exemplo, nas fases III e IV do R1 o valor teórico calculado foi de 36 mg.L^{-1} e 37 mg.L^{-1} de sulfeto dissolvido, respectivamente, sendo o valor experimental encontrado de 30 mg.L^{-1} para a fase III e 31 mg.L^{-1} para fase IV (TABELA 8). Na fase III no reator R2, o valor teórico calculado foi de 38 mg.L^{-1} de sulfeto dissolvido, tendo sido encontrado o valor de 40 mg.L^{-1} (TABELA 8). Vale-se ressaltar que os valores teóricos foram calculados a partir do pH médio de cada fase.

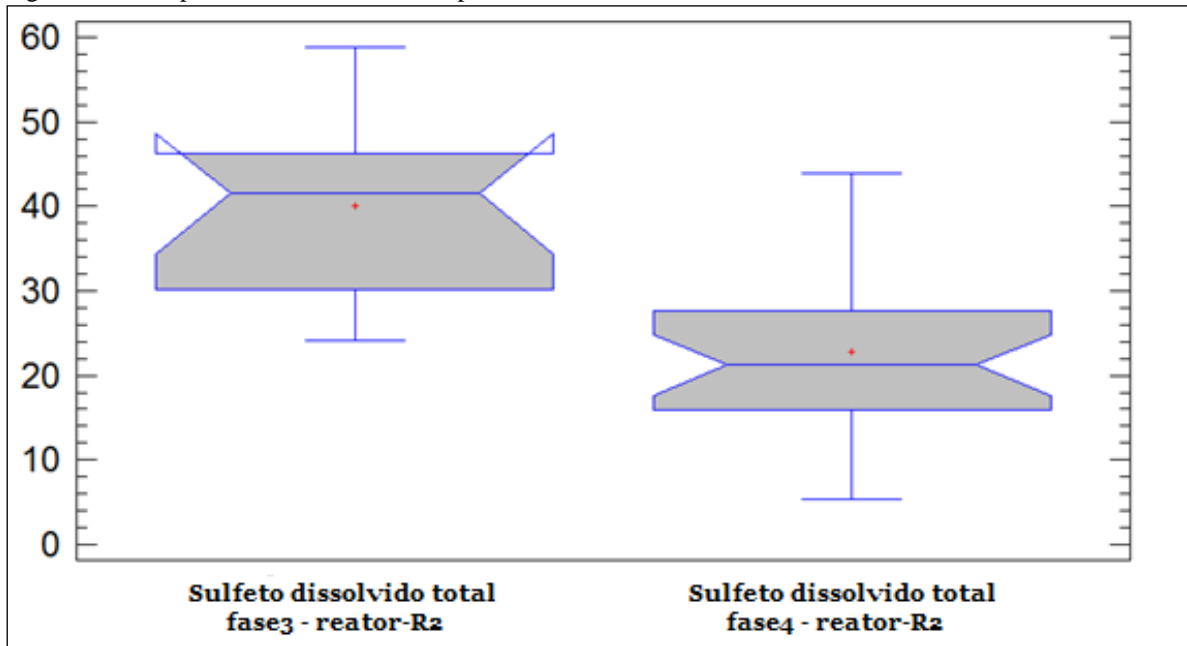
As diferenças observadas entre o valor teórico e o valor experimental ocorrem, pois o sulfato e sulfeto dissolvido no sistema podem seguir diferentes rotas, culminando no seu desaparecimento, sendo ainda bastante sensíveis às mudanças de pH e temperatura. Por exemplo, o sulfeto produzido pode ser assimilado pela biomassa ou precipitado com metais e outros cátions provenientes dos macro e micronutrientes, os quais acabam por se acumular no lodo.

No caso da fase IV do reator R2, a quantidade de sulfeto dissolvido apresentou uma diferença bem discrepante do valor teórico calculado, ou seja, o valor teórico era de 34 mg.L⁻¹ e o valor encontrado foi de 23 mg.L⁻¹ (TABELA 8). Possivelmente, uma parte do sulfeto dissolvido foi oxidado a enxofre elementar, além das outras possibilidades discutidas na fase III.

A Figura 20 apresenta o gráfico de box plot para os resultados de sulfeto dissolvido para as fase III e IV no R2, sendo possível verificar que a microaeração influenciou a redução da quantidade de sulfeto dissolvido durante a fase IV. Possivelmente, o sulfeto dissolvido foi oxidado a enxofre elementar ou outro intermediário, além da precipitação com metais e outros cátions provenientes dos macro e micro-nutrientes. van der Zee *et al.* (2007) encontraram resultados semelhantes em seus estudos, porém a introdução de ar no sistema foi realizada na entrada da alimentação afluenta, ou seja, na fase líquida. Eles encontraram que durante a operação totalmente anaeróbia, a quantidade de sulfeto dissolvido correspondia a 29,4 mg S.d⁻¹ enquanto que na fase microaeróbia esse valor foi reduzido para apenas 8,6 mg S.d⁻¹.

Khanal (2002) utilizou reatores anaeróbios em fluxo contínuo (35°C, TDH de 3 dias) tratando água residuária sintética com glicose como fonte de carbono e diferentes concentrações de sulfato afluenta de 1000, 3000 e 5000 mg.L⁻¹. O referido autor encontrou concentrações de sulfeto dissolvido de 16, 327 e 486 mg.S.L⁻¹, respectivamente, sendo obtidos níveis indetectáveis de sulfeto dissolvido quando o sistema era submetido à oxigenação. Esta foi realizada na linha de recirculação do biogás a partir da utilização de oxigênio puro, tendo a vazão controlada a partir do potencial redox (ORP).

Figura 20 - Box plot do sulfeto dissolvido para as fases III e IV no R2.



Fonte: A autora (2013)

Por outro lado, os nossos resultados diferem dos estudos de Díaz *et al.* (2010), os quais encontraram que as quantidades de sulfeto dissolvido permaneciam constantes (sem redução) comparada à fase totalmente anaeróbia, a partir da injeção de ar ($1,27 \text{ N m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ de lodo alimentado) no *headspace* de um digestor de lodo em escala piloto com volume útil de 200L e operado com um TDH de 20 dias. Díaz *et al.* (2011a) avaliando a aeração no *headspace* de digestores de lodo ($V_{\text{útil}} = 200\text{L}$; TDH = 20 dias) e recirculação de lodo como método de mistura, encontraram que o sulfeto dissolvido da fase microaeróbia era bem próximo da fase totalmente anaeróbia. Entretanto, alterando o método de mistura do digestor para a recirculação do biogás, os referidos autores obtiveram reduções nas quantidades de sulfeto dissolvido no digestor, como resultado de um melhor contato entre as fases líquida e gasosa do sistema.

5.4 Biogás

5.4.1 Reator R1

A Tabela 9 traz os valores médios das concentrações e vazões molares dos gases Ar, CH₄, CO₂, H₂S e NH₃ nas fases I a IV do reator R1. Observa-se que na fase I, mesmo com uma baixa remoção de DQO (28%), a concentração de metano foi superior a 70%. Vale ressaltar que este valor foi obtido a partir de poucas análises realizadas após alguns dias de

operação do reator, compreendendo já no período final da fase I. A fase II, que correspondia à fase de estabilização, apresentou valores elevados de CH_4 ($79\% \pm 4,0$). Na fase III essa concentração foi ligeiramente menor ($75,2\% \pm 5,0$). Entretanto, os estudos estatísticos de comparação das médias das vazões molares das fases II e III demonstraram não haver diferença significativa (p igual a 0,56).

Com a adição de sulfato durante a fase III esperava-se uma redução na produção de metano, uma vez que parte da matéria orgânica seria desviada para a redução de sulfato. Entretanto, como observado, isso não ocorreu ($p=0,56$), já que nesta fase uma maior quantidade de DQO foi removida e, dessa forma, a quantidade desviada para a redução de sulfato não reduziu a produção de metano.

Tabela 9 - Valores médios das concentrações e vazões molares dos gases Ar, CH_4 , CO_2 , H_2S e NH_3 nas fases I a IV do reator R1.

Reator R1					
Fase	I Aclimação	II Estabilização	III Adição de sulfato	IV Lavagem Cáustica	
Duração	24 dias	28 dias	74 dias	41 dias	
DQO/ SO_4^{-2}	-	-	6,7	6,8	
COV	3,1 Kg DQO. $\text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$	2,0 Kg DQO. $\text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$	2,0 Kg DQO. $\text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$	2,0 Kg DQO. $\text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$	
				Antes	Após
% Ar	16,5 (0,89)	13,8 (4,63)	16,6 (5,17)	26,4 (5,97)	29,4 (6,98)
% CH_4	75,2 (0,60)	79,0 (3,64)	75,3 (4,59)	66,9 (5,44)	70,5 (6,93)
% CO_2	8,37 (1,49)	7,26 (1,06)	6,72 (0,45)	5,75 (0,56)	0
% H_2S	-	-	0,28 (0,04)	0,21 (0,07)	0
% NH_3	-	-	0,87 (0,59)	0,67 (0,36)	0
Ar ($\text{mmol} \cdot \text{d}^{-1}$)	6,81 (0,37)	6,31 (2,12)	7,71 (2,42)	12,5 (2,83)	13,9 (3,31)
CH_4 ($\text{mmol} \cdot \text{d}^{-1}$)	31,1 (0,25)	36,1 (1,67)	35,8 (2,23)	31,7 (2,58)	33,4 (3,29)
CO_2 ($\text{mmol} \cdot \text{d}^{-1}$)	3,46 (0,61)	3,32 (0,48)	3,19 (0,21)	2,73 (0,26)	0
H_2S ($\text{mmol} \cdot \text{d}^{-1}$)	-	-	0,13 (0,02)	0,10 (0,04)	0
NH_3 ($\text{mmol} \cdot \text{d}^{-1}$)	-	-	0,41 (0,28)	0,32 (0,17)	0

