

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BEATRIZ BARCELLOS LYRA

REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFUROSOS EM SISTEMAS  
BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

São Carlos

2016

BEATRIZ BARCELLOS LYRA

REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFUROSOS EM SISTEMAS  
BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Monografia apresentada ao Curso de  
Engenharia Ambiental, da Escola de  
Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Engenheira Ambiental

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Márcia Helena  
R. Zamariolli Damianovic.

São Carlos

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

B992r Barcellos Lyra, Beatriz  
REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFUROSOS EM SISTEMAS  
BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS / Beatriz  
Barcellos Lyra; orientador Márcia Helena R. Zamariolli  
Damianovic.. São Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --  
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de  
São Paulo, 2016.

1. Sulfetogênese. 2. Sulfeto. 3. Microaeração. 4.  
Enxofre elementar. I. Título.

# FOLHA DE JULGAMENTO

---

Candidato(a): **Beatriz Barcellos Lyra**

Data da Defesa: 30/09/2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

**Márcia Helena R. Zamariolli Damianovic (Orientador(a))**

Aprovada

**Priscila R. Camiloti**

Aprovada

**Valéria Del Nery**

Aprovada



**Prof. Dr. Marcelo Zaiat**

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

*Aos meus queridos pais Karla  
e Roberto e minha irmãzinha  
Cecília querida, por todo  
carinho e apoio.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Karla e Roberto, que são meus grandes exemplos de pesquisadores e por isso me incentivaram a entrar na aventura da iniciação científica tão cedo.

À minha irmã Cecília, que sempre muito curiosa, me perguntava sobre a minha pesquisa e me incentivava a explicar um tema complexo de maneira simples, alimentando assim o meu amor pelo trabalho realizado.

À Priscila por todo aprendizado desde a primeira análise de DQO, a missão reinocular o reator, até interpretar os dados de sulfeto. “Mulher” eu não seria nada sem você nesse laboratório! Além de tudo, você é uma querida, sempre alegre e divertida.

À minha orientadora Márcia, que logo que me conheceu me deu a oportunidade de me juntar ao time LPB. Agradeço-a pela paciência e orientação durante as minhas duas iniciações assim como neste trabalho de conclusão de curso.

Ao Ricardo Almeida por todo aprendizado e confiança de me deixar trabalhar junto com o seu projeto de iniciação e assim me introduzir ao mundo do enxofre.

Aos amigos de laboratório, Carla Diniz, Eduardo Penteado, Leandro Godoi, Paulo Clairmont, que além de todo apoio a pesquisa sempre cuidaram muito bem do filhote reator quando precisei ir a Maceió. Aos tantos outros pelo excelente clima de trabalho.

Ao meu quarteto fantástico, Carol, Cris e Luma, pela compreensão em entender que se eu era a última a entregar as minhas partes nos trabalhos ou saia correndo depois do almoço era por causa do LPB.

Aos meus queridos Gabriela Carvalho e Caio Marinho pelos inúmeros jantares filosóficos, os quais sempre me trouxeram muita paz e aprimoram meus dotes culinários.

Aos amigos que São Carlos colocou no meu coração, Lucas Souza, Raquel Falcão, Erica Rabelo, Maria Eduarda Dias, Liliane Folli, Marina Gomes e Bruna OLiveira, que me fizeram viver experiências inesquecíveis esses anos. Aos tantas outras colegas da 011, que tornaram essa turma tão incrível e especial.

À minha anjinha da guarda Kimberly Oliveira que me apoiou e me fez sorrir em todos os momentos. Meu muito obrigada por ter sempre acreditado em meu potencial e ter ensinado desde técnicas para um shime perfeito até meditação.

À minha grande parceira Caroline Garcia que esteve comigo desde o primeiro dia até o último dia na ambiental, compartilhando seu conhecimento e me ensinando como um verdadeiro exemplo de autoconfiança.

Às minhas queridas Neyma, Simone e Renata, que durante esses anos me mostraram que a aula de dança, fazer depilação e cortar o cabelo era só uma parte dos nossos momentos juntos, porque nos tornamos grandes amigas.

Ao Ricardo Kramer por todas as melhores horas do café com muito amor e chocaletes.

Ao departamento de Hidráulica e Saneamento.

À todos, os meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

LYRA, B.B. **Remoção de compostos sulfurosos em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias.** 2016. Trabalho de conclusão de curso. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2016.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção combinada de matéria orgânica e sulfato, com sulfetogênese seguida de oxidação de sulfeto a enxofre elementar, por meio de sistema combinado anaeróbio/microaerado. Com isso foram estabelecidas duas etapas principais, na primeira delas foi utilizado apenas sistema anaeróbio em um reator anaeróbio de leito fixo e ordenado (ABFSB), o qual foi submetido a duas condições de carga, ambas com relação DQO/Sulfato de 5 (DQO de 776,8 mg/L e Sulfato de 147,7 mg/L e DQO de 1627,9 mg/L e Sulfato de 320,0 mg/L) e alimentado com água residuária real de indústria de reciclagem de papel. Essa etapa buscou a adaptação da biomassa anaeróbia a sulfetogênese e, portanto, objetivou a conversão do sulfato a sulfeto, atingindo uma remoção de sulfato de 71% e de matéria orgânica de 91%. Na segunda etapa foi acoplado um reator micro aerado com membrana externa (RME) ao anaeróbio, formando um sistema combinado (ABFSB-RME). Nessa etapa o sistema foi submetido a duas condições (DQO de 470,2 mg/L e Sulfato de 195,5 mg/L e DQO de 464,1 mg/L e Sulfato de 189,3 mg/L) e foi utilizado água residuária sintética, simulando esgoto doméstico. A diferença entre as duas condições é que na primeira o material suporte na unidade micro aerada (RME) foi inoculado (MSI) e na segunda não foi adicionado inóculo (MSAI), permitindo que a inoculação ocorresse pelo arraste de células do reator ABFSB. O sistema combinado apresentou remoção estável de matéria orgânica de 92% e uma melhora na remoção de sulfato que passou a ser 89%. Na unidade de micro aeração ocorreram-se dificuldades para estabelecer uma comunidade microbiana responsável pela conversão do sulfeto a enxofre elementar, que refletiram na baixa eficiência de remoção de sulfeto para ambas as condições. O sistema apresentou evidência de oxidação do sulfeto elementar, com a formação de uma substância sólida amarela aderida as paredes da membrana, semelhante ao enxofre elementar, porém essa substância não foi mensurada.

**Palavras chaves:** Sulfetogênese. Sulfeto. Microaeração. Enxofre elementar.



## ABSTRACT

LYRA, B.B. **Sulfur compounds remotion in biological systems of wastewater traetement**. 2016. Trabalho de conclusão de curso. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2016.

This research aims to evaluate the combined remotion of organic material and sulfate. It adressed anaerobic system to develop sulfidogenesis, followed by micro aered system for oxidation of sulfide to elemental sulfur. The work were made in two-pronged approach. The first one used the anaerobic fixed-structured bed reactors (ABFSB), which were studied in two charge condition with DQO/sulfate relation of 5 (DQO of 776,8 mg/L, Sulfate of 147,7 mg/L and DQO of 1627,9 mg/L, Sulfate of 320,0 mg/L) and it was feed with recycled paper wastewater. This step evaluateate the sulfidogenesis biomass, so the transformation of sulfate in sulfide, the outcomes showed sulfate remotion was 71% and the organic matter removal was 91%. The second step joined a micro-aerobic with external membrane reactor (RME), so it operated with a combined system (ABFSB-RME). This step were studied in two condition (DQO of 470,2 mg/L, Sulfate of 195,5 mg/L and DQO of 464,1 mg/L e Sulfate of 189,3 mg/L) with sysntetic domestic wastewater. The difference between those conditions were the biomass attached in suport material in RME. The fisrt configuration tested inoculated biomass, and the second leave the support material to be inoculated from the celules arrasted from ABFSB. The combined system operated with stable organic matter removal of 92% and sulfate removal improve and acheive 89%. The RME had problems to establish a biomass, which convert sulfide in elemental sulfur, so sulfide remotion got low efficiency. However, the system showed evidence of elemental súlfur formation, because of a yellow substance attached in the external membrane. It supports the ideia of sulfide oxitation to biological súlfur elementar, but this sulfur were not measused.

**Key words:** Sulfidogenesis. Sulfide. Micro aeration. Elemental sulfur.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ciclo do Enxofre. <b>Fonte:</b> Adaptado de Lens e Kuenen (2011). ....	25
Figura 2. Concentrações de sulfeto em meio aquoso em diferentes valores de pH. A figura também apresenta as faixas de pH ótimas para digestão anaeróbia (▨) e para a metanogênese (▩). <b>Fonte:</b> Lens (1998).....	27
Figura 3. Estados de oxidação das espécies químicas do ciclo de enxofre. Fonte: Camiloti 2012.....	27
Figura 4. Etapas de degradação da matéria orgânica com destaque para os pontos onde pode haver a redução do sulfato. Adaptado de Muyzer & Stams (2008). ....	30
Figura 5. Esquema representativo de um sistema de biofilme aerado em membrana. ....	35
Figura 6. Esquema representativo das etapas do projeto. ....	40
Figura 7. Esquema de reator de leito fixo e ordenado, (1) afluente, (2) bomba peristáltica,(3) câmara de distribuição, (4) dreno; (5)saída do biogás a partir do “head space” (câmara de separação das fases líquida e gasosa), (6) saída do efluente, (7) zona reacional do reator, (A a G) pontos intermediários de amostragem. Medidas em mm. <b>Fonte:</b> Adaptado de Mockaitis (2011) .....	41
Figura 8. Sistema combinado anaeróbio/microaerado; B: corte da membrana de silicone e exemplificação da transferência de massa; C: unidades do reator.....	46
Figura 9. Exemplos de membranas de silicone utilizadas para a microaeração. <b>Fonte:</b> Camiloti (2015).....	47
Figura 10. Gráfico da concentração de DQO afluente, efluente dissolvida e efluente total na etapa I para as condições I e II.....	52
Figura 11. Gráfico boxplot da estatística descritiva da matéria orgânica (DQO) aplicada na etapa I para as condições I e II.....	53
Figura 12. Gráfico boxplot da eficiência de remoção da matéria orgânica dissolvida na etapa I para as condições I e II.....	54
Figura 13. Gráfico boxplot da eficiência de remoção da matéria orgânica bruta na etapa I para as condições I e II. ....	55

Figura 14. Gráfico das concentrações de sulfato afluente nas condições de estudo na etapa I para as condições I e II.....	56
Figura 15. Concentrações de sulfato afluente, efluente e removido na etapa I para as condições I e II.....	56
Figura 16. Gráfico boxplot das eficiências de redução do sulfato na etapa I para as condições I e II.....	57
Figura 17. Gráfico das eficiências de remoção da matéria orgânica e redução do sulfato na etapa I para as condições I e II. A eficiência de remoção apresentado está relacionada à eficiência do efluente dissolvido. ....	57
Figura 18. Gráfico da distribuição da eficiência de remoção das vias sulfetogênicas e metanogênicas na etapa I para as condições I e II. A eficiência de remoção apresentado está relacionada à eficiência do efluente dissolvido. ....	59
Figura 19. Gráfico das concentrações de Sulfetos Totais Dissolvidos (STD) na etapa I para as condições I e II.....	59
Figura 20. Gráfico da concentração de DQO afluente, efluente anaeróbio e efluente micro aerado durante os 142 dias de operação na etapa II para as condições MSI e MSAI. ....	62
Figura 21. Gráfico da concentração de Sulfato afluente, efluente anaeróbio e efluente micro aerado durante os 142 dia de operação da etapa II para as duas condições: MSI e MSAI.....	64
Figura 22. Gráfico da concentração de sulfeto na saída do ABFSB (sulfeto anaeróbio), sulfeto na saída do RME (sulfeto microaerado), produção de sulfato na saída RME (prod sulfato) e tiossulfato na saída do RME (tiossulfato) durante os 142 dia de operação na etapa II para as condições MSI e MSAI. ....	65
Figura 23. Gráfico Box-plot da concentração de sulfeto na saída da unidade anaeróbia e microaerada do sistema integrado ABFSB – RME na etapa II para as condições MSI e MSAI.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tabela descritiva com as etapas do projeto.....	39
Tabela 2. Características e dimensões do biorreator anaeróbio contínuo de leito ordenado.....	42
Tabela 3. Caracterização do efluente da indústria de reciclagem de papel. ....	44
Tabela 4. Composição das soluções adicionadas ao efluente de indústria de papel.....	44
Tabela 5. Especificações da DQO, Sulfato e Diluição das duas condições experimentais. ....	45
Tabela 6. Dimensões das configurações utilizadas em cada etapa da pesquisa.....	46
Tabela 7. Composição da água residuária sintética para DQO de 550 mg/L. ....	48
Tabela 8. Parâmetros operacionais do reator combinado anaeróbio/microaerado .....	49
Tabela 9. Variáveis analisadas e métodos utilizados no monitoramento dos reatores. ..	50
Tabela 10. Valores estatísticos de matéria orgânica aplicada em mg/L de O.....	53
Tabela 11. Valores da concentração e remoção de DQO afluente, efluente anaeróbio e efluente micro-aerado. ....	61
Tabela 12. Valores da concentração e remoção de sulfato afluente, efluente anaeróbio e efluente micro-aerado .....	63
Tabela 13. Valores da concentração e remoção de sulfeto efluente e concentração do tiosulfato.....	64

## LISTA DE ABREVIACÕES

BRS: Bactérias Redutoras de Sulfato

DQO: Demanda Química de Oxigênio

H<sub>2</sub>S: Sulfeto de Hidrogênio

SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>: íon Sulfato

STD: Sulfato Total Dissolvido

RME: Reator de Membrana Externa

ABFSB: Reator Anaeróbio de Leito Fixo e Ordenado

MSI: Material Suporte Inoculado

MSAI: Material Suporte Auto-inoculado

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>25</b>
3.1    Ciclo do enxofre .....	25
3.2    Tecnologias de tratamento para remoção de compostos de enxofre de águas residuárias .....	28
3.2.1    Tratamento para remoção de sulfato: sulfetogênese .....	29
3.2.2    Remoção de sulfeto de águas residuárias e produção enxofre elementar .....	31
3.3    Microaeração com membranas poliméricas expostas ao ar atmosférico .....	33
3.4    Estudo de caso: Aplicação do sistema para remoção de matéria orgânica e sulfato de efluente de indústria de reciclagem de papel.....	35
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
4.1    Estrutura do experimento .....	39
4.2    Sistema anaeróbio ABFSB: Biorreator Anaeróbio de Leito Fixo e Ordenado (ABFSB): operação do sistema para remoção de sulfato pela sulfetogênese seguida da oxidação parcial do sulfeto a enxofre elementar .....	41
4.2.1    Descrição do sistema de reatores.....	41
4.2.2    Inóculo .....	43
4.2.3    Água residuária.....	43
4.2.4    Operação do reator .....	45
4.3    Sistema combinado anaeróbio/microaerado ABFSB - RME: Biorreator Anaeróbio de Leito Fixo e Ordenado (ABFSB) com membranas tubulares de silicone externa ao meio líquido (RME) .....	45
4.3.1    Descrição do reator .....	45
4.3.2    Inóculo .....	47
4.3.3    Água residuária.....	48
4.3.4    Operação dos reatores .....	48
4.4    Determinações analíticas .....	49
4.5    Fundamentação teórica remoção de matéria orgânica pela via metanogênica e pela via sulfetogênica.....	51
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>

<b>5.1</b>	<b>Etapa I: Estabelecimento da sulfetogênese e metanogênese no reator anaeróbio</b>	
<b>ABFSB</b>	<b>52</b>	
5.1.1	Desempenho ABFSB com relação à remoção de matéria orgânica .....	52
5.1.2	Desempenho do ABFSB com relação à sulfetogênese.....	55
<b>5.2</b>	<b>Etapa II: Redução de sulfeto à enxofre elementar .....</b>	<b>60</b>
5.2.1	Desempenho ABFSB-RME com relação à remoção de matéria orgânica .....	61
5.2.2	Desempenho ABFSB-RME com relação à remoção dos compostos de enxofre ...	62
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>70</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os principais problemas ambientais que influenciam no desequilíbrio do ciclo do enxofre na natureza relacionam-se às atividades antropogênicas, como a disposição de águas residuárias com elevadas concentrações de compostos de enxofre, utilizados como aditivos em processos industriais ou que estejam presentes em sua matéria prima. Entre os compostos sulfurosos adicionados em processos industriais estão o tiosulfato (indústria de fotos, no branqueamento em indústria de papel), o sulfeto (em curtumes, indústria petroquímica), o dióxido de enxofre (branqueamento de açúcar ou como sequestrador de oxigênio) e o ácido sulfúrico (indústria alimentícia para correção do pH, agente de digestão em processo “Kraft” de indústria de papel) (LENS et al., 1998).

A remoção biológica de compostos de enxofre de águas residuárias ocorre por reações sequenciais de óxido-redução, segundo o ciclo biogeoquímico do enxofre. Sob anaerobiose, ocorre conversão das formas mais oxidadas de enxofre a sulfeto, que é emitido na fase gasosa ou permanece na líquida em função do pH. Os sistemas de tratamento sob anaerobiose são considerados bem sucedidos, já que conferem um excelente aproveitamento do processo, devido à baixa demanda energética, a capacidade de suportar altas concentrações de matéria orgânica e a pequena produção de lodo. Mesmo assim, durante as décadas de 70 e 80 eles foram evitados para o tratamento de efluentes ricos em compostos sulfurosos, pois provocam: competição entre Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) e arqueias metanogênicas pelos mesmos substratos, inibição da metanogênese quando a concentração de sulfeto ultrapassa certos limites e precipitação de metais traços, causando deficiências nutricionais no reator (SPEEER, 1996). Além disso, o  $H_2S$  é corrosivo, o que pode causar danos às tubulações e equipamentos, e responsável por um desagradável odor (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999).

Desde a década de 1990, o tratamento de efluentes ricos em compostos sulfurosos em sistemas anaeróbios vem sido largamente estudado (LENS et al., 1998). A inibição da metanogênese vem sendo estudada por meio da investigação da intensa relação entre as arqueias metanogênicas e as BRS em ambientes anaeróbio ricos em sulfato com a remoção combinada da matéria orgânica e redução do sulfato



(DAMIANOVIC; FORESTI, 2007) como também sobre a toxicidade do sulfeto (VILELA, 2012). Além disso, os problemas de odor e corrosão têm sido convenientemente resolvidos por meio da coleta e tratamento do biogás e com o uso de materiais resistentes à corrosão.

O sulfeto gerado, no processo anaeróbio, pode ser oxidado em ambiente aeróbio ou anóxico a enxofre elementar (insolúvel), que pode ser removido das correntes líquida (efluente tratado) e gasosa (biogás). Nesse contexto, surgem alternativas para a remoção desse sulfeto por meio da oxidação do sulfeto a enxofre elementar, uma vez que o mesmo pode ser reutilizado na agricultura ou indústria (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999). A oxidação do sulfeto tem como chave do processo a diminuição da quantidade de oxigênio para o favorecimento da formação do enxofre elementar, conforme equações 1.1 e 1.2. Dessa forma, sistemas de micro aeração podem ser aplicados como a solução para a manutenção de baixas concentrações de oxigênio. Trabalhos têm sido realizados em areação em tanques de mistura com concentração de oxigênio conhecida e posterior injeção desse líquido no meio reacional (ALCÁNTARA et al., 2004; JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999; KLEINJAN; DE KEIZER; JANSSEN, 2005). Há também trabalhos que relatam a injeção direta de ar com vazão conhecida (BUISMAN; LETTINGA, 1990; LOHWACHARIN; ANNACHHATRE, 2010). Com intuito de operacilizar e baratear o processo, a micro aeração pode ser realizada por difusão de oxigênio atmosférico através de membranas poliméricas porosas, como membranas de silicone (CAMILOTI, 2012).

Tendo em vista os diversos problemas ambientais e operacionais que as altas concentrações de sulfeto podem provocar, o estudo de tecnologias relacionadas à oxidação do mesmo a enxofre elementar é fundamental. Assim, a utilização de sistema combinado anaeróbio e micro aerado em um único reator apresenta-se como solução para o completo tratamento de águas residuárias ricas em compostos de enxofre.

A correta utilização do ciclo biogeoquímico do enxofre é a chave para a remoção de compostos sulfurosos, principalmente para tipologias industriais com efluentes ricos nesse composto, como é o caso da indústria de papel, seja novo ou reciclado.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho procurou avaliar a remoção combinada de matéria orgânica e redução do sulfato com posterior oxidação de sulfeto a enxofre elementar, por meio de sistema combinado anaeróbio/microaerado. Dessa forma, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos:

- Adaptação de biomassa anaeróbia capaz de realizar a sulfetogênese em sintrofia com a metanogênese em reator de leito fixo e ordenado com fluxo ascendente (ABFSB), utilizando efluente real de uma indústria de reciclagem de papel.
- Acoplamento ao ABFSB uma unidade de reator micro-aerado com membrana tubular de silicone externa ao meio líquido (RME), com intuito de formar enxofre elementar biológico, a partir da oxidação do sulfeto biogênico. Essa oxidação foi estudada em dois modelos:
  - Avaliação do desempenho do processo de oxidação no RME com Material Suporte Inoculado (MSI).
  - Avaliação do desempenho do processo de oxidação no RME com Material Suporte Auto Inoculado (MSAI).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

*“O enxofre tem uma história tão antiga como a de qualquer outra substância que evoluiu do amarelo místico dos Alquimistas até uma das mais úteis substâncias da civilização moderna” (LESSA, 2007).*

#### 3.1 Ciclo do enxofre

O ciclo do enxofre é uma sucessão de processos naturais, que ocorrem primordialmente no solo, mas também possui uma fase na água e no ar. Durante o seu ciclo, o enxofre passa por reações de oxi-redução, gerando diferentes compostos com variados números de oxidação. Resumidamente, as Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) sob condições anaeróbias reduzem o sulfato a sulfeto, uma vez que o sulfato funciona como aceitor de elétrons, já na parte oxidativa do ciclo, o sulfeto transforma-se em enxofre elementar ou até mesmo em sulfato, pois funciona como doador de elétrons sob condições aeróbias, fechando assim o ciclo (Figura 1).

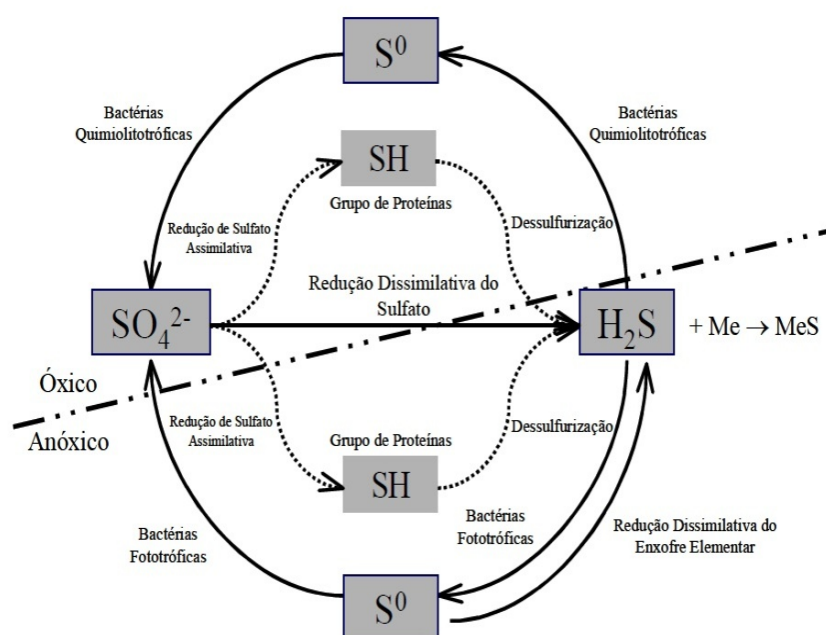


Figura 1. Ciclo do Enxofre. **Fonte:** Adaptado de Lens e Kuenen (2011).

A introdução dos compostos de enxofre nos sistemas aquáticos ocorre de maneira natural ou antropogênica. Quanto à primeira está relacionada à percolação da água das chuvas, que dissolve o sulfato presente nas reservas litológicas e carrega o mesmo para as águas subterrâneas, ou por meio da chuva ácida, que incorpora os compostos sulfurosos da atmosfera (LENS et al., 1998). Já a segunda forma de contaminação está relacionada aos despejos de esgotos domésticos e efluentes industriais, principalmente de indústrias que utilizam compostos de enxofre no seu processo (LENS et al., 1998).

Diversas indústrias possuem águas residuárias ricas em sulfeto devido ao tratamento anaeróbio de seus efluentes, que são ricos em sulfato, dentre elas estão a indústria petroquímica, curtumes, alimento, explosivos e papel e celulose (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999; POL et al., 1998). A utilização do sulfato não é uma ameaça direta para os sistemas ambientais, porém a emissão de altas concentrações irá desestabilizar o ciclo do enxofre (LENS et al., 1998). O sulfato presente em ambiente anaeróbio pode reduzir-se a sulfeto, o qual é uma forma química do enxofre mais danosa.

O sulfeto de hidrogênio pode causar danos, dentre eles os risco de saúde, problemas de odor e corrosivos (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999). Além disso, o sulfeto presente no biogás dos processos anaeróbios de tratamento causa problemas no aproveitamento energético do biogás, pois gera corrosão dos motores e trocadores de calor, aumentando os gastos da geração de energia (SCHIEDER et al., 2003).