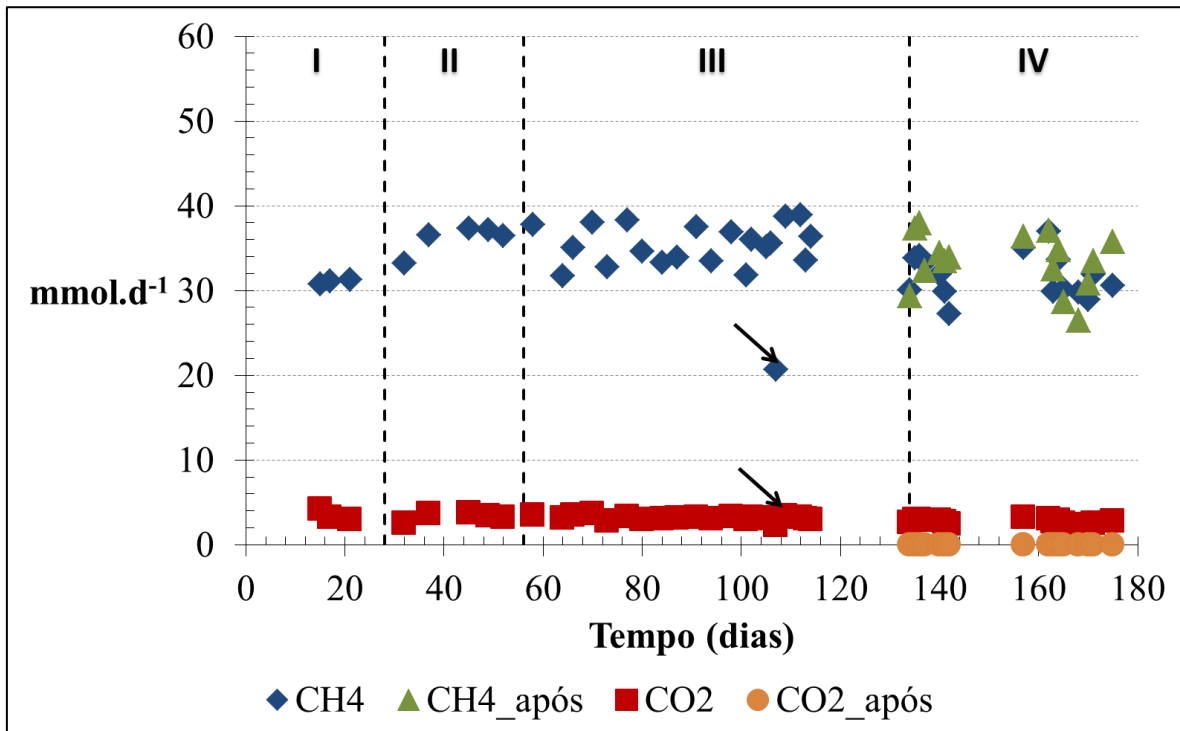
Fonte: A autora (2013)

Nota 1: Valores entre parênteses correspondem aos desvios padrão.

Nota 2: Na fase IV as colunas antes e após correspondem os pontos de amostragem de biogás antes e após da passagem deste pela solução de lavagem cáustica.

A Figura 21 mostra as variações das vazões molares dos gases (CH_4 , CO_2) ao longo do tempo, para as fases I a IV do reator R1. Os pontos indicados pelas setas correspondem a falhas operacionais, onde foi constatada entrada de ar no sistema e consequente redução da concentração de CH_4 e CO_2 . Percebe-se que apesar da introdução de um sistema de tratamento de gases (absorção alcalina – NaOH), as concentrações tanto de metano como dióxido de carbono, nas fases III e fase IV (no ponto anterior a lavagem) não foram alteradas ao longo da operação do sistema.

Figura 21 - Variações das vazões molares dos gases (CH_4 , CO_2) ao longo do tempo para as fases I a IV do reator R1.

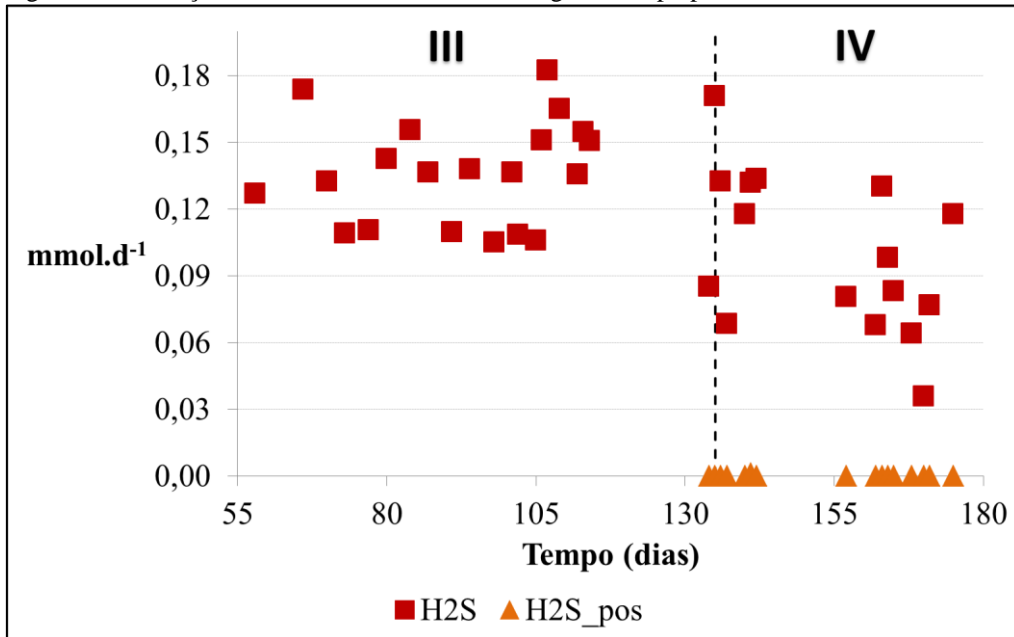


Fonte: A autora (2013)

Ainda em relação ao reator R1, observa-se nas Figuras 21 e 22 que as remoções de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono foram praticamente completas, atingindo 100% em todos os pontos de análises. No entanto, quando se utiliza a técnica de absorção alcalina para tratar o H_2S , apesar de se ter bons resultados, como mostrado no presente estudo, a mesma solução alcalina também possui alta reatividade com o CO_2 , o que leva a um consumo da solução mais rapidamente. Além disso, a natureza perigosa desses produtos acarreta risco no transporte e manuseio durante a etapa de preparação da solução, além de que os subprodutos gerados durante a lavagem representam também uma limitação da tecnologia.

Quando se pretende remover apenas o H_2S é necessária a adoção de técnicas mais seletivas, como a utilização de sais metálicos (acetato de zinco ou cloreto férrico). Outro resultado interessante é a remoção completa do gás amoníaco (NH_3) (Tabela 9). Uma hipótese que pode ser levantada é a que o gás amoníaco estava reagindo com íons OH^- da solução e formando o hidróxido de amônio.

Figura 22 - Variação da vazão molar do H₂S ao longo do tempo para as fases III e IV do reator R1.



Fonte: A autora (2013)

Nota: A fase IV corresponde ao processo de lavagem cáustica e os valores representados pelos quadrados são relativos ao ponto antes da lavagem e os valores representados pelos triângulos são valores após a lavagem.

5.4.2 Reator R2

A Tabela 10 traz os valores médios das concentrações e vazões molares dos gases O₂, N₂, CH₄, CO₂, H₂S e NH₃ nas fases I a IV do reator R2. Conforme discutido no R1, apesar da baixa remoção de DQO (28%) foram encontrados valores médios acima de 70% para o metano, enquanto para o CO₂ foram encontrados valores médios acima de 15%. Vale-se ressaltar que este valor foi obtido a partir de poucas análises realizadas após alguns dias de operação do reator, compreendendo já no período final da fase I.

A fase II, que correspondia à fase de estabilização, apresentou valores elevados de CH₄ (79,2% ± 3,0). Já na fase III essa concentração foi ligeiramente menor (76,2% ± 3,0). Comparando-se as vazões molares das duas fases obteve-se um valor de p de 0,007, mostrando-se, portanto, estatisticamente diferentes. Observa-se, portanto, um resultado diferente do ocorrido no reator R1, embora a quantidade de matéria orgânica removida na fase III também tenha sido mais elevada. Provavelmente, as bactérias redutoras de sulfato estavam mais adaptadas e/ou desenvolvidas no R2, com isso uma maior quantidade de matéria orgânica foi desviada para as reações de sulfotogênese.

Tabela 10 - Valores médios das concentrações e vazões molares dos gases O₂, N₂, CH₄, CO₂, H₂S e NH₃ nas fases I a IV do reator R2.

Reator - R2				
Fase	I	II	III	IV
	Aclimação	Estabilização	Adição de sulfato	Microaeróbia
Duração	24 dias	28 dias	33 dias	83 dias
DQO/SO₄⁻²	-	-	6,6	6,7
Vazão de ar	0	0	0	0,2 mL.min ⁻¹
COV	3,3 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,1 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹	2,0 Kg DQO. m ⁻³ .dia ⁻¹
% O₂	-	-	0,04 (0,10)	0,76 (0,42)
% N₂	16,8 (2,4)	14,2 (4,0)	16,5 (3,2)	42,3 (10,6)
% CH₄	74,6 (3,5)	79,2 (3,0)	76,2 (3,0)	52,4 (9,83)
% CO₂	8,7 (1,1)	6,7 (1,0)	5,7 (0,2)	4,53 (1,07)
% H₂S	-	-	0,28 (0,03)	0,02 (0,02)
% NH₃	-	-	1,3 (0,4)	0,05 (0,07)
O₂ (mmol.d⁻¹)	-	-	-	-
N₂ (mmol.d⁻¹)	7,47 (1,06)	8,73 (2,48)	8,55 (1,64)	23,1 (5,72)
CH₄ (mmol.d⁻¹)	33,2 (1,57)	48,8 (1,95)	39,5 (1,54)	28,6 (5,31)
CO₂ (mmol.d⁻¹)	3,87 (0,51)	4,10 (0,59)	2,95 (0,11)	2,48 (0,58)
H₂S (mmol.d⁻¹)	-	-	0,15 (0,02)	0,01 (0,01)
NH₃ (mmol.d⁻¹)	-	-	0,68 (0,22)	0,03 (0,04)

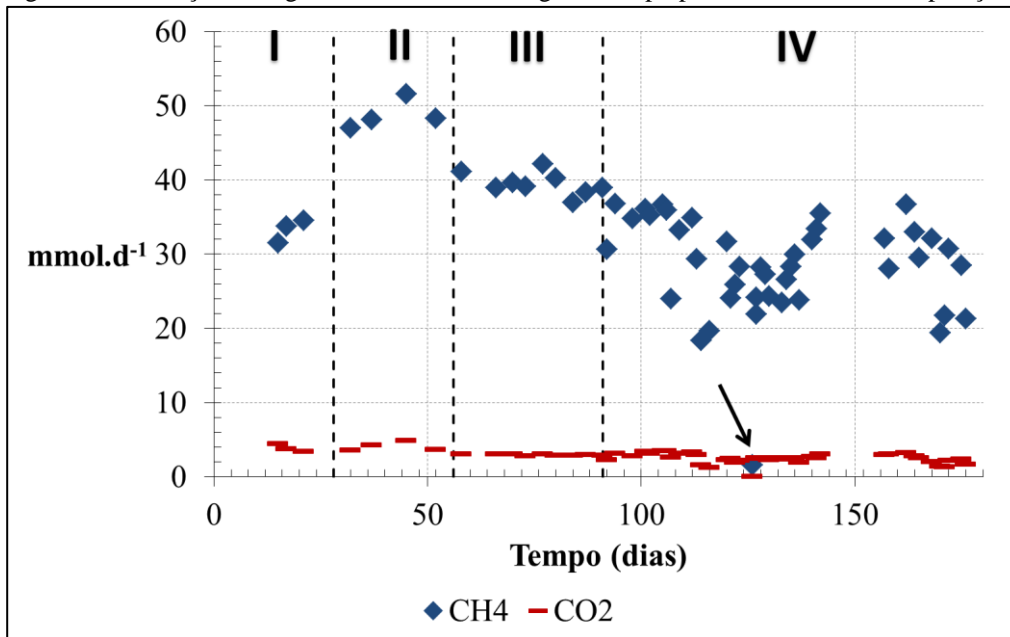
Fonte: A autora (2013)

Nota 1: Valores entre parênteses correspondem aos desvios padrão

A Figura 23 traz as variações dos gases CH₄ e CO₂ ao longo do tempo nas fases de operação do reator R2. É possível observar na Figura 23 uma redução (28%) da concentração de CH₄ durante a fase em que ocorreu a introdução de ar no *headspace* do reator (fase IV). Assim, durante a fase totalmente anaeróbia, a concentração apresentou uma média de 76,2 % ± 3,0%, enquanto que na fase microaeróbia foi obtida uma concentração média de 52,4 % ± 9,0.

Comparando as vazões molares de CH₄ entre as fases III e IV tem-se que estas apresentaram diferenças estatísticas com um p de 0,000004. Essa redução da concentração de metano deve-se em parte pela diluição provocada pelo N₂ durante a introdução de ar no sistema. Verifica-se que durante a fase totalmente anaeróbia (fase III da Tabela 10) a concentração média de N₂ é de 16,5% ± 3,2, enquanto que na fase microaeróbia (fase IV) essa concentração média elevou-se para 42,3% ± 10,7. Díaz *et al.* (2010) avaliaram os sistemas microaeróbios através da injeção de ar e oxigênio puro para remoção de sulfeto de hidrogênio em digestores de lodo e observaram uma grande quantidade de N₂ no sistema. Assim, os referidos autores decidiram diminuir a quantidade de ar injetado, de modo a otimizar a quantidade de oxigênio dosado sem que houvesse uma perda significativa na concentração de CH₄ e ainda assim se conseguir reduzir a quantidade de H₂S a níveis desejáveis.

Figura 23 - Variações dos gases CH₄ e CO₂ ao longo do tempo para todas as fases de operação do reator R2.



Fonte : A autora (2013)

Além da diminuição do potencial energético pela presença do N₂ no biogás, outro problema observado foi a geração de NO_x quando o biogás é submetido a combustão, além do fato de o processo de remoção de N₂ ser extremamente caro. Quando o biogás se destina a produção de energia o custo/benefício da utilização do ar na microaeração deve ser avaliado, já que a presença de N₂ reduz o potencial energético do biogás.

Porpathan, Ramesh e Nagalingam (2008) constataram que uma redução de metano de 70% para 59% resultou em uma perda de desempenho do motor de ignição de apenas 0,9%. No entanto, se o projeto contemplar um novo motor, não haverá problema, já que a escolha do conjunto motogerador será de acordo com potencial energético do biogás.

Jenicek *et al.* (2008) também utilizaram o ar como fonte de micro-oxigenação no fluxo de recirculação do biogás de reatores mesofílicos em escala real tratando lodo e encontram apenas uma pequena redução da concentração de CH₄, contrariando os resultados desta pesquisa. Porém, eles não indicaram a quantidade de nitrogênio presente no biogás. Dessa forma, como já mencionado acima, acredita-se que a diminuição do percentual de metano no biogás obtido em nossos estudos, deva-se a grande presença de nitrogênio do biogás, e não necessariamente a uma inibição nos microrganismos metanogênicos pelo oxigênio.

Diaz *et al.* (2010), utilizando o ar para se obter condições microaeróbias, encontraram uma redução da concentração de CH₄ e CO₂ como resultado da diluição pelo

nitrogênio, sendo também verificada uma maior produção de biogás nessas condições, devido ao nitrogênio que era introduzido ao sistema.

Porém, nas pesquisas de Díaz *et al.* (2011a; 2011b), que utilizaram o oxigênio puro, e não o ar atmosférico, para realizar a micro-oxigenação de biodigestores de lodo, não foram reportadas diferenças significativas na concentração de CH₄, demonstrando, portanto, que este é um método seguro para se conseguir a redução de sulfeto do biogás ao mesmo tempo em que o conteúdo energético do biogás é preservado.

A manutenção da atividade metanogênica no sistema microaerado demonstra a capacidade dos organismos anaeróbios estritos de sobreviverem sob limitada oxigenação. Essa capacidade ocorre principalmente devido à tolerância intrínseca de algumas espécies, ao rápido consumo desse oxigênio por organismos facultativos e às barreiras difusionais, ou seja, a dificuldade de o oxigênio se difundir para interior dos agregados microbianos que crescem aderidos ou em suspensão (BOTHEJU: BAKKE, 2011).

Em alguns estudos (BOTHEJU *et al.* 2010b; JENICEK *et al.*, 2010), onde houve a redução da concentração de CH₄, é possível observar que parte dessa redução se deu pelo desvio do O₂ utilizado pelos microrganismos facultativos para oxidação aeróbia da matéria orgânica e, conseqüentemente, levando ao aumento de CO₂. Observando os dados da Tabela 10 é possível notar que a concentração CO₂ nas fases III e IV foi de 5,7 % ± 0,2% e 4,5 % ± 1,1 %, respectivamente. Constata-se, portanto, que houve uma redução na concentração, porém pode estar simplesmente associada à diluição pela introdução de ar no sistema.

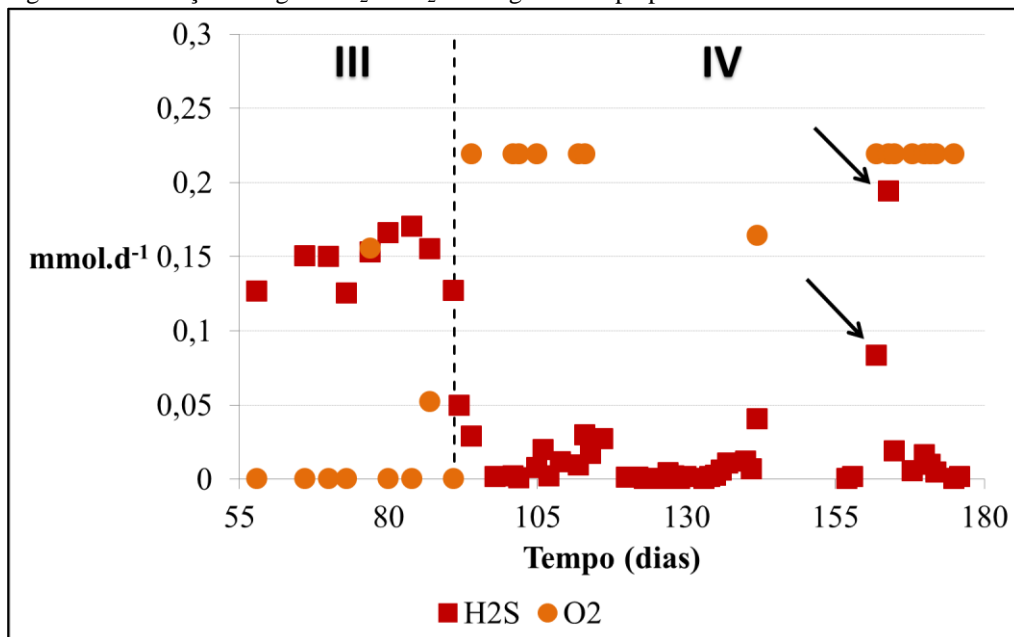
Considerando que todo o excesso de nitrogênio na fase IV é proveniente da introdução do ar ao sistema para a oxidação do sulfeto de hidrogênio, os valores médios de CH₄ e CO₂ recalculados, e excluindo os valores de N₂, são de 75,9% e 6,52%, respectivamente, os quais ficaram próximos aos da fase III. Como o valor de CO₂ foi ligeiramente superior ao da fase III, pode-se afirmar que houve a utilização do O₂ pela via aeróbia, como corrobora o balanço de oxigênio mostrado na seção 5.5.

Khanal e Huang (2003) testaram diferentes concentrações de sulfato afluyente (1000, 3000 e 6000 mg.L⁻¹) e compararam a oxigenação (O₂ puro) desse sistema em relação à quantidade de metano produzido. Para o estudo, foram utilizados filtros anaeróbios ascendentes empacotados com esferas plásticas e operados em uma temperatura de 35°C e TDH de 3 dias, sendo alimentados por um efluente sintético. Nas condições operadas com 1000 e 3000 mg.L⁻¹ de sulfato afluyente a oxigenação do sistema reduziu as concentrações de metano em 15,5% e 6,2%, respectivamente, comparadas com a operação sem a introdução de oxigênio. Essa redução foi explicada pelo desvio na rota metabólica da matéria orgânica, a

qual passou a ser consumida pelos microrganismos facultativos, produzindo CO_2 como produto final da reação. Na condição onde foi utilizada uma alta concentração de sulfato afluente (6000 mg.L^{-1}), foi observada uma maior produção de metano e um aumento de 45,9% da atividade metanogênica, possivelmente pela eliminação da inibição que o sulfeto de hidrogênio pode causar nas arqueias metanogênicas.

Na Figura 24 pode observar a variação dos gases H_2S e O_2 para as fases III e IV do R2. É possível constatar que durante a fase de microaeração (fase IV), a partir da injeção de ar no *headspace* do reator, houve uma nítida redução de H_2S no biogás, alcançando uma eficiência de remoção igual a 94%. Assim, durante a fase III, foi obtida uma concentração média de H_2S de $0,28 \pm 0,03 \%$, sendo reduzida para $0,016 \pm 0,02 \%$ na fase IV (TABELA 10). Durante a coleta do biogás realizada na fase IV foi possível perceber uma significativa atenuação do odor desagradável.

Figura 24 - Variação dos gases H_2S e O_2 ao longo do tempo para as fases III e IV do reator R2.



Fonte : A autora (2013)

Várias pesquisas (DUANGMANEE, 2009; JENICEK *et al.*, 2008, 2010; VAN DER ZEE *et al.*, 2007) utilizando a microaeração obtiveram resultados semelhantes aos obtidos no presente estudo, com remoções próximas a 100%. Assim, demonstra-se que a injeção de pequenas quantidades de oxigênio no sistema anaeróbio é uma técnica viável de dessulfurização.

Jenicek *et al.* (2008, 2010) avaliaram a microaeração como método para dessulfurização do biogás produzido em um digestor de lodo em escala real, e encontraram

uma remoção da concentração de H₂S no biogás superior a 99%. Nos últimos estudos, dois reatores foram avaliados, permanecendo sob operação anaeróbio em um primeiro momento e, após alguns dias, passando a operar sob microaeração. No primeiro reator durante a fase anaeróbia, uma concentração inicial de H₂S de 4380 mg.Nm⁻³ foi encontrada e, logo após a injeção de ar, essa concentração caiu para 41 mg.Nm⁻³; no segundo reator a concentração antes da microaeração foi 7580 mg.Nm⁻³, caindo para 72 mg.Nm⁻³ na fase microaeróbia.