A produção de sulfeto em um reator anaeróbio possui as seguintes formas:  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  e  $H_2S$  em solução (LENS et al., 1998). As concentrações dessas espécies são função do pH, como mostra a Figura 2. Em pH mais altos (acima de 8,0) haverá maior concentração de  $HS^-$  e  $S^{2-}$  e em pH mais baixos (abaixo de 6,5) maior concentração de  $H_2S$ .

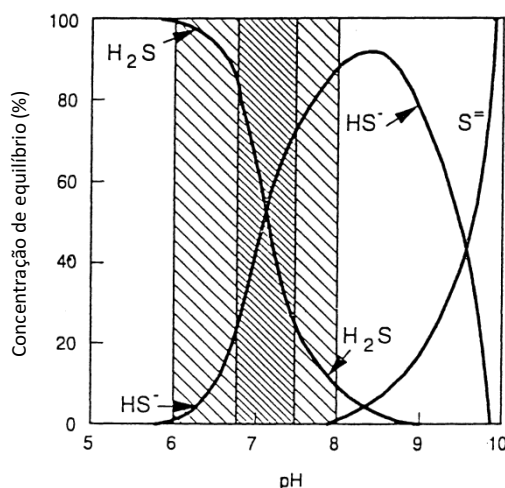


Figura 2. Concentrações de sulfeto em meio aquoso em diferentes valores de pH. A figura também apresenta as faixas de pH ótimas para digestão anaeróbia (hachurada diagonalmente) e para a metanogênese (hachurada com pontos).

**Fonte:** Lens (1998).

A oxidação do sulfeto também pode gerar outros íons, como o sulfito, tiosulfato e polissulfetos, conforme apresentado na Figura 3. Chen e Morris (1972) relacionaram o pH do meio com a quantidade de polissulfetos e enxofre elementar, relatando que em pH alcalino há uma maior quantidade de enxofre elementar e em pH básico há uma maior concentração de polissulfetos. A solução neutra tem a concentração de polissulfetos igual a fração de enxofre total dissolvido (CHEN; MORRIS, 1972).

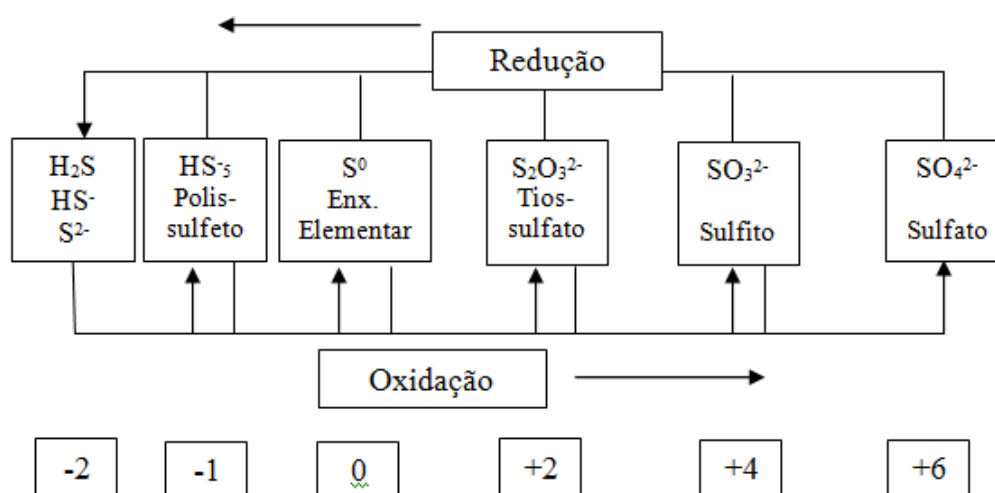


Figura 3. Estados de oxidação das espécies químicas do ciclo de enxofre. Fonte: Camiloti 2012.

### 3.2 Tecnologias de tratamento para remoção de compostos de enxofre de águas residuárias

A consagração dos sistemas anaeróbios de tratamento de águas residuárias como sistemas de alta eficiência, devido à baixa demanda energética, pequena produção de lodo e por serem reatores de alta taxa, levou a sua alta difusão pelo mundo. Porém, até o final da década de 1980, a tecnologia utilizando processos anaeróbios não era utilizada para tratamento de águas residuárias ricas em compostos de enxofre, já que provocam a liberação do sulfeto de hidrogênio. O  $H_2S$  formado causa odor desagradável, corrosão de equipamentos e redução da produção de metano, devido à competição entre bactérias redutoras de sulfato (BRS) e arqueias metanogênicas (AM) pelos mesmos substratos ( $H_2$ , acetato). O sulfeto também é responsável pela inibição da metanogênese, quando a concentração ultrapassa o limite de 165 mg/L, outro aspecto é a remoção de metais traços, importantes nas reações bioquímicas, pela precipitação como sulfetos metálicos. (SPEECE, 1996).

A partir da compreensão da participação das BRS, incluindo a simbiose com AM, os processos biológicos de redução de sulfato abrem novas possibilidades para o tratamento de águas residuárias ricas em sulfato (VILELA, 2012). Os problemas de odor e corrosão têm sido convenientemente resolvidos por meio da coleta e tratamento do biogás e pela utilização de materiais resistentes à corrosão. A compreensão dos processos e as interações envolvidas vêm provocando uma reviravolta e fazendo com que os sistemas anaeróbios sulfetogênicos sejam mais estudados para o tratamento desse tipo de efluente, entretanto o estudo da destinação do sulfeto produzido ainda precisa ser melhor explorado. A utilização apenas do sistema anaeróbio, provocará a redução do sulfato a sulfeto, causando uma alteração da espécie química, requerendo a oxidação parcial do sulfeto a enxofre para sua remoção da corrente líquida e gasosa e seu possível reaproveitamento.

Com intuito de eliminar o sulfeto produzido a partir da redução de sulfato em reatores anaeróbios, algumas tecnologias vem sendo apresentadas, tais como: precipitação com metais, “stripping” e lavagem dos gases, oxidação eletroquímica, oxidação química com o uso de cloro, ozônio, permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio ou ainda por aeração catalisada ou não catalisada (LENS et al., 1998). Esses processos são altamente custosos, devido a grande demanda energética e ao uso de

reagentes químicos, além disso podem gerar componentes indesejados como sulfetos metálicos. Em busca de uma opção mais eficaz, surge a tentativa de promover a oxidação biológica do sulfeto a enxofre elementar. Assim, a micro aeração vem ganhando destaque, já que a partir da estequiometria das reações 1 e 2, a disponibilidade de oxigênio torna-se o fator determinante para o processo (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999).

### 3.2.1 *Tratamento para remoção de sulfato: sulfetogênese*

O processo de degradação anaeróbia é complexo e formado por etapas interligadas, mediadas por diferentes microrganismos que atuam em relação sintrófica (Figura 4). A primeira etapa é denominada hidrólise, na qual ocorre a quebra das moléculas orgânicas complexas em moléculas orgânicas menores. O produto da hidrólise é convertido em ácidos graxos pela segunda etapa, a acidogênese. Em seguida, esses ácidos são transformados em hidrogênio gasoso ( $H_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e acetato, durante a etapa denominada acetogênese. Na última etapa, denominada metanogênese, os substratos das duas etapas anteriores podem ser utilizados pelas *Archaeas* metanogênicas para a produção de  $CH_4$ , por duas vias: autotrófica (metanogênese hidrogenotrófica) ou heterotrófica (metanogênese acetoclástica).

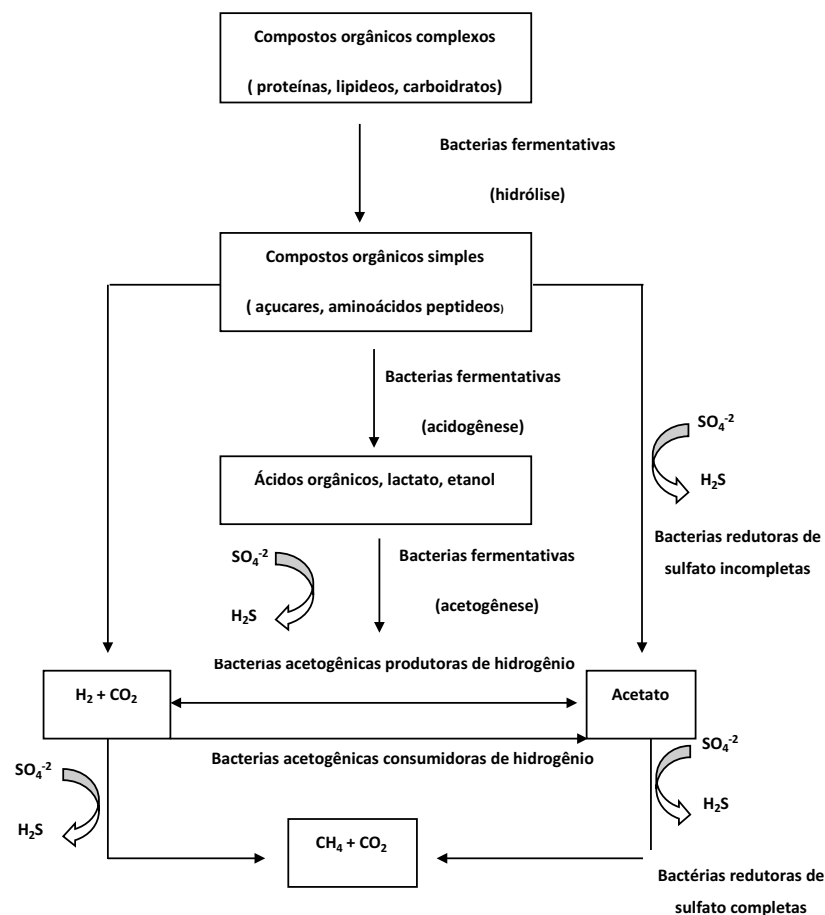


Figura 4. Etapas de degradação da matéria orgânica com destaque para os pontos onde pode haver a redução do sulfato. Adaptado de Muyzer & Stams (2008).

Quando há presença de compostos de enxofre ocorre ainda uma etapa denominada sulfetogênese, na qual as bactérias acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas competem com as Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). O resultado dessa competição é chave importante para saber quanto do produto metabólico final será o metano e quanto será sulfeto. À medida que a relação DQO/sulfato diminui a competição fica mais acirrada, sendo determinado que uma relação igual ou superior a 0,67 é teoricamente suficiente para que toda a matéria orgânica disponível reduza o sulfato presente (POL et al., 1998). Entretanto, a exclusão das arqueias metanogênicas não é observada quando existem condições ambientais para sua manutenção, como concentrações de sulfeto abaixo do limite de toxicidade para a população.

As BRS são divididas em dois grupos principais: as BRS oxidadoras incompletas e as BRS oxidadoras completas. Os gêneros de BRS oxidadoras



incompletas utilizam lactato, piruvato, etanol, ou certos ácidos graxos como doador de elétrons, reduzindo sulfato a sulfeto de hidrogênio e não são capazes de catabolizar acetato (Figura 4). Os gêneros de BRS oxidadoras completas se especializaram na oxidação de ácidos graxos, particularmente acetato, reduzindo sulfato a sulfeto.

Dessa formas, as BRS saem em vantagem na competição, uma vez que não necessitam de um crescimento balanceado com as acetogênicas, tornando-se menos sensíveis a altas concentrações de matéria orgânica; além disso são menos sensíveis a componentes tóxicos (POL et al., 1998). Todavia, o sucesso das BRS causa a redução na produção de metano, o qual pode ser utilizado para produção energética, sendo portanto uma desvantagens de sistemas sulfetogênicos (POL et al., 1998). Damianovic e Foresti (2009), por outro lado, afirmam haver um aumento na eficiência do processo em determinadas condições, uma vez que a sulfetogênese ocorre independentemente da pressão parcial de hidrogênio, produzindo principalmente acetato, substrato de maior importância para metanogênese.

### 3.2.2 *Remoção de sulfeto de águas residuárias e produção enxofre elementar*

A oxidação do sulfeto pode gerar além de enxofre elementar, sulfato e polissulfetos. Em sistemas de tratamento de águas residuárias ricas em compostos de enxofre a oxidação do sulfeto gerando sulfato é desvantajosa, pois recupera o sulfato que havia no efluente, o que provocará novamente um desbalanceamento ambiental, tornando-se assim um ciclo fútil.

O uso de tecnologias que consigam frear essa produção de sulfato e favorecer a produção de enxofre elementar ocorre tanto pela via biológica (ALCÁNTARA et al., 2004; BUISMAN; LETTINGA, 1990; CHUANG; PAI; HORNG, 2005; JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999; KLEINJAN; DE KEIZER; JANSSEN, 2005; KRISHNAKUMAR et al., 2005; LOHWACHARIN; ANNACHHATRE, 2010) quanto pela via química (KLEINJAN; DE KEIZER; JANSSEN, 2005; SANTOS et al., 2009), cada uma com as suas particularidades, vantagens e desvantagens.