Tartakovsky *et al.* (2011) utilizaram dois reatores UASB em escala de bancada com volume de 0,5 L e 3,5 L e operados com TDH entre 6h e 12 h, os quais foram equipados com eletrodos situados na região da manta de lodo com intuito de promover a eletrólise da H₂O e, dessa forma, proporcionar condições microaeróbias pela liberação contínua de O₂. Os resultados obtidos no referido estudo demonstram que o O₂ liberado permitiu uma remoção de H₂S do biogás quase completa, com níveis abaixo do limite de detecção do método de análise. A remoção de H₂S se deu quase que de forma imediata quando se iniciou o processo de eletrólise no reator.

Diaz *et al.* (2010) avaliaram o fornecimento de ar e O₂ puro no *headspace* do biodigestor de lodo como forma de dessulfurização do biogás e observaram que houve remoções de H₂S do biogás sempre acima de 97% em ambos os modos de aeração. Antes da injeção de O₂ e ar no sistema, a concentração de H₂S encontrada no biogás era de 15.811 ± 1.277 mg.Nm⁻³ e 14.075 ± 284 mg.Nm⁻³, respectivamente, e após a injeção, a concentração de H₂S reduziu para 116 ± 76 mg.Nm⁻³ e 55 ± 97 mg.Nm⁻³, respectivamente.

Como observado na Figura 24, os pontos assinalados com setas correspondem a concentrações de H₂S acima dos valores normalmente encontrados, frutos de um período de falha no sistema de microaeração. Verifica-se com o reestabelecimento da microaeração que a recuperação é quase que instantânea, e os valores da concentração de H₂S no biogás caem quase que instantaneamente.

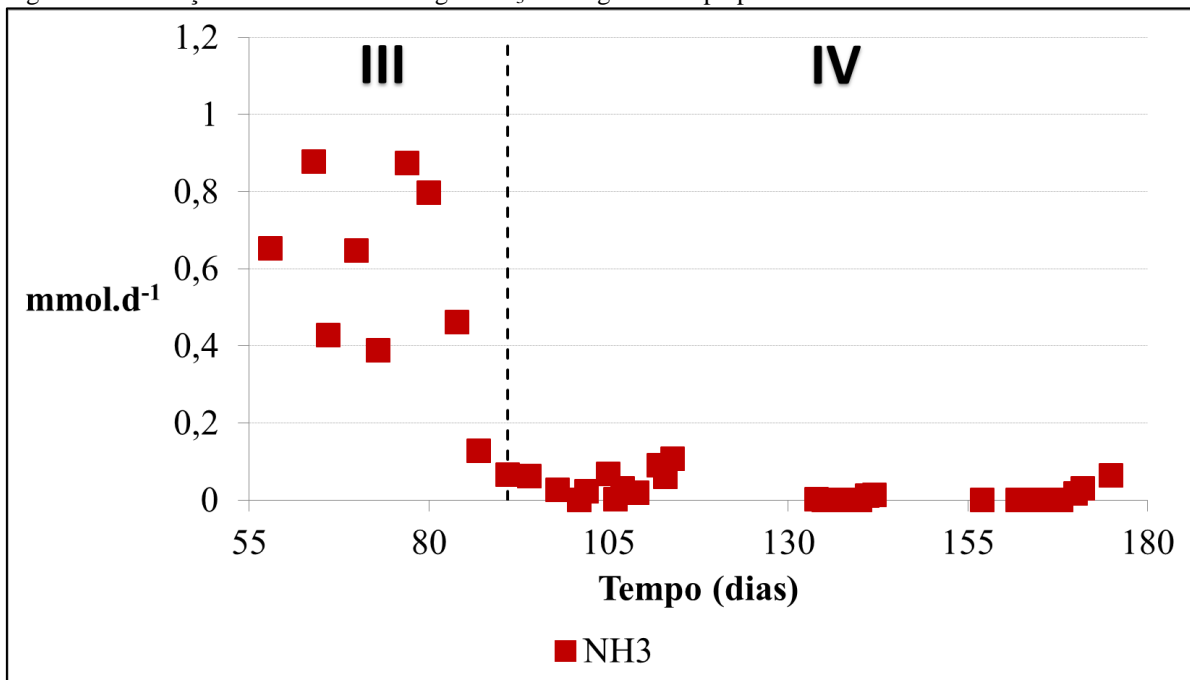
No estudo de Díaz e Fdz-Polanco (2012) com o intuito de avaliar a robustez do sistema em condições de falta e excesso de oxigênio, eles observaram que com a parada da microaeração resultava em um aumento na concentração de H₂S para níveis elevados após 7 horas da parada. Ao retornar aos níveis normais de microaeração, a remoção de sulfeto se recuperou somente após 28 horas, porém, não afetou a sua capacidade de remoção que se reestabeleceu aos níveis anteriores.

van der Zee *et al.* (2007) também relatam que mesmo após o retorno da microaeração, um maior tempo foi necessário para alcançar níveis de H₂S observados anteriormente ao problema. Possivelmente tal comportamento foi devido a maior

concentração do sulfeto no reator, em decorrência da sua não conversão em S^0 durante o período sem a microaeração.

A concentração de NH_3 gasoso ao longo do tempo para o reator R2 é mostrada na Figura 25. Observa-se na fase III que a concentração média encontrada foi de $1,3\% \pm 0,43\%$, a qual caiu drasticamente na fase IV (microaeróbia), alcançando valores de $0,054\% \pm 0,06\%$, ou seja, uma redução de aproximadamente 96%. Os estudos sobre microaeração até então realizados não trazem resultados sobre a concentração de amônia no biogás. Podem-se levantar duas hipóteses: a primeira, que tal diminuição ocorreu devido à oxidação desse gás a nitrito ou nitrato. No entanto, tais compostos não foram detectados pelos métodos analíticos utilizados. A segunda hipótese é que devido à mudança de condição anaeróbia à microaeróbia, houve um aumento do requerimento nutricional dos microrganismos que se desenvolveram durante a última condição, o que resultou, portanto, em um maior consumo de nitrogênio para anabolismo celular.

Figura 25 - Variação da vazão molar do gás NH_3 ao longo do tempo para as fases III e IV do reator R2.



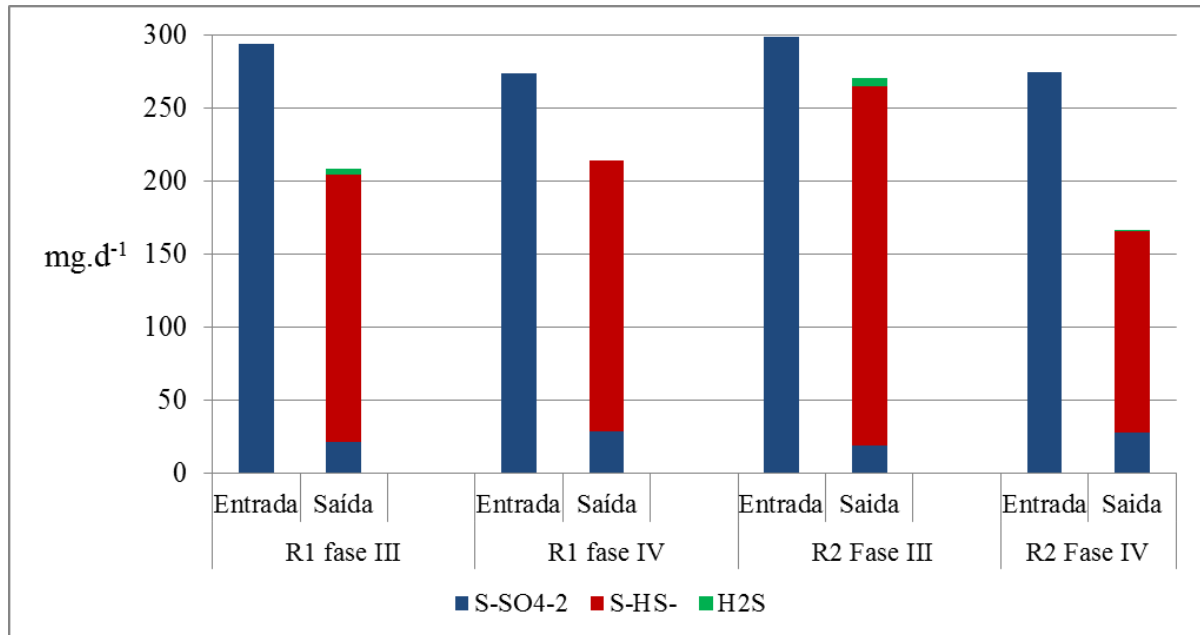
Fonte : A autora (2013)

5.5 Balanços de Enxofre e Oxigênio

Os valores médios em $mg.d^{-1}$ de enxofre da entrada e saída nos reatores R1 e R2, durante as fases III e IV, são apresentados na Figura 26. Para o cálculo do balanço de enxofre

foi utilizada na entrada a quantidade de enxofre adicionada, ou seja, apenas a carga de sulfato afluente ao reator, sendo que na saída foram considerados os valores médios de sulfato efluente, sulfeto dissolvido efluente e sulfeto no biogás, não sendo consideradas no balanço as frações de enxofre que foram precipitadas ou absorvidas no lodo efluente ou retido no reator.

Figura 26 - Valores médios em $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ de enxofre da entrada e saída nos reatores R1 e R2 durante as fases III e IV.



Fonte: A autora (2013)

No reator R1, durante as fases III e IV, a quantidade de enxofre adicionada ao sistema foi de $293,8 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ e $273,8 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente; já a quantidade que deixou o sistema nas mesmas fases foi de $208,5 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ e $214 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente (Figura 26). As diferenças da entrada e saída nessas fases foram de 29% e 22%, respectivamente. Observa-se que durante a fase IV (lavagem do biogás) do reator R1 não existe fração de H_2S presente no biogás, pois este foi totalmente absorvido pelo sistema de lavagem. Mesmo assim, a fração perdida foi menor durante a fase III, pois a quantidade de sulfeto efluente e o sulfato que deixou o sistema foram ligeiramente maiores na fase IV (Figura 26). Essas diferenças observadas podem ser decorrentes de alguma entrada de ar acidental no sistema que foi capaz de oxidar o sulfeto a enxofre elementar ou a outras formas (as quais não foram possíveis analisar), bem como das quantidades de enxofre que se precipita no lodo ou se incorporada à biomassa e, até mesmo, decorrentes de possíveis erros analíticos ou operacionais.

No reator R2, durante as fases III e IV, a quantidade de enxofre que foi adicionado ao sistema foi de $298 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ e $274 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente; já a quantidade que deixou o

sistema nas mesmas fases foi de 270 mg.d^{-1} e 166 mg.d^{-1} , respectivamente (Figura 26). As diferenças da entrada e saída nessas fases foram de 9% e 39%, respectivamente, demonstrando uma grande diferença, como já era esperado, já que na fase IV o introduzido no sistema foi capaz de oxidar parte do sulfeto a formas intermediárias (entre as quais enxofre elementar). Como pode ser observada na Figura 26, a fração de enxofre correspondente ao H_2S no biogás foi quase que completamente reduzida devido à oxidação e a fração de enxofre que corresponde ao sulfeto dissolvido no efluente foi também oxidada parcialmente. Já na fase III (totalmente anaeróbia), a diferença de 9%, corresponde a alguma entrada de ar acidental no sistema que foi capaz de oxidar o sulfeto a enxofre elementar ou a outras formas (as quais não foram possíveis analisar), bem como das quantidades de enxofre que precipita no lodo ou se incorporada à biomassa.

van der Zee *et al.* (2007) realizaram também o balanço de enxofre nas diferentes fases anaeróbia e microaeróbia e encontraram que durante a condição microaeróbia apenas uma pequena fração de sulfato removido (cerca de 32%) foi recuperada como enxofre no efluente do reator, enquanto que na fase anaeróbia essa fração foi de aproximadamente 66%. Isso pode ser devido à dificuldade metodológica na medição de formas intermediárias de enxofre (tiosulfato, enxofre elementar e polissulfeto).

Assume-se que a maior parte dessa diferença entre entrada e saída é devido à oxidação do sulfeto, o que leva a produção de enxofre elementar (não analisado) como produto principal, e em menor quantidade, a outras formas de enxofre como polissulfetos e tiosulfato. Vários estudos (KHANAL, 2002; VAN DER ZEE *et al.*, 2007; DUANGMANEE, 2009; LOPES, 2011; DÍAZ *et al.*, 2011a) confirmam a observação da presença de enxofre elementar no sistema. Neste estudo foi possível verificar sua presença na saída (efluente) do reator como um precipitado esbranquiçado. Considerando que todo o enxofre eliminado foi transformado a enxofre elementar pode ser calculada uma produção de S^0 de aproximadamente $31 \text{ mg.d}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$. Nos estudos de Lopes (2010) e Díaz *et al.* (2011a) foi observado após a abertura dos reatores um acúmulo do enxofre elementar na forma de estalactites no topo do reatores e nas paredes do *headspace*.

Para avaliar a produção de enxofre elementar foi realizado, nesta pesquisa, um estudo de aumento de escala (*scale-up*) do sistema. Para isso foi considerado um reator UASB tratando esgoto doméstico, com um volume total de 432 m^3 , volume útil de 346 m^3 , com um TDH de 11 horas, altura de 5,5 m e diâmetro de 10 m.

Nesta pesquisa, como foi encontrado um valor de produção de enxofre elementar de $11,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{reator}} \cdot \text{ano}^{-1}$, com o aumento da escala poderia ser produzido cerca de $4,89 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$

ou $2,49 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ (enxofre elementar foi considerado com uma densidade de $1960 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), o que representaria uma perda de volume de reator de 0,58% por ano. Considerando-se que a reação de oxidação do sulfeto de hidrogênio ocorre na interface líquido-gás, a grande maioria do S^0 estaria aderida às paredes do *headspace* do reator e, conseqüentemente, haveria uma camada de enxofre elementar que aumentaria 7,21 cm por ano.

Comparando esses dados com os valores encontrados com outros autores (considerando os mesmos dados do reator em escala real), Diaz *et al.* (2011a) encontraram valores de produção de S^0 de $6,12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{reator}} \cdot \text{ano}^{-1}$, $2,64 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$ ou $1,35 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$, com uma camada de enxofre elementar aumentando 3,90 cm por ano. Por outro lado, Lopes (2010) encontrou valores de produção de S^0 de $37,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{reator}} \cdot \text{ano}^{-1}$, $16,0 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$ ou $8,16 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$, com uma camada de enxofre elementar aumentando 23,6 cm por ano.

Além disso, de acordo com Cope (2012), o preço do enxofre elementar varia de US\$ 180 – 200 por tonelada. Considerando o que poderia ser produzido de S^0 em uma ETE de tamanho médio, a ETE poderia ter um ingresso da ordem de US\$ 880 – 980 por ano.

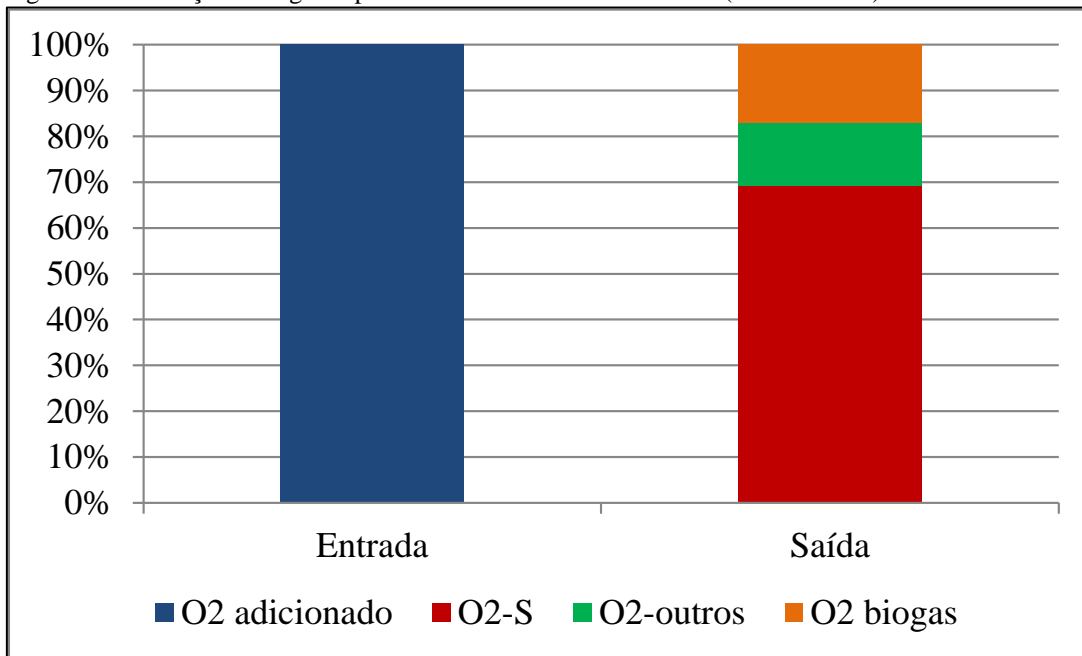
Segundo o relatório técnico do perfil de enxofre elaborado pelo ministério de Minas e Energias, o S^0 no Brasil está na lista de minério insuficiente, sendo o país dependente das importações para atender o seu consumo. Dessa forma, a recuperação de S^0 é algo benéfico para o país. Mesmo com as perspectivas de maior produção do S^0 pela recuperação forçada, visando à redução das emissões de SO_2 na atmosfera provocada pelas refinarias de petróleo e através da remoção do H_2S do gás natural, como resultado de maiores exigências ambientais, o país demanda muito desse minério, pois grande parte dele é utilizada para fabricação de fertilizantes, que cresce devido à intensificação da produção agrícola e também com a produção dos biocombustíveis (MME, 2009). O cenário mundial em relação ao enxofre elementar, porém é diferente, pois a produção excede o consumo, refletindo na redução dos preços no mercado. Muitas pesquisas têm procurado dar novos usos para o S^0 , além dos destinados à biolixiviação de minérios, produção de ácido sulfúrico e indústria de fertilizantes.

Cope (2012) relata a utilização do S^0 como aditivo do concreto, obtendo um componente que exibe uma maior resistência à corrosão, mais forte, menos permeável à água e com tempo de cura mais rápido. Outro uso também pesquisado é o asfalto modificado com S^0 , que demonstra uma maior durabilidade das estradas com esse tipo de mistura.

A partir do balanço de enxofre foi realizada uma estimativa da quantidade de oxigênio utilizado para oxidar o sulfeto e o que foi utilizado para outros processos. Na Figura 27 é mostrado o balanço de oxigênio para o reator R2 durante a fase IV (microaeróbia).

Para o cálculo do balanço de oxigênio foi considerada a quantidade de oxigênio que foi introduzido ao sistema pela injeção de $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar atmosférico no *headspace* do reator, que corresponde a um valor médio de $2,45 \text{ mmol}\cdot\text{d}^{-1}$ de oxigênio. Desse total, a quantidade de oxigênio que saiu sem ser consumido no sistema foi de $0,42 \text{ mmol}\cdot\text{d}^{-1}$. Analisando o balanço de oxigênio na Figura 27 pode-se perceber que do total de O_2 introduzido no sistema (parte azul), um percentual de 69,2% foi consumido na oxidação do sulfeto (parte vermelha); uma quantidade de 13,8% foi utilizada para outros processos (parte verde) e o restante de 17,1% saiu junto com o biogás sem ser consumido (parte laranja).

Figura 27 - Balanço de oxigênio para o reator R2 durante a fase IV (microaeróbia).



Fonte: A autora (2013)

Díaz *et al.* (2011a), ao realizarem o balanço de oxigênio para as duas condições de mistura de biodigestores microaerados, encontraram que para o reator com recirculação de lodo, apenas 50% do O_2 fornecido no reator era consumido no sistema e, desse total, 35% foi utilizado para oxidação de sulfeto ou tiosulfato. Já para o reator com recirculação de biogás, a quantidade de O_2 consumido do total fornecido foi de 50-70%, sendo 30-40% utilizado para oxidação do sulfeto. Essa maior quantidade observada na segunda condição é devido ao oxigênio utilizado para oxidar o sulfeto dissolvido no líquido. Além disso, também foi encontrado que quando o O_2 era adicionado no *headspace* a quantidade de oxigênio utilizada em outros processos era ligeiramente menor. Dessa forma, o fornecimento de O_2 no

headspace limita o contato do oxigênio com a fase líquida, evitando o seu consumo para outros processos indesejáveis.

Como observado anteriormente, uma parte do oxigênio pode ter sido utilizado para a oxidação de matéria orgânica, como pode ser observado no pequeno aumento da concentração de dióxido de carbono.

5.6 Avaliação econômica preliminar do processo de microaeração em relação à lavagem química do biogás

Os parâmetros adotados para o estudo de avaliação econômica preliminar do processo de microaeração em relação à lavagem química do biogás são apresentados na Tabela 11. Para este estudo foram considerados dois cenários diferentes, no primeiro foi considerado um reator anaeróbio com lavagem do biogás com hidróxido de sódio e, para o outro cenário, foi considerado um reator anaeróbio com introdução de ar atmosférico no *headspace* do reator.

Para a comparação entre os dois cenários foi realizado um aumento de escala (*scale-up*) dos reatores em escala de laboratório. No entanto, foram adotados os mesmos valores dos seguintes parâmetros: concentração de DQO afluente, eficiência de remoção de DQO, concentração de metano no biogás, consumo de reagente e TDH. Com isso, foi calculado um reator UASB com um volume total de 432 m³ e uma produção de biogás de 324 e 394 m³/d (valor calculado a 0 °C e 100 kPa) para os cenários 1 e 2, respectivamente.