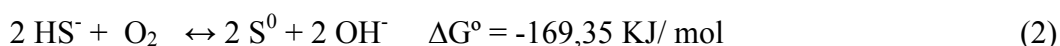
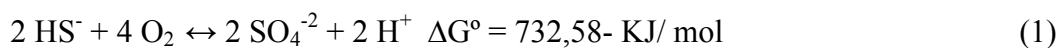
Os principais desafios para a otimização da oxidação do sulfeto biogênico são: minimização da produção indesejada de sulfato, a minimização dos custos da aeração,

simplificação da configuração do reator, minimização do volume do reator e do uso de reagentes químicos (BUISMAN; LETTINGA, 1990).

Essa medida deve ser tomada com o objetivo de minimizar a atuação dos microrganismos na rota de formação do sulfato. Essa rota envolve um maior número de elétrons, significando um maior ganho energético aos microrganismos e sendo portanto, o caminho preferencial. É um desafio evitar a oxidação a sulfato, já que ela é realizada pelo mesmo microrganismo que oxida o sulfeto a enxofre elementar (LOHWACHARIN; ANNACHHATRE, 2010).

A oxidação biológica do sulfeto pode ocorrer em diferentes meios, aeróbio, anóxico ou anaeróbio com nitrato ou dióxido de carbono atuando com receptores de elétrons, respectivamente. Assim, diferentes gêneros de bactérias podem realizá-la. Janssen, Letinga e De Keizer (1999) relataram que as fototróficas do gênero *Chlorobiaceae* e *Chromatiaceae* realizam o processo sobre anaerobiose, mas são extremamente sensíveis à presença de oxigênio, morrendo facilmente. Além disso, possuem a desvantagem de necessitarem de constante exposição à radiação e armazenam o enxofre produzido dentro das células, impossibilitando a separação do mesmo da biomassa. Em solução as esses problemas apresentam-se as bactérias quimioautotróficas do gênero *Thiobacillus*, que realizam a oxidação em aerobiose, excretando o enxofre produzido, além de possuírem uma alta afinidade com o sulfeto de hidrogênio, competindo com a via química, quando as condições de alta concentração de sulfeto e baixa de oxigênio são garantidas (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999). Há também registros que *Thiobacillus denitrificans*, que atua em ambiente anóxico, também oxidou com sucesso o sulfeto a enxofre elementar (ALCÁNTARA et al., 2004).

A oxidação do sulfeto, conforme equações 1 e 2, pode gerar dois produtos principais: sulfato, caracterizando um ciclo fútil, e enxofre elementar.



A reação representada na equação (1) evidencia a maior necessidade de energia, uma vez que requer quatro vezes mais oxigênio que a reação representada na equação (2). Portanto, o controle do aporte de oxigênio, respeitando a estequiometria das reações de oxidação de sulfeto é a chave para oxidação biológica desse a enxofre elementar (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999). O enxofre produzido biologicamente é

descrito como hidrofílico, de coloração branca ou amarelo palha, possui índice de refração maior do que o da água, com base em resultados de difração de Raio X e possui uma camada polimérica carregada negativamente (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999). A camada polimérica contém proteínas dissolvidas que conferem estabilidade elétrica a essas partículas coloidais (KLEINJAN; DE KEIZER; JANSSEN, 2005). Essas características não são similares a nenhum isótopo de enxofre conhecido, portanto o enxofre biológico não é nenhuma forma padrão (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999). Devido às forças eletrostáticas é difícil a remoção do enxofre por gravidade, portanto algum agente flocculante precisa ser injetado para aumentar o tamanho das partículas. Com intuito de melhorar a capacidade de sedimentação do enxofre é necessário operar o reator sobre altas taxas de compostos de enxofre, para aumentar as forças de cisalhamento e tornar as partículas formadas mais sedimentáveis (JANSSEN; LETTINGA; DE KEIZER, 1999).

### 3.3 Microaeração com membranas poliméricas expostas ao ar atmosférico

A utilização de membranas expostas ao ar, em sistemas de transferência gás-líquido já é aplicada em sistemas aeróbios de tratamento de águas residuárias. Esse método reduz os custos, uma vez que aeradores mecânicos podem transferir mais oxigênio que o requerido pela comunidade microbiana, ocasionando um desperdício. Portanto, a utilização de membranas consolida-se como um sistema com alto custo-benefício, reduzindo inclusive o volume do reator (MUNASINGHE; KHANAL, 2010; HUSSAIN et al., 2011).

Existem três tipos principais de configuração de membranas que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes, são eles: separação líquido sólido por meio da microfiltração e retenção de biomassa, difusão de poluentes para um meio menos concentrado e transferência gás-líquido, como transferência de oxigênio, sem formação de bolha, além de propiciar o desenvolvimento de biomassa na parede (BRINDLE; STEPHENSON, 1996). Para o presente estudo foram utilizadas as membranas para o último fim, ou seja, garantir que a transferência de oxigênio para o meio líquido não promova turbulências, como pela formação de bolhas.

Com esse intuito podem ser utilizados dois tipos de membranas, as densas permeáveis a gás e as membranas porosas. O mecanismo de transporte das membranas densas é a difusão, portanto oxigênio dissolvido no polímero da parede em contato com o gás é difundido até a parede em contato com o líquido, esse processo é característico de membranas de silicone, por exemplo. Já as membranas porosas possuem o transporte de oxigênio através dos poros do polímero.

As membranas de silicone são altamente permeáveis e resistentes a desgastes químicos e mecânicos (DEBUS; WANNER, 1992), além de não correrem o risco da obstrução dos poros. Camiloti (2012) evidenciou a baixa transferência de oxigênio por membranas tubulares de silicone com 2.5 mm de espessura de parede submersa em meio líquido, portanto a utilização desse tipo de membrana promove uma micro aeração.

A membrana de silicone além de garantir baixa permeabilidade ao oxigênio também poderá torna-se o meio reacional devido a formação de biofilme no se interior, conforme apresentado na Figura 5. Os reatores de biofilme aerado em membranas (MABR) foram descritos como sistemas nos quais uma das faces da membrana está em contato com o meio gasoso e a outra com o meio líquido (CASEY; GLENNON; HAMER, 1999). O MABR permite assim a formação de biofilme no interior da parede da membrana, que pode ser estratificado e diverso, sendo possível coexistirem comunidades aeróbias e anaeróbias. A estratificação não é necessariamente regular nem vantajosa como relatado no caso em que havia bactérias redutoras de sulfato e arqueias metanogênicas nas camadas mais profundas do biofilme e na camada ativa o sulfeto produzido era reoxidado a sulfato (KUHL; JORGENSEN, 1992).

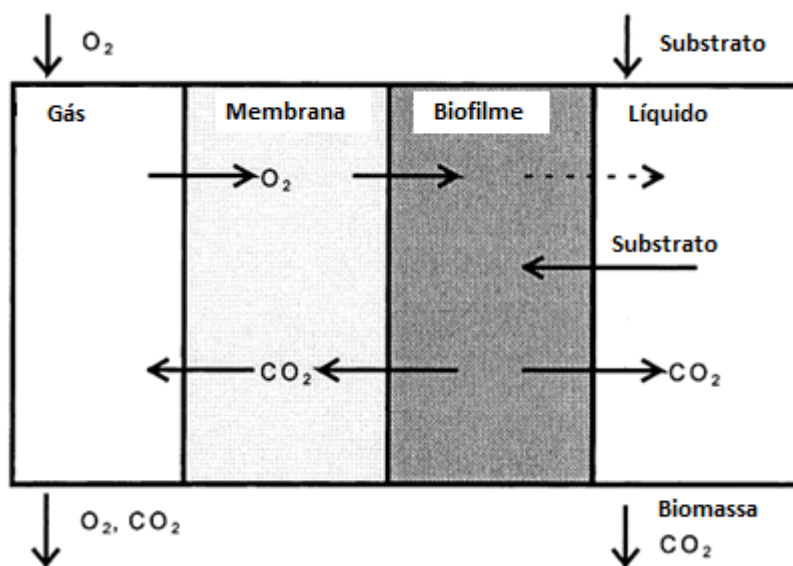


Figura 5. Esquema representativo de um sistema de biofilme aerado em membrana.

Adaptado de Casey et al. (1999b).

A utilização de membranas permeáveis, como as membranas de silicone, oferece uma oportunidade de diminuição dos custos com a aeração e possivelmente a formação de biofilme favorável aos processos de conversão ao processo. Entretanto, o controle do oxigênio transferido e o estabelecimento de biofilme adequado são chaves para que o processo ocorra da maneira esperada.

### 3.4 Estudo de caso: Aplicação do sistema para remoção de matéria orgânica e sulfato de efluente de indústria de reciclagem de papel

A fabricação do papel requer biomassa vegetal, pois esta possui uma matriz lignocelulósica, material fibroso constituído de celulose, hemicelulose, lignina, pectinas e outras gomas. No Brasil, a matéria-prima mais utilizada são as árvores de eucalipto, entretanto as florestas de coníferas são as mais qualificadas, uma vez que possuem fibras longas e fortes que ajudam a formar uma complexa malha entrecruzada para produzir uma boa formação do papel.

O uso dos materiais lignocelulósicos requer a separação dos mesmos, principalmente a lignina, que une as fibras vegetais. Os processos de separação modificam os materiais lignocelulósicos pelo rompimento da estrutura da parede celular da biomassa vegetal, removendo, solubilizando ou despolimerizando a lignina. Esses processos são classificados em mecânicos, físicos, biotecnológicos e químicos.

O processo mecânico é o mais antigo, consiste em pressionar os toros descascados contra uma mó rotativa, separando as fibras individuais por meio de uma ação de corte. Os processos físicos podem ser apenas pelo aquecimento dos toros, provocando uma hidrólise parcial da fração hemicelulósica e um aumento dos poros do material, ou uma ação conjunta termomecânica. Os processos biotecnológicos, ainda estão em fase experimental, consistem na utilização de microrganismos (fungos e bactéria) que produzem fenol-oxidases, enzimas degradadoras de lignina. Os processos químicos utilizam agentes químicos específicos para cozinhar o material lignocelulósico sob altas temperaturas e pressão, a maioria desses agentes químicos podem ser hidróxido de sódio, cloro e organosulfônicos. Essa variedade de processamentos tem por objetivo gerar uma pasta de celulose, que é a base para formação do papel, que gera diferentes tipos de papel de acordo como processamento pelo qual foi submetida. Esse material rico em celulose apresenta uma aparência acastanhada, que costumava ser clareado com cloro elementar. Entretanto devido ao grande impacto ambiental gerado por esse processo, atualmente tem sido utilizado composto com cloro combinado, conhecido por ECF (Elemental Chlorine Free), que utiliza o dióxido de cloro, e totalmente sem cloro, conhecido como TCF (Total Chlorine Free), que utiliza o Oxigênio( $O_2$ ), Ozônio( $O_3$ ) e Peróxido de Hidrogênio( $H_2O_2$ ). Em seguida, esse material já clareado passa por diferentes etapas, que envolvem a adição de substâncias, para a formação do papel.

Os efluentes da indústria de papel são associados ao aparecimento de secreções viscosas, impactos térmicos, formação de espuma, problemas no aumento da cor, perda de beleza do meio ambiente, presença de compostos tóxicos a vida aquática e terrestre (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004). É a sexta indústria mais poluidora, sendo identificados mais de 250 compostos químicos em seus efluentes (ALI; SREEKRISHNAN, 2001). Portanto, faz-se necessário tratar seu efluente em múltiplas etapas para alcançar altos níveis de purificação.

Devido aos complexos problemas ambientais, a indústria de reciclagem de papel ganha espaço, uma vez que utiliza cerca de 90% a menos de água e produz efluente menos tóxico (NASSAR, 2003). Essa redução no consumo de água estar intrinsicamente ligada a utilização de circuito fechado durante o processo (HABETS; KNELISSSEN, 1997).

O processo de fabricação do papel reciclado assemelha-se ao processo do papel novo, exceto o fato de que a matéria-prima é papel usado ao invés de madeira. Essa substituição de matéria-prima confere um grande ganho ambiental, pois uma tonelada de papel novo gasta cerca de duas a três toneladas de madeira (ICCAPE, 2016). No processo de reciclagem, o papel pós-consumo é inserido em um equipamento chamado hidrapulper, que é um desagregador mecânico, que separa as partículas através da adição de água e da força centrífuga, o que forma a pasta celulósica acastanhada. Antes do início do processo de formação do papel, a pasta de celulose é peneirada para promover a remoção de impurezas menores. Em seguida é realizada uma compactação e refinamento da polpa, com esse intuito são utilizadas prensas de alta velocidade e temperatura, que utilizam água em circuito fechado. Esse processo finaliza a produção do papel reciclado, uma vez que o mesmo não é branqueado, portanto utilizando mesmo aditivos químicos.