Como se pode observar pela Tabela 11, o consumo de hidróxido de sódio é sete vezes maior que o consumo de ar para remover a mesma quantidade de sulfeto de hidrogênio, indicando um consumo excessivo de NaOH. Tal comportamento é de certa forma esperado, pois o hidróxido de sódio é um reagente não seletivo para a remoção de H₂S, ou seja, também haverá consumo de outros compostos gasosos, entre eles, o dióxido de carbono. Como esse último composto se encontra em altas concentrações no biogás, haverá um alto e rápido consumo de NaOH.

Tabela 11 - Características de digestão anaeróbia e cenários de remoção de H₂S.

Parâmetro	Cenário 1	Cenário 2
Volume (m ³)	432	432
TDH (h)	11	11
População (hab)	7.500	7.500
Vazão afluyente (m ³ /dia)	945	945
DQO afluyente (kg/m ³)	0,935	0,912
DQO removida (%)	91	89
Produção de Biogás (m ³ /d)*	324	394
Concentração de CH ₄ (%)	66,9	52
Produção de energia teórica (KWh.dia ⁻¹)	2366	2241
Eficiência elétrica do motor (%)	35	33,05
Potencial Elétrico (kWh/dia)	828	741
Remoção de H ₂ S	Lavagem do biogás	Oxidação parcial
Reagente	NaOH	Ar
Consumo de reagente (t/ano)	270	39,0
Consumo de reagente por m ³ de biogás	2.283	271

Fonte: A autora (2013)

Nota 1: * Valores calculados para condições normais de temperatura e pressão (0 °C e 100 kPa)

Nota 2: Cenário1 – lavagem caustica; Cenário 2 – microaeróbio

Para o cálculo dos custos de investimento e operacionais, o levantamento de preços foi feito em agosto de 2013 e o valor do dólar considerado foi de US\$ 2,28, sendo os valores mostrados na tabela 12 para os dois cenários estudados. A implementação do tratamento microaeróbio em uma ETE envolveria a aquisição, modificações e instalação de equipamentos no reator, enquanto para o cenário 1 não seria necessária a aquisição de equipamentos. Para o cenário 2, foi prevista a aquisição de um compressor de 1,5 kW, com uma vazão nominal de 170 L/min para fornecer ar para a oxidação do H₂S. Foi calculado que a vazão de ar necessária para a oxidação de H₂S é de 58,4 L/min. Para o fornecimento do ar para microaeração, foi prevista a aquisição de um controlador de fluxo mássico. Além disso, devido ao risco de explosão pela introdução de oxigênio em um ambiente que contém metano, é necessário a instalação de sistemas de segurança, tais como eletrodos e válvulas de segurança.

Em relação aos custos operacionais, foram pesquisados preços de hidróxido de sódio na internet (<http://www.alibaba.com/showroom/sodium-hydroxide-price.html>) e foi adotado o valor de US\$ 100,00 a tonelada, enquanto que o preço da energia elétrica foi considerado de US\$ 0,18 por kWh. Para o cálculo do valor da manutenção foi considerado 10% do valor dos custos fixos.

Tabela 12 - Custos de investimento e operacionais para os cenários estudados.

Custos de investimento		
	Cenário 1	Cenário 2
Equipamento para reagente	US\$ -	US\$ 542,00
Controle de vazão	US\$ -	US\$ 1.550,00
Segurança	US\$ -	US\$ 6.118,28
Válvulas	US\$ -	US\$ 397,98
Tubos e conexões	US\$ -	US\$ 663,30
Total	US\$ -	US\$ 9.271,56
Custos operacionais por ano		
	Cenário 1	Cenário 2
Reagente	US\$ 26.969,86	US\$ -
Eletricidade	US\$ -	US\$ 2.305,26
Manutenção	US\$ -	US\$ 927,16
Total	US\$ 26.969,86	US\$ 3.232,42

Fonte: A autora (2013)

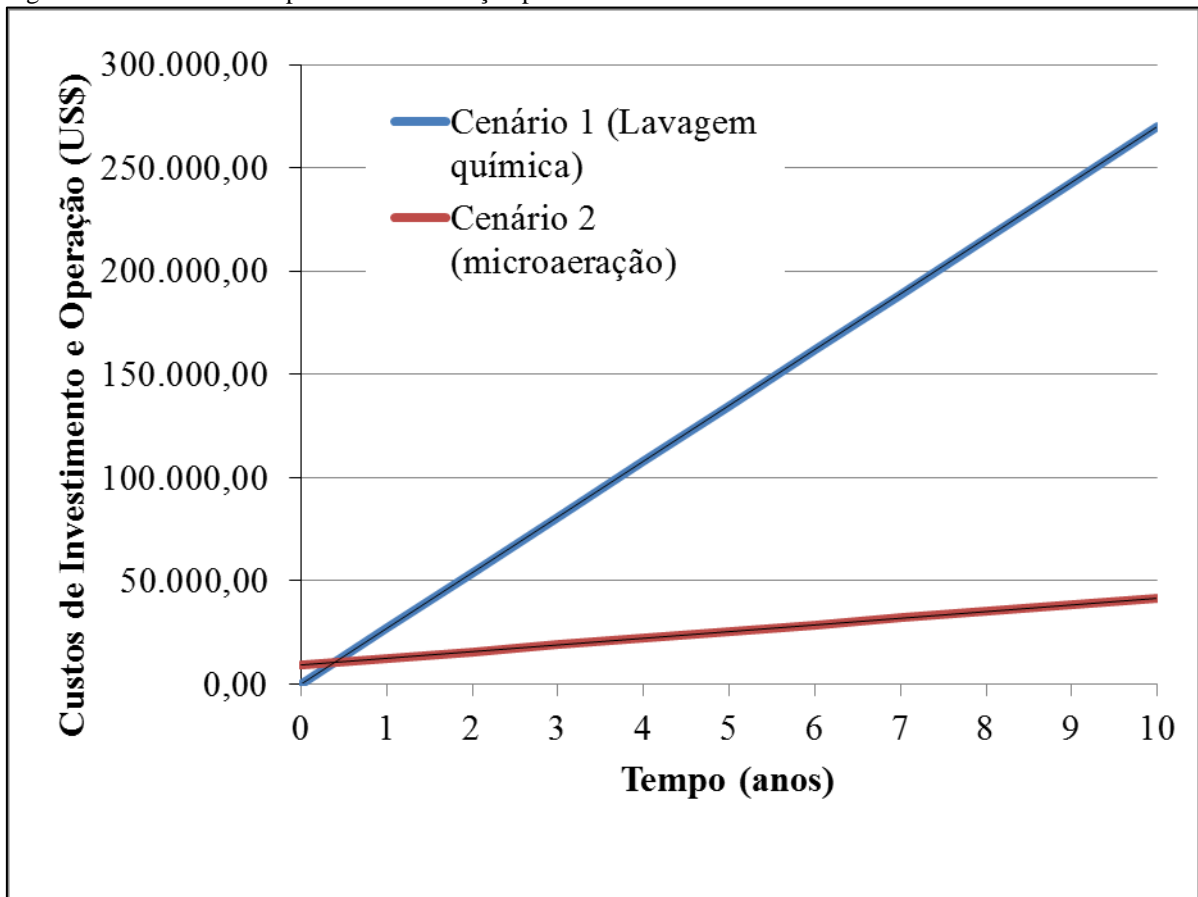
Nota 1: Valores em dólar

Nota 2: Cenário1 – lavagem caustica; Cenário 2 – microaeróbio

Como se pode observar, e como dito anteriormente, para o cenário 1 não existe custo de investimento, pois não se necessita a aquisição de equipamentos extras. No entanto, para o cenário 2, o custo total calculado foi de US\$ 9.271,56 (R\$ 21.139,16). Em relação aos custos operacionais, no cenário 1 devido ao alto consumo de reagente (270 t/ano), e como não há o consumo de eletricidade e não existe equipamentos adicionais, o custo de operação é igual que o custo do reagente foi de US\$ 26.969,86 (R\$ 61.489,32). Para o cenário 2, não existe custo para a aquisição de reagente, pois foi utilizado ar atmosférico. Já em relação ao consumo de energia elétrica foi considerado que o compressor do cenário 2 ficaria ligado 24 horas por dia, o que resultaria em um custo de operação de US\$ 3.232,42 (R\$ 7369,92). Como se pode observar o custo de operação para o cenário 1 foi 8 vezes maior que para o cenário 2.

Para comprovar qual seria o cenário mais economicamente viável foi realizado uma previsão futura com tempo de retorno de 10 anos. Como se pode observar pela Figura 28, o cenário 2 teria o período de amortização de 4,7 meses, retornando o valor investido na aquisição dos equipamentos. Além disso, no final de um período de 10 anos a ETE teria economizado cerca de 84,6 % se estivesse usando um sistema microaeróbio para a remoção de sulfeto de hidrogênio em relação à lavagem alcalina, o que resultaria em uma economia de US\$ 228.102,90 (R\$ 520.074,61). Díaz (2011) comparou diferentes cenários (FeCl₃ e microaeróbio) e encontrou uma economia de 45 % em 20 anos em comparação com o uso de cloreto férrico.

Figura 28 - Períodos de expansão e amortização para os cenários estudados.



Fonte: A autora (2013)

Cabe ressaltar que o estudo apresentado na Figura 28 não é uma avaliação econômica completa, portanto, muitas das variáveis não aplicadas podem mudar esses cenários. Também merece destaque que não foram considerados alguns aspectos no cálculo do estudo econômico, como por exemplo, a receita que daria o aproveitamento energético do biogás, já que no caso do cenário 2 haveria uma diluição do poder calorífico do metano, devido a introdução de ar no *headspace* do reator, pois o nitrogênio dilui a concentração de metano no biogás. Com isso, haveria uma perda de potencial elétrico de 87,1 kWh/dia, considerando o preço de venda da energia elétrica gerada pelo biogás de US\$ 0,10, o que representaria uma perda de receitas de US\$ 4.405,86 (R\$ 9.224,56) para a ETE que utilizasse um sistema microaeróbio para a remoção de H₂S.

No entanto, para o cenário 2, também não foi considerado a recuperação de enxofre elementar que tem um alto valor agregado (US\$ 200,00 por tonelada), o que poderia gerar uma receita de US\$ 970,10 (R\$ 2.227,79) por ano em relação ao cenário 1. Considerando-se tudo isso, o cenário 2 possivelmente ainda continuaria sendo mais economicamente viável.

6 CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados pode-se concluir que a introdução limitada de oxigênio no *headspace* dos reatores anaeróbios é um método eficiente para remoção do sulfeto de hidrogênio da fase líquida, com remoção de 42%, mas principalmente na fase gasosa, alcançando remoção de quase 100%, o que resultaria na atenuação dos odores emanados pelas ETE.

O oxigênio injetado no *headspace* não ocasionou perda de eficiência na remoção de matéria orgânica e sulfato, uma vez que as eficiências de remoção foram praticamente iguais durante as fases microaeróbia e a totalmente anaeróbia.

A concentração de metano observada na fase microaeróbia foi reduzida principalmente devido à diluição provocada pelo N₂ do ar atmosférico utilizado na microaeração. Contudo, ao se retirar a interferência do N₂, foram obtidas concentrações próximas às da fase anterior totalmente anaeróbia, indicando que as arqueias produtoras de metano não foram afetadas significativamente pelo oxigênio introduzido ao sistema.