Além de ser um processo ambientalmente menos impactante, a reciclagem de papel também auxilia na redução da vida útil dos aterros e abre a oportunidade do fortalecimento de um novo mercado, o de recicláveis (ICCAPE, 2016). Nesse mercado o papelão tem uma atenção especial, sendo este um papel pouco nobre e responsável por embalar cerca de 85% dos produtos no mundo, a sua reciclagem é fundamental. Portanto, este é responsável por 80% do papel reciclado no Brasil e cerca de 50% do papel reciclado no mundo (ICCAPE, 2016). Entretanto, apenas cerca de 80% das fibras recicladas podem ser aproveitadas e elas só podem ser recicladas no máximo 7 vezes, pois uma reciclagem repetida gera fibras pequenas e fracas (ICCAPE, 2016).

Quanto aos compostos sulfurosos, eles podem estar presentes em diversos processos e formas: sulfato (processo de Kraft), dióxido de enxofre (processo de sulfite), sulfito no processo químio-termomecânico de formação da polpa e ditionato como uma agente branqueador de polpas (LENS et al., 1998). Portanto, as águas residuárias dessa tipologia industrial possuem compostos sulfurosos, principalmente o

sulfato, que além de ser utilizado diretamente no processo pode ser fruto da oxidação de outros compostos de enxofre (POL et al., 1998).

Dessa forma, esses efluentes quando submetidos a processos de tratamento anaeróbio apresentam sulfetogênese e, portanto, geram sulfeto nas suas coerentes líquidas e gasosas de efluente tratado. Com intuito de remover o sulfeto formado, uma indústria de papel criou um sistema de micro-aeração para oxidá-lo a enxofre elementar, que é uma substância sólida, e pode ser removido da corrente líquida (JANSSEN et al., 2009). Portanto, a utilização correta do ciclo biogeoquímico do enxofre é a chave para a remoção de compostos sulfurosos, principalmente para tipologias industriais com efluentes ricos nesse composto, como é o caso da indústria de papel, seja novo ou reciclado.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Estrutura do experimento

O projeto foi realizado em duas principais etapas, a primeira delas buscou estabelecer uma biomassa anaeróbia capaz de realizar a sulfetogênese em sintrofia com a metanogênese em reator de leito fixo e ordenado com fluxo ascendente (ABFSB), já na segunda etapa foi acoplado ao ABFSB um reator micro-aerado com membrana tubular de silicone externa ao meio líquido (RME) com intuito de oxidar sulfeto a enxofre elementar. Na segunda etapa, analisou-se a presença de material suporte na unidade microaerada, previamente inoculada e auto-inoculada, e sua influência na remoção no enxofre elementar. A Figura 6 e Tabela 1 descrevem um esquema representativo de como funcionou o projeto.

Tabela 1. Tabela descritiva com as etapas do projeto.

	<b>Etapa I: Sulfetogênese</b>	<b>Etapa II: Oxidação de sulfeto</b>
<b>Efluente</b>	Efluente real de indústria de reciclagem de papel.	Efluente sintético feito a partir do meio Torres.
<b>Sistema</b>	Sistema Anaeróbio (ABFSB)	Sistema combinado Anaeróbio/Microaerado (ABFSB-RME)
<b>Protocolo experimental</b>	Condição I: DQO 800 mg/L e Sulfato 160 mg/L	MSI: Material Suporte previamente Inoculado
	Condição II: DQO 1600 mg/L e Sulfato 320 mg/L	MSAI: Material Suporte Auto inoculado
<b>Resultado esperado</b>	Consolidar biomassa anaeróbia para utilizar na etapa seguinte	Avaliar parâmetros operacionais para possível controle do sistema

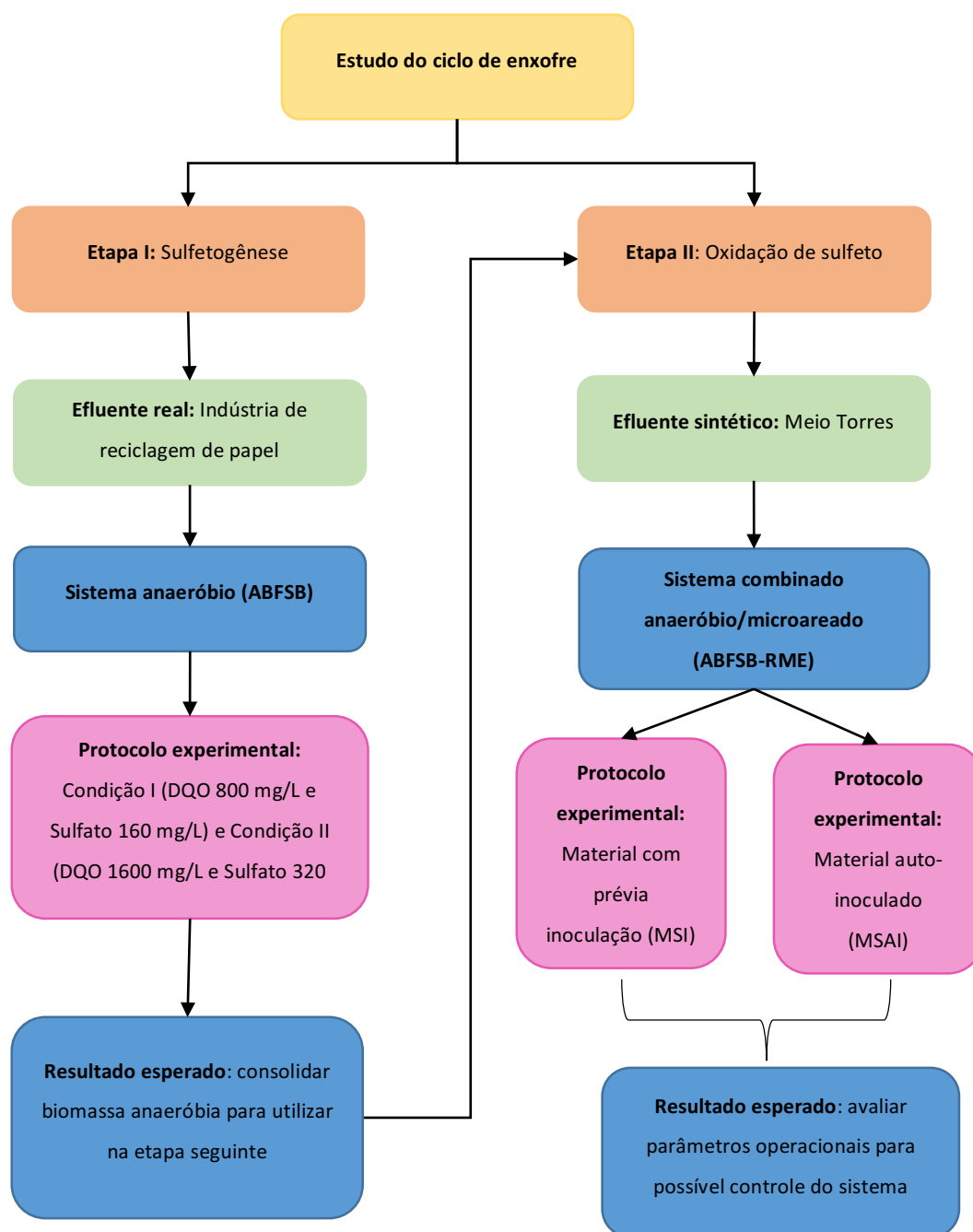


Figura 6. Esquema representativo das etapas do projeto.

#### 4.2 Sistema anaeróbio ABFSB: Biorreator Anaeróbio de Leito Fixo e Ordenado (ABFSB): operação do sistema para remoção de sulfato pela sulfetogênese seguida da oxidação parcial do sulfeto a enxofre elementar

##### 4.2.1 Descrição do sistema de reatores

O biorreator anaeróbio de leito fixo e ordenado foi projetado a fim de evitar a colmatação do leito e evitar a perda de biomassa. O biorreator foi estudado em sistemas sulfetogênicos para precipitação de metais pesados (MOCKAITIS, 2011) e para redução de sulfato a sulfeto (GODOI; DAMIANOVIC; FORESTI, 2015). A Figura 7 apresenta o esquema simplificado do biorreator contínuo de leito fixo e ordenado.

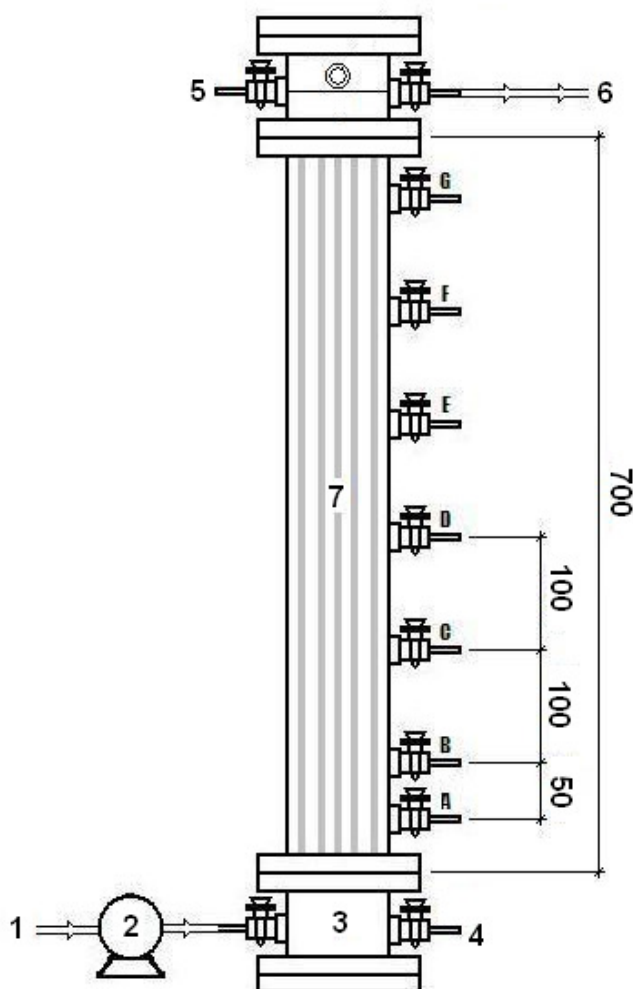


Figura 7. Esquema de reator de leito fixo e ordenado, (1) afluyente, (2) bomba peristáltica,(3) câmara de distribuição, (4) dreno; (5)saída do biogás a partir do “head sapace” (câmara de separação das fases

líquida egasosa), (6) saída do efluente, (7) zona reacional do reator, (A a G) pontos intermediários de amostragem. Medidas em mm. **Fonte:** Adaptado de Mockaitis (2011)

O biorreator foi construído em acrílico transparente e as dimensões do reator foram obtidas adotando-se o volume como sendo um típico reator de bancada, e o diâmetro interno foi fixado em um valor comercial disponível do tubo de acrílico. As demais dimensões foram calculadas a partir destes dois valores, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Características e dimensões do biorreator anaeróbio contínuo de leito ordenado.

Característica	Dimensão
Diâmetro interno	90,00 mm
Altura Total	900,00 mm
Altura útil	750,00 mm
Headspace	30,00 mm
Volume útil	4,77 L

As tubulações e conexões entre a zona de mistura do biorreator e a bomba peristáltica e entre a bomba peristáltica e o frasco do afluente foram mangueiras de PVC flexível *Tygon* de 3 mm de diâmetro externo (2,0 mm de diâmetro interno). A escolha das mangueiras de PVC flexível possuiu o intuito de eliminar a entrada de oxigênio molecular ( $O_2$ ) juntamente com o afluente no reator, já que as mangueiras de silicone mais comumente utilizadas apresentam alta permeabilidade ao oxigênio atmosférico. A bomba peristáltica utilizada foi a *Gilson Minipuls Evolution®*, operando com mangueiras de PVC flexível *Tygon®* de 5 mm de diâmetro externo (3,0 mm de diâmetro interno). O controle da velocidade de rotação do motor da bomba foi ajustado para uma vazão aproximada de  $0,39 \text{ L.h}^{-1}$  ( $6,63 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), o que corresponde a um tempo de detenção hidráulica (TDH) no biorreator de 12 horas (ALMEIDA, 2012).

O suporte da biomassa consistiu em 9 aparas de espuma de poliuretano, cuja área superficial corresponde a  $43,8 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , no formato de prisma de base quadrada com 700 mm de comprimento e 10 mm de aresta de base, sendo que o leito ordenado foi

composto dispondo as aparas em dois octógonos circunscritos concêntricos e uma apara central.

#### 4.2.2 *Inóculo*

O reator anaeróbio de Leito Fixo e ordenado foi inoculado com biomassa proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Avícola Dacar S.A.). A imobilização da biomassa nas espumas de poliuretano foi realizada conforme metodologia apresentada por Zaiat et al (1994). As hastes de poliuretano foram dispostas em um recipiente e o lodo macerado foi adicionado onde permaneceram em contato por 2 h. O reator foi mantido em operação em circuito fechado por uma semana, visando o desenvolvimento do biofilme e adesão da biomassa ao suporte.

#### 4.2.3 *Água residuária*

Para o desenvolvimento da etapa I do presente trabalho utilizou-se água residuária de indústria de reciclagem de papel (Papel São Carlos S.A.). O efluente foi coletado periodicamente na planta da indústria após o flotador, portanto depois da remoção de sólidos em suspensão.

A cada lote de água residuária que chegava ao laboratório era feita uma caracterização em relação aos parâmetros de interesse, especialmente matéria orgânica e sulfato, conforme apresentado na Tabela 3. Com intuito de padronizar a água residuária que iria alimentar o reator, após a caracterização era calculada a diluição necessária para manter a DQO proposta no estudo. O efluente industrial era separado em galões menores e armazenado sob refrigeração (4°C) para manter das suas características.

Durante o estudo foi adicionado sulfato de sódio a partir de solução aquosa de 100 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L, visando adequar as relações DQO/sulfato determinadas durante o estudo. A adição de sulfato visou simular a concentração de compostos sulfurosos presentes em águas residuária de indústria de reciclagem de papel, variável conforme a matéria prima utilizada. Além disso, foi adicionada uma solução de nutrientes,

apresentada na Tabela 4, visando fornecer os elementos necessários ao desenvolvimento dos microrganismos participantes do processo de degradação. A adição de nutrientes busca também acelerar os processos de partida e contribui para o desenvolvimento so microrganismos, permitindo avaliar a interferência (positiva ou negativa) da sulfetogênese na degradação da matéria orgânica.

Tabela 3. Caracterização do efluente da indústria de reciclagem de papel.

<b>Data da coleta</b>	<b>pH</b>	<b>DQO (mg/L)</b>	<b>DBO (mg/L)</b>	<b>DQO/DBO</b>	<b>Sulfato (mg/L)</b>	<b>NTK (mg/L)</b>
19/02/2013	5,32	10140	4.883	2,1	140	28
19/03/2013	5,11	8380	5374	1,6	200	28
13/05/2013	5,58	5650	3593	1,6	31	23,5
04/06/2013	5,09	8840	5782	1,5	100	25,5

Tabela 4. Composição das soluções adicionadas ao efluente de indústria de papel

<b>Constituintes</b>	<b>Concentração das soluções estoque (g.L-1)</b>	<b>Concentração no substrato (ml.L-1)</b>
Solução de macronutrientes 1 (VISSER et al., 1993)		
Cloreto de Amônio (NH <sub>4</sub> Cl)	15,00	
Hidrogenofostafo de Potássio(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	17,50	1,00
Solução de macronutrientes 2 (VISSER et al., 1993)		
Cloreto de Potássio (KCl)	27,00	
Cloreto de Magnésio hexaidratado(MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	15,00	0,03
Solução de micronutrientes/metais (TORRES, 1992)		
Ácido Nitrilotriacético (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>6</sub> )	12,80	
Cloreto Férrico hexaidratado (FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O)	01,35	1,00
Cloreto de Magnésio tetraidratado (MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O)	0,100	
Dicloreto de Cobalto hexaidratado (CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	0,024	
Cloreto de Cálcio dihidratado (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	0,100	

Cloreto de Zinco Anidro ( $\text{ZnCl}_2$ anidro)	0,100	
Cloreto de Cobre dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	0,025	
Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0,010	
Molibdato de Sódio hidratado ( $\text{NaMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	0,024	
Cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ )	01,00	
Selenito de Sódio pentaidratado ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	0,026	
Cloreto de Níquel hexaidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	0,120	
Solução composto sulfuroso		
Sulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4^{2-}$ )	63,00	3,0; 5,0; 12,5; 20,0; 30,0 e 37,5

#### 4.2.4 Operação do reator

A operação da primeira etapa do projeto, com sistema unicamente anaeróbio, foi dividida em duas condições, conforme Tabela 5. Na primeira condição, a DQO média inicial para alimentação do reator foi de 800 mg/L e a concentração média sulfato de 160 mg/L. Na segunda condição, a DQO média foi de 1600 mg/L e sulfato médio foi de 320 mg/L.

Tabela 5. Especificações da DQO, Sulfato e Diluição das duas condições experimentais.

Parâmetros	Condição I	Condição II
DQO	800 mg/L	1600 mg/L
Sulfato	160 mg/L	320 mg/L
DQO/sulfato	5	5

### 4.3 Sistema combinado anaeróbio/microaerado ABFSB - RME: Biorreator Anaeróbio de Leito Fixo e Ordenado (ABFSB) com membranas tubulares de silicone externa ao meio líquido (RME)

#### 4.3.1 Descrição do reator

O sistema combinado anaeróbio/microaerado foi construído de forma a unificar os dois reatores (Figura 8). A unidade de microaeração que utiliza membranas poliméricas

foi baseada no Reator Tubular de Parede Permeável – RTPP (CAMILOTI, 2012) e tem como diferencial o uso de tubos de silicone em contato com o ar atmosférico (Figura 9) para a microaeração do meio. A Tabela 6 sumariza as principais dimensões do sistema combinado.

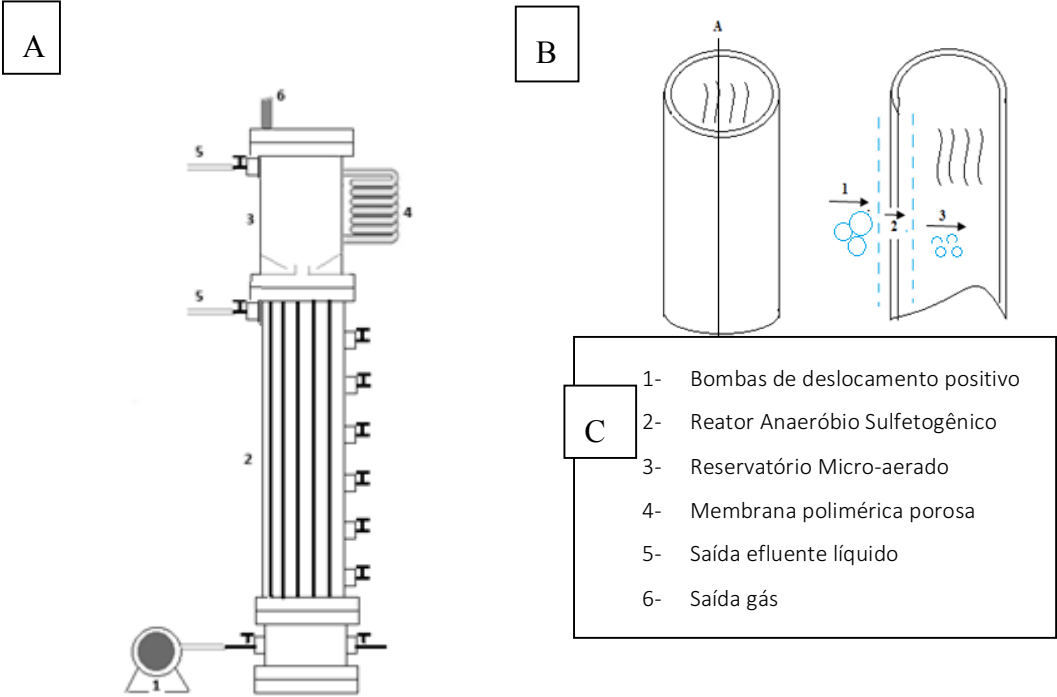


Figura 8. Sistema combinado anaeróbio/microaerado; B: corte da membrana de silicone e exemplificação da transferência de massa; C: unidades do reator.

Tabela 6. Dimensões das configurações utilizadas em cada etapa da pesquisa.

Característica	Dimensão
Volume Reator anaeróbio (L)	4,77
Volume Reator microaerado (L)	1,8
Vazão alimentação (L.dia <sup>-1</sup> )	9,5
Dimensão membranas ( $\Phi_{int}$ x $\Phi_{ext}$ x comp.)	0,8 x 12,8 200 mm
Espessura membrana	2,5 mm



O suporte da biomassa do ABFSB consistiu em 9 aparas de espuma de poliuretano, cuja área superficial corresponde a  $43,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , no formato de prisma de base quadrada com 700 mm de comprimento e 10 mm de aresta de base, sendo que o leito ordenado foi composto dispondo as aparas em dois octógonos circunscritos concêntricos e uma apara central.



Figura 9. Exemplos de membranas de silicone utilizadas para a microaeração. **Fonte:** Camiloti (2015)

O efluente gerado pelo reator anaeróbio passava diretamente para a unidade de microaeração, na qual era recirculada pelo interior da membrana de silicone, de 20 cm de comprimento. A transferência de oxigênio foi realizada sob pressão atmosférica.

O suporte de biomassa do RME também foi composto por 9 hastes de espuma de poliuretano com o mesmo posicionamento da unidade anaeróbia, porém com altura adequada para a unidade microaerada, a qual foi de 20 cm.

#### 4.3.2 *Inóculo*

Nessa etapa, inoculou-se a RME e a imobilização do material suporte seguiu a mesma metodologia empregada para sistema anaeróbio ABFSB (sessão 4.2.2) com inóculo de mesma procedência.

### 4.3.3 *Água residuária*

Utilizou-se água residuária sintética complexa para simular, em composição e em concentração, o esgoto sanitário doméstico, conforme Torres (1992). A DQO do meio foi de  $500 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  e a composição está apresentada na Tabela 7. Adicionou-se também à água residuária sulfato de sódio com intuito de favorecer a sulfetogênese.

Tabela 7. Composição da água residuária sintética para DQO de 550 mg/L.

Constituintes	Concentração (mg/L)
Sacarose	35
Amido	114
Celulose	34
Extrato de carne	208
Bicarbonato de sódio	200
Sulfato de sódio	250
Cloreto de sódio	250
Cloreto de Cálcio bi-hidratado	4,5
Cloreto de Magnésio hexa-hidratado	7,0

### 4.3.4 *Operação dos reatores*

A segunda etapa do projeto buscou avaliar variáveis de controle em um sistema combinado anaeróbio/microaerado para conversão do sulfeto biogenicamente produzido a enxofre elementar. O variável estudado foi a influência da biomassa aderida na unidade microaerada na remoção do sulfeto. Hastes de espumas de poliuretano foram utilizadas como material suporte na unidade microaerada e a etapa foi dividida em duas condições: a primeira condição o material suporte foi previamente inoculado com biomassa proveniente de reator anaeróbio e a na segunda condição o material suporte

não foi inoculado para que pudesse promover a auto-inoculação do mesmo, a partir dos sólidos arrastados do reator anaeróbio.

Os reatores foram operados conforme parâmetros apresentados na Tabela 8 de modo contínuo em escala de bancada com temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . O reator anaeróbio foi operado com TDH de 12 horas (vazão de alimentação de  $6,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) durante todo o período operacional. O efluente passava então para a unidade microaerada, na qual era recirculado pela membrana de silicone com vazão de  $4,8 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . O TDH na unidade microaerada era de 4h e portanto o TDH do sistema combinado foi de 16h.

As amostras para determinações analíticas eram retiradas da saída do reator anaeróbio e da saída do reator microaerado, sendo que, a última representa o efluente do sistema combinado. Durante o período de operação, as membranas do reator microaerado foram trocadas periodicamente a fim de promover condições propícias para a transferência de oxigênio. As trocas eram efetuadas quando a camada de substância amarela aderida a parede de membrana estava espreca.

Tabela 8. Parâmetros operacionais do reator combinado anaeróbio/microaerado

Parâmetro	Unidade	Sistema combinado
Microaeração		sim
DQO <sub>Afluente</sub>	$\text{mg L}^{-1}$	500
COV	$\text{gO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$	0,74
$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Afluente}}$	$\text{mg L}^{-1}$	250
Volume reator		
Microerado	L	1,2

COV: carga orgânica volumétrica

#### 4.4 Determinações analíticas

Os compostos de enxofre como Sulfato, Sulfito e Tiosulfato foram analisados por cromatografia iônica. O cromatógrafo de íons (Dionex 5000) foi equipado com

detector de condutividade e coluna IonPac® AS11HC *Anion-Exchange Column* operando a uma temperatura de 30°C. A fase móvel utilizada foi solução de carbonato de cálcio (4,5 mM) e bicarbonato de cálcio (0,8 mM) com fluxo de 1,0 mL. min<sup>-1</sup>. Sulfeto total dissolvido foi analisado por método colorimétrico de Azul de Metileno (APHA, 1995)- Seção 4500-S2-D). Demanda Química de Oxigênio e série de sólidos foram realizados segundo APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005). As amostras filtradas de DQO foram analisadas com a adição de sulfato de zinco em excesso a fim de eliminar a interferência do sulfeto na leitura de DQO.

O oxigênio dissolvido foi monitorado com sonda de medidor por luminescência Hach modelo LDO HQ10 e pH foi monitorado por método potenciométricos com eletrodo específico. As variáveis e os métodos utilizados para as análises físico-químicas são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Variáveis analisadas e métodos utilizados no monitoramento dos reatores.