Foi observado pelo balanço do oxigênio que além da utilização do O₂ para a oxidação do sulfeto, uma parte (14%) do O₂ introduzido foi utilizada para outros processos, como por exemplo, a oxidação de matéria orgânica, mas que uma fração significativa (17%) foi possivelmente perdida no processo, pois saiu com o biogás.

A lavagem cáustica aplicada como método comparativo ao microaeróbio apresentou eficiência de 100% para o H₂S, porém a mesma solução alcalina também demonstrou possuir alta reatividade com o CO₂, o que leva a um consumo da solução muito mais rapidamente, tornando em muitos casos inviável economicamente o processo, além da necessidade do destino e tratamento adequado para o resíduo líquido produzido na lavagem.

O estudo econômico preliminar das duas tecnologias (microaeróbio e lavagem cáustica) mostra que apesar do investimento inicial necessário para a instalação do processo microaeróbio e os custos de eletricidade para aeração contínua dos reatores, os custos operacionais com a aquisição do reagente químico no processo de lavagem superam os custos totais ao longo do tempo. Assim, a microaeração se mostra economicamente mais viável, uma vez que ao final de 10 anos a ETE teria uma economia de cerca de 85 %, quando comparado ao processo de lavagem química.

Por fim, espera-se que o sistema microaeróbio seja mais vantajoso do que a lavagem química, tanto sob o ponto de vista econômico em uma análise mais detalhada

quanto na análise de ciclo de vida, mas que novos estudos devam ser conduzidos para comprovar tais hipóteses.

7 RECOMENDAÇÕES

- Otimizar a vazão de ar para alcançar conjuntamente uma boa remoção de sulfeto e menor diluição de metano.
- Investigar a remoção da amônia a partir da microaeração em *headspace*.
- Estudar outros pontos de aplicação do oxigênio no reator microaeróbio.
- Estudar a melhor forma de injeção do oxigênio no processo.
- Realizar estudos das populações microbianas pelo uso de técnicas moleculares, de forma a identificar e quantificar os principais microrganismos presentes nos sistemas biológicos investigados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABTZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.2, n. 1, p. 42-71, 2009.

ALVES, B. H.; MOCHIDA, G. A.; CRUZ, G. J. G.; DUMA, M.; GOMES, C. S. Precipitação química e cloração para combate a maus odores em estações de tratamento de esgoto anaeróbias. **SANARE – Revista Técnica da Sanepar, Curitiba**, v. 21, n. 21, p. 19-32, 2004.

ANGELIDAKI, I. SANDERS, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 3, p.117-129. 2004.

APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ATSRD – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for hydrogen sulfide**, Atlanta, 2006.

BAGREEV, A.; ADIB, A.; BADOSZ, T.J. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from moist air streams. **Carbon**, v.39, p.1897–1905, 2001.

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.

BARONA, A.; ELIAS, A.; ARIAS, R.; CANO, R.; GONZÁLES, I.R. Biofilter response to gradual and sudden variations in operating conditions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 22, p. 25-31, 2004.

BELLI FILHO, P.; WOLF, D. B.; CABRAL, F. A. S.; CARVALHO, C. M.; CHIARANDA, H. S.; COSTA, R. H.R. Controle e tratamento de odores de um reator anaeróbio com biofiltração. *In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. CHENICHARO, C. A. (coord.). Belo Horizonte, Projeto PROSAB 2, v. 2, 2001.

BOTHEJU, D.; BAKKE, R. Oxygen effects in Anaerobic Digestion – A Review. **The open Waste Management Journal**, v.4, p.1-19, 2011.

BOTHEJU, D.; SAMARAKOON, G.; CHEN, C.; BAKKE, R. An Experimental Study on the Effects of Oxygen in Bio-gasification – Part 1. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE ENERGIES AND POWER QUALITY*, 2010, Granada, Espanha. **Anais...** Granada, Espanha: European Association for the Development of Renewable Energies, Environment and Power Quality, 2010a.

BOTHEJU, D.; SAMARAKOON, G.; CHEN, C.; BAKKE, R. An Experimental Study on the Effects of Oxygen in Bio-gasification – Part 2. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE ENERGIES AND POWER QUALITY*, 2010, Granada, Espanha. **Anais...** Granada, Espanha: European Association for the Development of Renewable Energies, Environment and Power Quality, 2010b.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº. 003/1990.** Estabelece os padrões primários e secundários de qualidade do ar e ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília, 1990.

BRÜSER, T.; LENS, P.; TRÜPER, H. The biological sulfur cycle. *In: Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering.* . LENS, P.; POL, L.H. (Eds.). London, UK: IWA publishing, 2000.

CABRAL, F.A.S. 2003.93p. **Biofiltração para desodorização de reatores anaeróbios.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CALLADO, N, R.; FORESTI, E. Resistência à toxicidade em um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) submetido ao aumento de concentrações de sulfato no afluente. *In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 1997, Foz do iguaçu: **Anais...**Foz do iguaçu: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**, 1a ed, Rio de Janeiro: ABES, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, Projeto PROSAB, 1999. 464p.

CARNEIRO, P. M. **Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas.** 2012. 130p. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental). Universidade Federal do Ceará, 2012.

CIRNE, D.G.; VAN DER ZEE, F.P.; FDZ-POLANCO, M.; FDZ-POLANCO, F. Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, p. 93-105, 2008.

CHAMY, R.; RAMOS, C. Factors in the determination of methanogenic potential of manure. **Bioresource Technology**, v. 102, n.17, p.7673-7677, 2011.

CHEN, L.; HUANG, J.; YANG, C. Absorption of H₂S in NaOCl caustic aqueous solution. **Environmental Progress**, v. 20, n.3, p. 175-181, 2001.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios** – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias v. 5, 2a ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2007. 380p.

CHERNICHARO, C.A.L.; STUETZ, R.M; SOUZA, C.L.; MELO, G.C.B. Alternativas para o controle de emissões em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 229-236, 2010.

CHOI, D-Y.; LEE, J-W.; JANG, S-C.; AHN, B-S, CHOI, D-K. Adsorption dynamics of hydrogen sulfide in impregnated activated carbon bed. **Adsorption**, v.14, n. 4-5, p. 533-538, 2008.

CONVERTI, A.; ZILLI, M.; SENE, L.; SATO, S. Biofiltração: uma tecnologia já firmada no tratamento de emissões gasosas. **Revista Farmácia & Química**, São Paulo, v. 34, n.2, p. 26-36, 2001.

COPE, G. The calm before the storm. **Hydrocarbon Engineering**. 2012

COX, H.H.J.; DESHUSSES, M.A. Biotrickling Filters for Air Pollution Control. *In: The Encyclopedia of Environmental Microbiology*. BITTON, G. (Ed.). USA: J. Wiley & Sons, 2002.

DEMMINK, J.F.; BEENACKES, A.A.C.M. Gas Desulfurization with Ferric Chelates of EDTA and HEDTA: New Model for the Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide. **Industry & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n.4, p. 1444-1453, 1998.

DESHMUKH, G.; SHETE, A.; PAWAR, D. Oxidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: chelate degradation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 3, p. 432-436, 2013.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSEN, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**, Weinheim: Wiley-VCH, 2008, 443p.

DÍAZ, I. **H₂S free biogás. From anaerobic to microaerobic**. 2011. 113p. (Tesis Doctoral). Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Valladolid, 2011.

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

DÍAZ, I.; DONOSO-BRAVO, A.; FDZ-POLANCO, M. Effect of microaerobic conditions on the degradation kinetics of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 102, n.21, p. 10139-10142, 2011.

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

DÍAZ, I.; LOPES, A.C; PÉREZ, S.I.; FDZ-POLANCO, M. Determination of the optimal rate for the microaerobic treatment of several H₂S concentrations in biogas from sludge digesters, **Water Science & Technology**, v. 64, n.1, p. 233-238, 2011b.

DÍAZ, I.; FDZ-POLANCO, M. Robustness of the microaerobic removal of hydrogen sulfide from biogás, **Water Science & Technology**, v. 65, n.8, p. 1368-1374, 2012.

DOS SANTOS, A. B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbico termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 253-259, 2005.

DUAN, H.; KOE, L.C.C.; YAN, R. Treatment of H₂S using a horizontal biotrickling filter based on biological activated carbon: reactor setup and performance evaluation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.67, p. 143-149, 2005.

DUAN, H.; KOEA, L.C.C.; YANG, R.; CHENG, X. Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in on a biofilter. **Water Research**, v.40, n. 14, p.2629-2636, 2006.

DUANGMANEE, T. **Micro-aeration for hydrogen sulfide removal from biogas**. 2009. 118 f. (Doctor Thesis) Department Civil, Construction, and Environmental Engineering., Ames, Iowa, 2009.

ELMITWALLI, T.A.; OTTERPOHL, R. Anaerobic biodegradability and treatment of grey water in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Water Research**, v. 41, n.6, p. 1379-1387, 2007.

ESTRADA, J.M.; RODRÍGUEZ, E.; QUIJANO, G.; MUÑOZ, R. Influence of gaseous VOC concentration on the diversity and biodegradation performance of microbial communities. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 35, n. 9, p. 1477-1488, 2012.

FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N.C. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 167-172, 2009.

FDZ-POLANCO, M; DÍAZ, I; PÉREZ; S.I; LOPES, A.; FDZ-POLANCO, F. Hydrogen sulfide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aeration process: pilot plant experience. **Water Science & Technology**. v. 60, n.12, p. 3045-3050, 2009.

GOSTELOW, P., PARSONS, S.A.; STUETZ, R.M. Odour measurement in sewage treatment :A review. **Water Research**, v.35, n.3, p.579-597, 2001.

GROMMEN, R.; VERSTRAETE, W. Environmental biotechnology: the ongoing quest. **Journal of Biotechnology**, v. 98, n. 1, p. 113-123, 2002.

GUIOT, S.R.; STEPHENSON, R.J; FRIGON, J.-C.; HAWARI, J.A. Single-stage anaerobic/aerobic biotreatment of resin acid-containing wastewater. **Water Science & Technology**, v. 38, n. 4-5, p. 255-262, 1998.

HORIKAWA, M.S.; ROSSI, F.; GIMENES, M.L.; COSTA, C.M.M.; DA SILVA, M.G.C. Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 415-422, 2004.

HVITVED-JACOBSEN, T. **Sewer processes: microbial and chemical process engineering of sewer networks**. United States of America: CRC Press, 2002. 237p.

JANSSEN, A.J.; 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**, 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.

JENICEK, P.; MACA, J.; KECLIC, F.; BINDZAR, J. Use of microaerobic conditions for improvement of anaerobic digestion of solid wastes. **Water Science & Technology**, v. 58, n. 7, p. 1491-1496, 2008.

JOHANSEN, J.E; BAKKE, R. Enhancing hydrolysis with microaeration. **Water Science & Technology**, v. 53, n. 8, p. 43-50, 2006.