Variáveis	Método	Amostragem	Frequência (vezes/semana)
Oxigênio Dissolvido	Luminescência	Efluente	2
pH	Potenciométrico	Afluente e Efluente	5
DQO	Colorimétrico	Afluente e Efluente	2
Sulfato	Cromatografia iônica	Afluente e Efluente	2
Sulfeto	Colorimétrico	Efluente	2
Tiosulfato	Cromatografia iônica	Efluente	2
Sulfito	Cromatografia iônica	Efluente	2
O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub>	Cromatografia gasosa	Efluente	2
H <sub>2</sub> S	Colorimétrico	Efluente	2

#### 4.5 Fundamentação teórica remoção de matéria orgânica pela via metanogênica e pela via sulfetogênica

As eficiências de remoção por via sulfetogênica e metanogênica são calculadas através da relação estequiométrica (Equação 3 e 4), considerando que uma relação DQO/sulfato igual a 0,67 promove a completa oxidação da matéria orgânica pela sulfetogênese (POL et al., 1998).

$$E_{SO_4^{2-}} = \left( \frac{0,67 * (SO_4^{2-(Af)} - SO_4^{2-(Ef)})}{(DQO^{Af} - DQO^{Ef})} \right) * 100 \quad (3)$$

$$E_{CH_4} = E_{DQO} - E_{SO_4^{2-}} \quad (4)$$

Onde:

$SO_4^{2-(Af)}$  = Concentração de sulfato afluente (mg.L<sup>-1</sup>);

$SO_4^{2-(Ef)}$  = Concentração de sulfato efluente (mg.L<sup>-1</sup>);

$DQO^{Af}$  = Concentração de matéria quimicamente oxidável afluente (mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>);

$DQO^{Ef}$  = Concentração de matéria quimicamente oxidável efluente (mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>);

$E_{DQO}$  = Eficiência de remoção de matéria quimicamente oxidável (%);

$E_{SO_4^{2-}}$  = Eficiência de remoção da matéria quimicamente oxidável por meio da sulfetogênese (%);

$E_{CH_4}$  = Eficiência de remoção da matéria quimicamente oxidável por meio da metanogênese (%).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Etapa I: Estabelecimento da sulfetogênese e metanogênese no reator anaeróbio ABFSB

#### 5.1.1 Desempenho ABFSB com relação à remoção de matéria orgânica

A concentração de matéria orgânica aplicada no reator foi determinada durante as condições de estudo. Na primeira condição foi aplicada uma DQO média de 800mg/L e na segunda condição foi aplicada uma DQO média de 1600mg/L. Ocorreu uma variação na concentração de matéria orgânica aplicada, quantificada como DQO, devida às características da água residuária da indústria de reciclagem de papel que apresenta sólidos em suspensão, mesmo com operações anteriores para remoção de sólidos, realizadas na própria indústria. Apesar da duplicação das cargas de matéria orgânica (DQO) e sulfato, o reator apresentou características similares no efluente, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 10, indicando sua robustez.

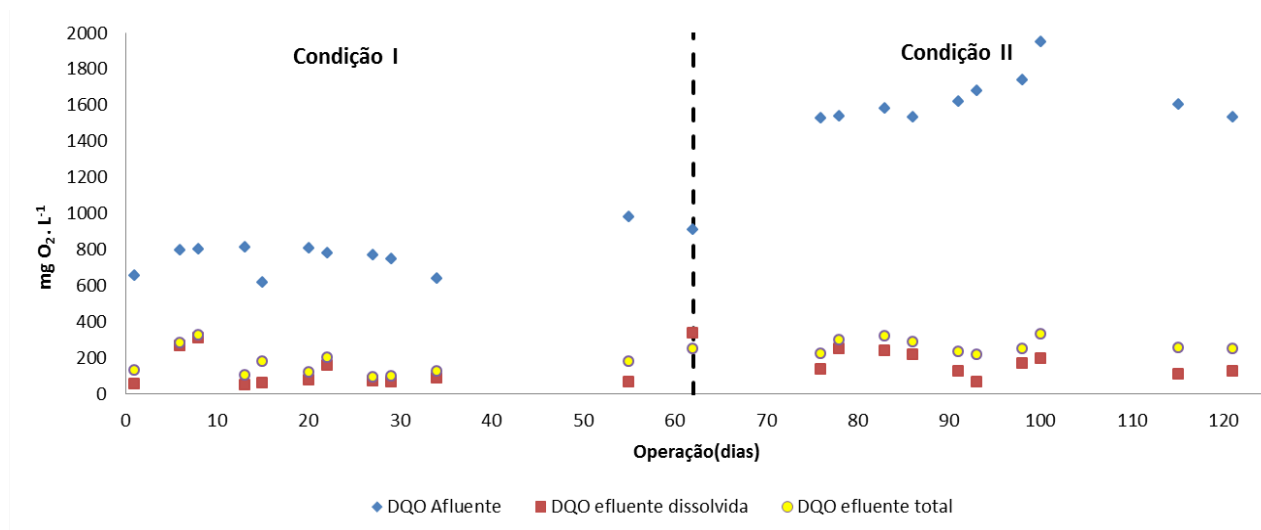


Figura 10. Gráfico da concentração de DQO afluente, efluente dissolvida e efluente total na etapa I para as condições I e II.

O armazenamento da água residuária para utilização durante o período experimental foi feito em vários recipientes de 4L, sem garantir uma perfeita homogeneização. Apesar dessa dificuldade, o gráfico da Figura 11 mostra que os valores de DQO aplicada ao reator variaram pouco. Portanto, apesar da dificuldade em homogeneizar o efluente industrial, o afluente ao reator foi relativamente constante, como desejado. Os dados da Tabela 10 evidenciam esse padrão devido aos pequenos valores dos coeficientes de variação apresentados para as duas condições.

Tabela 10. Valores estatísticos de matéria orgânica aplicada em mg/L de O

<b>Concentrações de DQO em mg O<sub>2</sub> .L<sup>-1</sup></b>			
<b>Condições</b>	<b>Valor teórico</b>	<b>Média</b>	<b>Coeficiente de Variação</b>
<b>I</b>	800	776,8 ± 104,2	0,13
<b>II</b>	1600	1627,9 ± 136,1	0,08

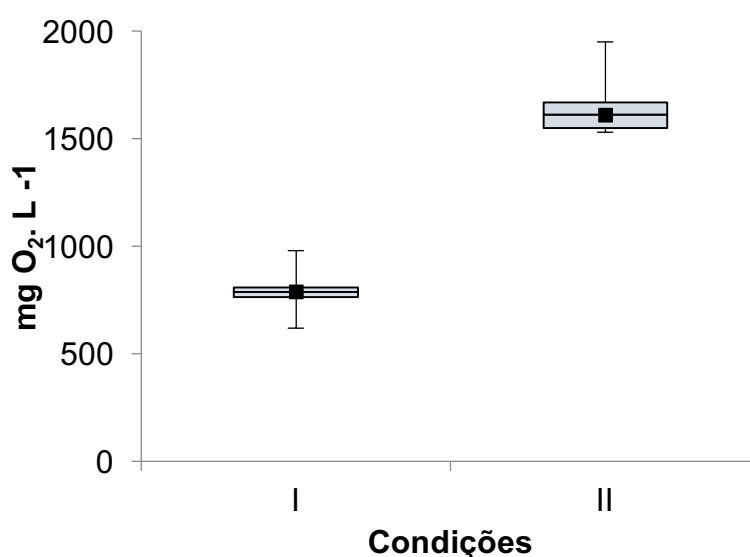


Figura 11. Gráfico boxplot da estatística descritiva da matéria orgânica (DQO) aplicada na etapa I para as condições I e II.

Ocorreu uma variação entre os resultados da eficiência Figura 12 de remoção da matéria orgânica dissolvida, apresentados na, e a eficiência de remoção da matéria orgânica total, apresentados na Figura 13. A avaliação da eficiência de remoção de DQO bruta era feita a partir das amostras afluente e efluente brutas, enquanto para a dissolvida era realizada remoção de sólidos após precipitação química do sulfeto no efluente devido a adição de sulfato de zinco. Sendo as médias de remoção para a matéria orgânica, eliminando a contribuição da demanda devido ao sulfeto, de 91% para ambas as condições e as médias de remoção para a matéria orgânica total de 80% e 84% para as condições I e II, respectivamente. Nos gráficos das Figuras 12 e 13, em ambas as condições, a mediana está mais próxima do quantil superior, comprovando a alta eficiência do reator.

Diamionovic e Foresti (2007) relataram remoção de matéria orgânica em água residuária de indústria de reciclagem de papel superiores a 80% e compararam os resultados de remoção com água residuária sintética de esgoto doméstico, mostrando que os valores de remoção do efluente da indústria de reciclagem são inferiores devido a presença de fração não biodegradável e presença de compostos de enxofre em estados intermediários. Apesar do procedimento experimental realizado eliminar a fração de DQO devido aos sulfetos, ainda resta uma possível fração biodegradável no efluente e portanto, a média da remoção da matéria orgânica dissolvida é 91%.

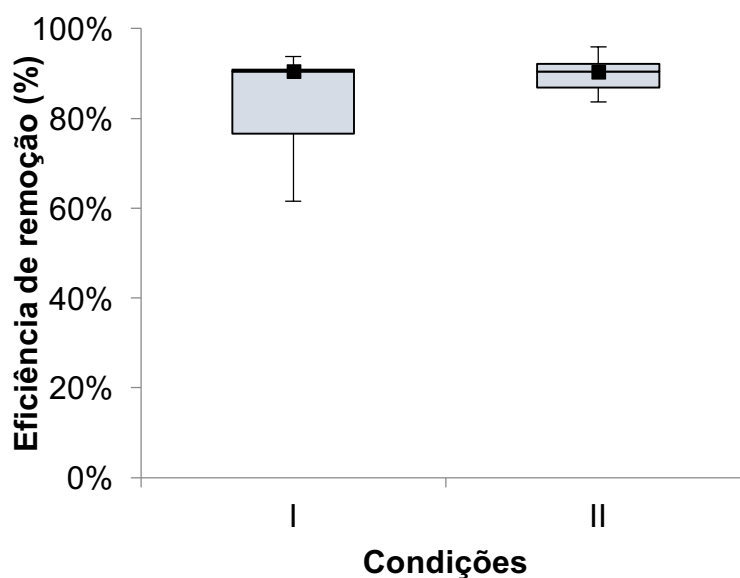


Figura 12. Gráfico boxplot da eficiência de remoção da matéria orgânica dissolvida na etapa I para as condições I e II.



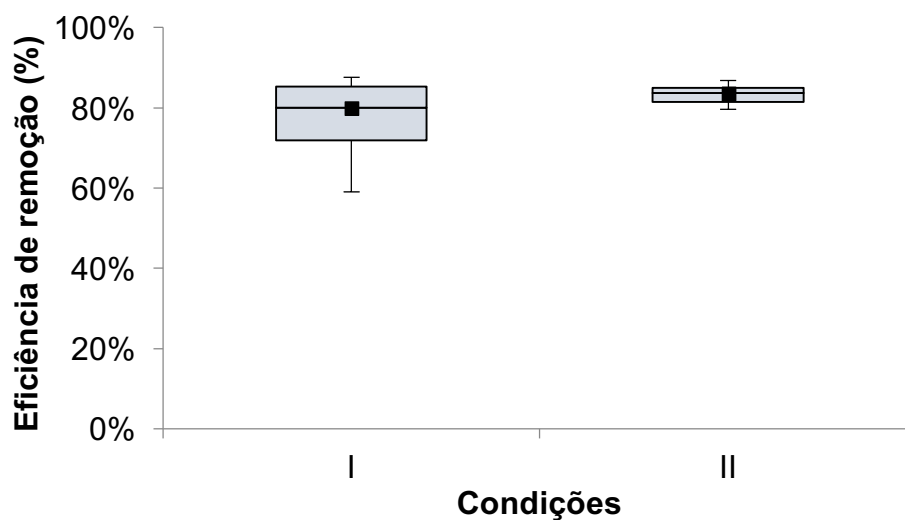


Figura 13. Gráfico boxplot da eficiência de remoção da matéria orgânica bruta na etapa I para as condições I e II.

#### 5.1.2 Desempenho do ABFSB com relação à sulfetogênese

A quantidade de sulfato presente no efluente dobrou da condição I de estudo para a segunda condição de estudo, sendo inicialmente de 160mg/L e passou para 320 mg/L. Entretanto, esse aumento não gerou alteração na relação DQO/Sulfato, que se manteve em 5. O gráfico da Figura 14 evidencia que houve variação nas concentrações de sulfato afluente, porém as mesmas foram regulares e as concentrações médias ficaram dentro do estabelecido para o estudo.