KARAGEORGOS, P.; LATOS, M.; LAZARIDIS, M.; KALOGERAKIS, N. Combating unpleasant odours in the municipal wastewater treatment of Chania. In: IX PROCEEDINGS OF PROTECTION AND RESTORATION OF THE ENVIRONMENT, 2008, Kefalonia, Grécia. **Anais...** Kefalonia, Grécia: University of Patras, 2008.

KAYE, R.; JIANG, K. Development of odour impact criteria for sewage treatment plants using odour complaint history. **Water Science & Technology**, v.41, n.06, p.57-64, 2000.

KHANAL, S.K. **Single-Stage anaerobic treatment of high sulfate wastewater with oxygenation to control sulfide toxicity**. 2002. 240p. Ph.D. Thesis. The Hong Kong University of Science and Technology, 2002.

KHANAL, S.K.; HUANG, J.C. Anaerobic treatment of high sulfate wastewater with oxygenation to control sulphide toxicity. **Journal of Environmental Engineering**, v. 129, p. 1104-1111, 2003.

KLEEREBEZEM, R.; MACARIE, H. Treatment industrial wastewater : Anaerobic Digestion Comes of age. **Chemical Engineering**, v.110, n. 4, p. 56-64, 2003.

KOBAYASHI, T.; LI, Y.Y.; KUBOTA, K.; HARADA, H.; MAEDA, T.; EYU, H.Q. Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a full-scale anaerobic digester employing biological desulfurization. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n.2, p.847-857, 2012.

LEBRERO, R.; RODRÍGUEZ, E.; MARTIN, M.; GARCÍA-ENCINA, P.A.; MUÑOZ, R. H₂S and VOCs abatement robustness in biofilters and air diffusion bioreactors: A comparative study. **Water Research**, v. 44, p. 3905 -3914, 2010.

LENS, P.; VISSER, A.; JANSSEN, A.J.H.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. Biotechnological treatment of sulfate rich wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 8, p. 41-88, 1998.

LOPES, A.C. **Tratamiento anaerobio y microaerobio de agua residual rica en sulfato**. 2010.468p. (Tesis doctoral). Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Médio Ambiente, Universidad de Valladolid, 2010.

LUPATINI, G.; GARBOSSA, L. H. P.; CARDOSO, F. A.; WEIGERT, G.; ANDREOLI, C. V. Monitoramento de odores de estação de tratamento de esgoto anaeróbia em Quatro Barras/PR. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E

AMBIENTAL, 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

MA, G.; LOVE, N.G. Creating anoxic and microaerobic conditions in sequencing batch reactors treating volatile BTX compounds, **Water Science and Technology**, v. 43, n.3, p. 275-282, 2001.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; DUNLAP, P.V.; CLARK, D.P. **Brock Biology of microorganisms**, 12th ed. , San Francisco: Prentice Hall, 2009, 1061 p.

MAHMOOD, Q.; ZHENG, P.; CAI, J.; HAYAT, Y.; HASSAN, M.J.; WU, D-L.; HU, B-L. Sources of sulfide in waste streams and current biotechnologies for its removal. **Journal of Zhejiang University Science A**, v.8, n.7, p. 1126-1140, 2007.

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.

METCALF; EDDY. Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. ed. New York: McGraw - Hill Book, 2003. 1815p.

MME. Elaboração do Plano Duo-Decenal de Geologia, Mineração e Transformação Mineral - PDGMT 2010/2030. Perspectiva Mineral. ano I. n. 1, 2009.

MOE, W. M.; IRVINE, R. L. Effect of nitrogen limitation on performance of toluene degrading biofilters. **Water Resource**, v. 35, n.6, p. 1407-1414, 2001.

MOMENTI, T.J. **Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica**. 2006.140p. (Tese de Doutorado). Programa de Pós- Graduação e Área de concentração em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MUDLIAR, S.; GIRI, B.; PADOLEY, K.; SATPUTE, D.; DIXIT, R.; BHATT, P.; PANDEY, R.; JUWARKAR, A.; VAIDYA, A. Bioreactors for treatment of VOCs and odours - a review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n.5, p.1039-1054, 2010.

NBR-9896 - Glossário de poluição das águas – Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 1993.

NICELL, J.A. Assesment and regulation of odour impacts. **Atmospheric Environmental**, v.43, p.196-206, 2009.

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

O'FLAHERTY, V.; COLLERAN, E. Sulfur problems in anaerobic digestion. *In*: **Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering**. . LENS, P.; POL, L.H. (Eds.). London, UK: IWA publishing, 2000.

OMRI, I.; BOUALLAGU, H.; AOUIDI, F.; GODON, J.J.; HAMDI, M. H₂S gas biological removal efficiency and bacterial community diversity in biofilter treating wastewater odor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10202-10209, 2011.

O'REILLY, C.; COLLERAN, E. Effect of influent COD/SO₄⁻² ratio on mesophilic anaerobic reactor biomass populations: physic-chemical and microbiological properties. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 56, n.1, p. 141-153 2006.

OYARZÚN, P.; ARANCIBIA, F.; CANALES, C.; AROCA, G.E. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulfide using *Thiobacillus thioeparus*. **Process Biochemistry**, 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. 178p. (Dissertação de Mestrado). Programas de Pós-graduação de área de concentração em Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Carlos, São Paulo, 2008.

PICHÉ, S.; RIBEIRO, N.; BACAOU, A.; LARACHI, F. Assessment of a redox alkaline/iron-chelate absorption process for the removal of dilute hydrogen sulfide in air emissions. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 6452 – 6461, 2005.

PORPATHAN, E.; RAMESH, A.; NAGALINGAM, B. Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1651-1659, 2008.

PÖSCHL, M.; WARDA, S. OWENDE, P. Evaluation of energy efficiency of various biogas production pathways. **Applied Energy**, v. 87, n. 11, p. 3305-3321, 2010.

QUADROS, M.E.; MIRANDA, G.R.; SCHIRMER, W.N.; VIEIRA, M.M. Avaliação da eficiência de sistemas de tratamento de correntes gasosas em termos da redução de concentração odorante. *In: XIII SILUBESA - SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 2008, Belém, **Anais...** Belém: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2008.

RAMÍREZ, M., GÓMEZ, J.M.; AROCA, G.; CANTERO, D. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioeparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. **Bioresource Technology**, v.100, n. 21, p. 4989-4995, 2009.

RAMOS, I.; PÉREZ, R.; FDZ-POLANCO, M. Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for removal of H₂S from biogas. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 633-640, 2013.

RODRIGUES, L.S.; DA SILVA, I.J.; ZOCCATO, M.C.O.; PAPA, D.N.; VAN SPERLING, M.; DE OLIVEIRA, P.R. Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de água residuária de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 94-100, 2010.

RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A.; FDZ-POLANCO, M.; STAMS, A.J.; GARCIA-ENCINA, P.A. Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at

anaerobic and micro-aerobic conditions. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n.5, p.2181-2191, 2012.

SANTOS, K.C. **Utilização de algoritmo genético para calibração de modelo de emissão de sulfeto de hidrogênio em estação de tratamento de esgoto com reator UASB e biofiltros aerados submersos**. 2007.132p. (Dissertação de Mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

SARTI, E.L. **Influência do oxigênio no crescimento de arqueias metanogênicas e bactérias redutoras de sulfato em reatores anaeróbios em batelada**. 2007. 114p. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação e Área de concentração em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

SCHNEIDER, E.L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008.93p. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2008.

SEGHEZZO, L.; ZEEMANG, L.; VAN LIER, J.B.; HAMELERS, H.V.M.; LETTINGA, R. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. **Bioresource Technology**, v. 65, n. 3, p. 175-190, 1998.

SHEN, C.F.; GUIOT, S, R. Long term impact of dissolved O₂ on the activity of anaerobic granules. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, n.6, p. 611-620, 1996.

SILVA, A.B. **Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados**. (Dissertação de Mestrado). 2007. 132p. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Universidade de Brasília, 2007.

SILVA, A.J. **Biodessulfatação com posterior oxidação parcial do sulfeto em reatores operados em bateladas sequenciais**. 2005. 188p. (Tese de Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

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.

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

SOUZA, C. L. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB**. 2010. 147p. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SPEECE, R.E. **Anaerobic Biotechnology and Odor/Corrosion Control for Municipalities and Industries**, Archae Press: Nashville, Tennessee, 2008.

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. 100p. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

TACLA, R. **Aproveitamento de resíduos industriais para a biofiltração do sulfeto de hidrogênio.** 2004. 175p. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMAT, M. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n.1, p. 73-94, 2009.

TANG, Y.; SHIGEMATSU, T.; IKBAL.; MORIMURA, S.; KIDA, K. The effects of micro-aeration on the phylogenetic diversity of microorganisms in a thermophilic anaerobic municipal solidwaste digester. **Water Resource**, v. 38, p. 2537–2550, 2004.

TARTAKOVSKY, B.; MEHTA, P.; BOURQUE, J.-S.; GUIOT, S.R. Electrolysis-enhanced anaerobic digestion of wastewater. **Bioresource Technology**, v.102, p. 5685-5691, 2011.

TICHÝ, R.; JANSSEN, A.; GROTEHINS, J.T.C.; LETTINGA, R. RULKENS, W.H. Possibilities for using biologically-produced sulphur for cultivation of *thiobacilli* with respect to bioleaching processes. **Bioresource Technology**, v. 48, p. 221-227, 1994.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Energy**, v. 35, n.12, p. 4531-4535, 2010.

VALLERO, M. V. G. **Sulfate reducing processes at extreme salinity and temperature: extending its application.** 2003.214p. (Ph.D. Thesis). Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 2003.

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

VEERERH, G.S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Treatment of phenol and cresols in Upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: A review. **Water Research**, v. 39, p. 154-170, 2005.

VIANA, M. B. **Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel.** 2011, 130 p. (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Saneamento e Hidráulica, Universidade de São Carlos, São Carlos – SP, 2011.

VISSER, A.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. **Water Science and technology**, v.33, n.3, p. 99-100, 1996.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Odor Control in Wastewater treatment Plants: Manual of practice n° 2.** New York: ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice n° 82, 1995. 282p.

WEILAND, P. Biogas Production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849-860, 2010.

WIEMANN, M.; SCHENK, H.; HEGEMANN, W. anaerobic treatment of tannery wastewater with simultaneous sulfide elimination. **Water Research**, v.32, n.3, p. 774-780, 1998.

YAN, R.; CHIN, T.; LING, Y.; DUAN, H.; LIANG, D.T.; TAY, J.H. Influence of surface properties on the mechanism of H₂S removal by alkaline activated carbons. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 316-323, 2004.

ZHANG, L.; DE SCHRYVER, P.; DE GUSSEME, B.; DE MUYNCK, W.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. **Water Research**, v.42, n. 1-2, p. 1-12. 2008.

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

ZITOMER, D, H.; SHROUT, J, D. Feasibility and benefits of methanogenesis under oxygen-limited condition. **Waste Management**, v.18, n.2, p. 107-116, 1998.

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.