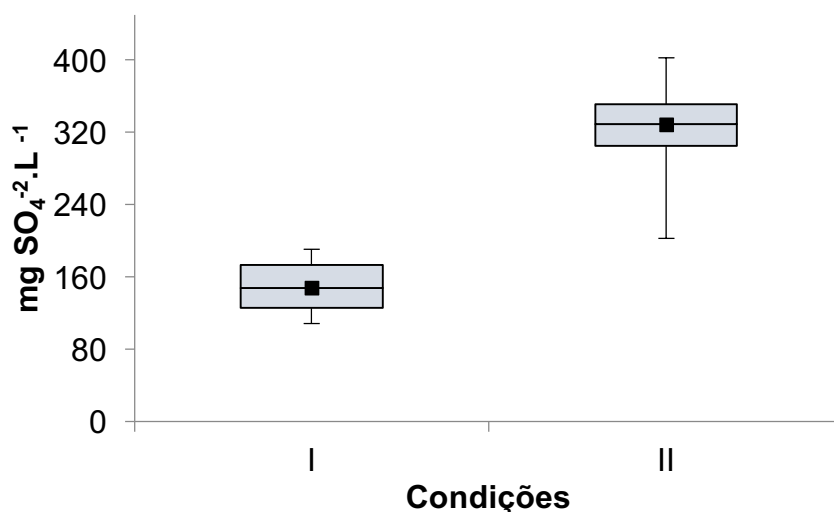


Figura 14. Gráfico das concentrações de sulfato afluyente nas condições de estudo na etapa I para as condições I e II.

As concentrações de sulfato durante os dias de operação estão apresentadas no gráfico da Figura 15, evidenciando a falta de homogeneidade dos dados. As médias das eficiências de remoção de sulfato, ou seja redução de sulfato a sulfeto, foram de 63% e 71% para as condições I e II, respetivamente, conforme representado na Figura 16. Na condição I, a sulfetogênese ainda estava se estabelecendo no reator, portanto os dados mostram maior variabilidade, conforme observado pelo tamanho do box no gráfico da Figura 16. Já na condição II, o processo já estava estabelecido e a variabilidade foi menor, acompanhada de uma maior remoção, como evidencia a maior proximidade da mediana ao quantil superior do box da condição II, apresentado no gráfico da Figura 16.

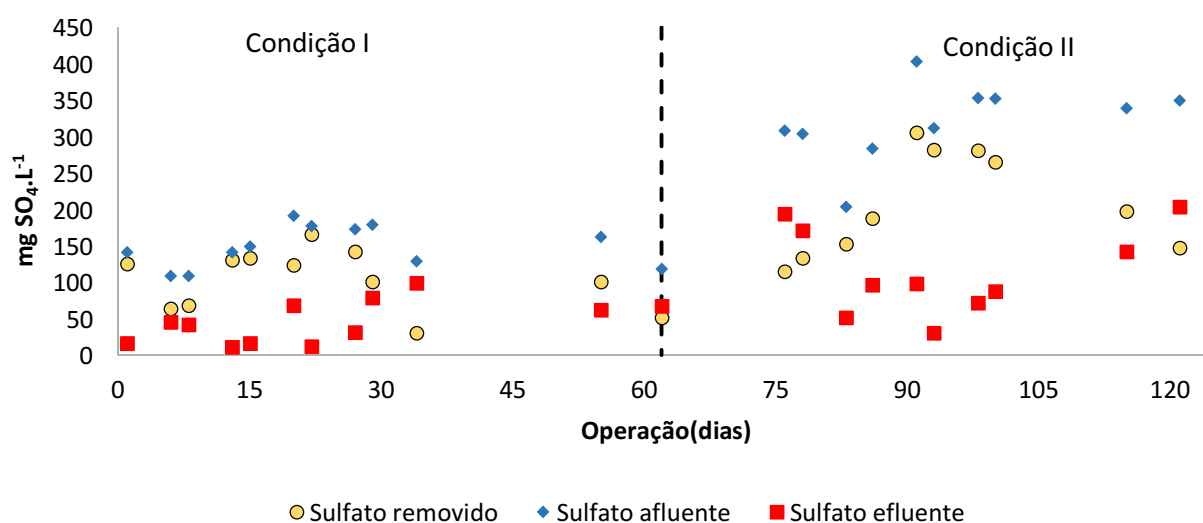


Figura 15. Concentrações de sulfato afluyente, efluente e removido na etapa I para as condições I e II.

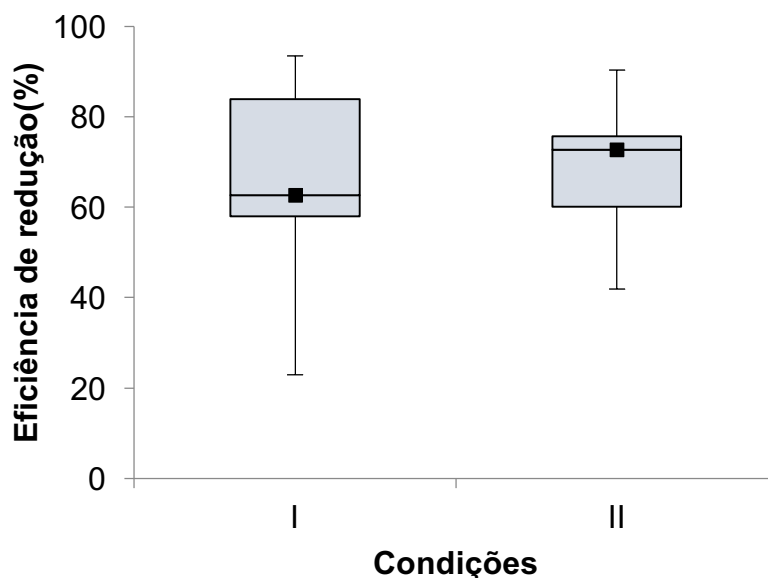


Figura 16. Gráfico boxplot das eficiências de redução do sulfato na etapa I para as condições I e II.

O gráfico da Figura 17 apresenta as eficiências de remoção de matéria orgânica e sulfato durante a operação do reator. Evidenciando que o reator ABFSB mostrou-se robusto quanto à remoção de matéria orgânica, atingindo 91% de remoção de DQO e possibilitou a conversão de sulfato a sulfeto, com eficiências de remoção de até 71%, ao final do processo operacional.

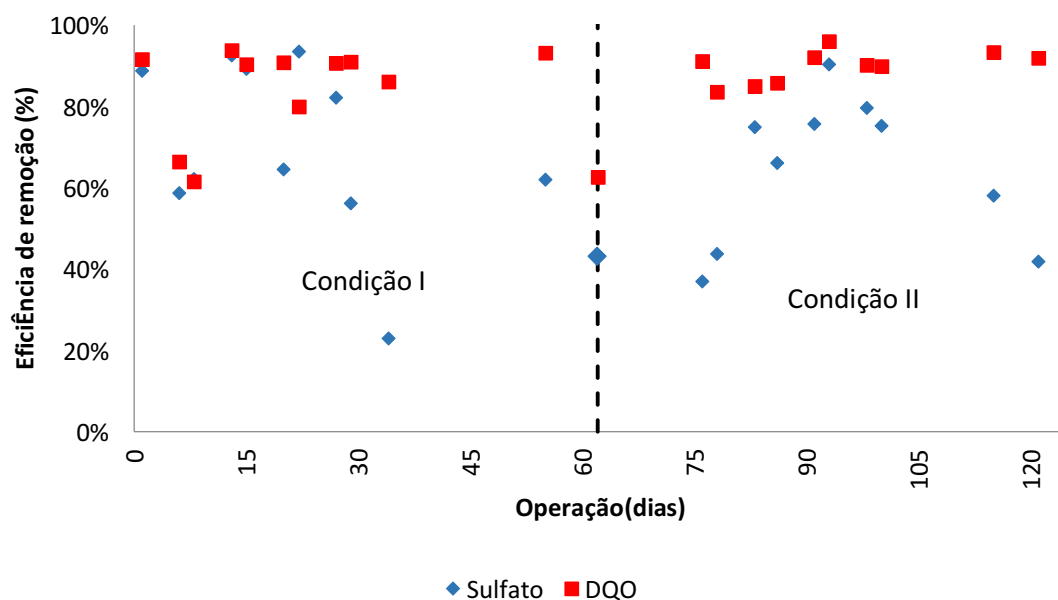


Figura 17. Gráfico das eficiências de remoção da matéria orgânica e redução do sulfato na etapa I para as condições I e II. A eficiência de remoção apresentado está relacionada à eficiência do efluente dissolvido.

A elevada eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) está relacionada, principalmente, a dois aspectos: a remoção de matéria orgânica que se dá pelas vias metanogênica e sulfetogênica. Essa associação ocorre quando não há sulfato suficiente para a oxidação completa dos compostos orgânicos (DAMIANOVIC et al, 2007), ou quando a sulfetogênese não é completa, como neste estudo. As vias metanogênica e sulfetogênica de conversão da matéria orgânica são concorrentes por doadores de elétrons, entretanto, dadas as similaridades fisiológicas dos organismos envolvidos e dos requerimentos ambientais e nutricionais ambos os processos podem ocorrer em um mesmo reator (SANT'ANNA, 2010). A participação de BRS oxidadoras incompletas, produtoras de acetato, podem colaborar para o processo metanogênico acetoclástico (DAMIANOVIC; FORESTI, 2007). As duas rotas metabólica podem ocorrer simultaneamente, caso as concentrações de sulfeto não alcancem níveis tóxicos (VILELA, 2012). Já a remoção de sulfato está associada à competição por doadores de elétrons entre a sulfetogênese e a metanogênese, portanto só haverá alta eficiência de remoção da matéria orgânica e redução de sulfato se os doadores de elétrons, comuns às duas vias, forem suficientes para ambas as reações de oxidorredução (DAMIANOVIC; FORESTI, 2009). A Relação DQO/Sulfato superior a 0,67 indica que ocorrerá outra via metabólica de degradação da matéria orgânica além da sulfetogênese, principalmente a metanogênese (LENS et al., 1998). Assim, o desenvolvimento de biomassa sulfetogênica, a partir de lodo predominantemente metanogênico, demanda maior intervalo de tempo em função da necessidade de desenvolvimento da biomassa em concentração adequada e, portanto, a relação DQO/sulfato igual a 5 impõe reduzida pressão de seleção, colaborando para demorado estabelecimento do processo. A análise de diversos pontos amostrais, em uma reator de leito fixo e horizontal, mostrou que as concentrações de sulfato chegavam a zero ao longo do reator, porém na saída do reator voltava a aparecer sulfato (DAMIANOVIC; FORESTI, 2007). Como as amostras só foram coletadas na saída do reator, onde havia contato com o ar, pode ter ocasionado de os intermediários de enxofre serem convertidos a sulfato, mascarando os resultados de remoção. A via metanogênica foi predominante na remoção de matéria orgânica, sendo responsável por em média 73% da remoção da matéria orgânica e a sulfetogênese apenas 18% do total de 91% removido, conforme apresentado Figura 18.

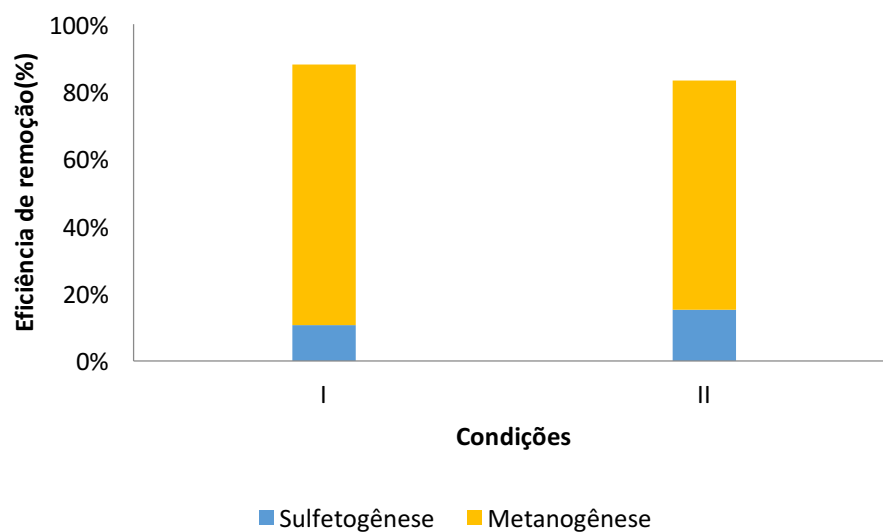


Figura 18. Gráfico da distribuição da eficiência de remoção das vias sulfetogênicas e metanogênicas na etapa I para as condições I e II. A eficiência de remoção apresentado está relacionada à eficiência do efluente dissolvido.

A partir do gráfico da Figura 19, observa-se que a concentração de sulfetos totais dissolvidos (STD) aumentou na condição II, uma vez que nesta condição havia maior concentração de sulfato e maior participação da sulfetogênese na remoção de matéria orgânica.

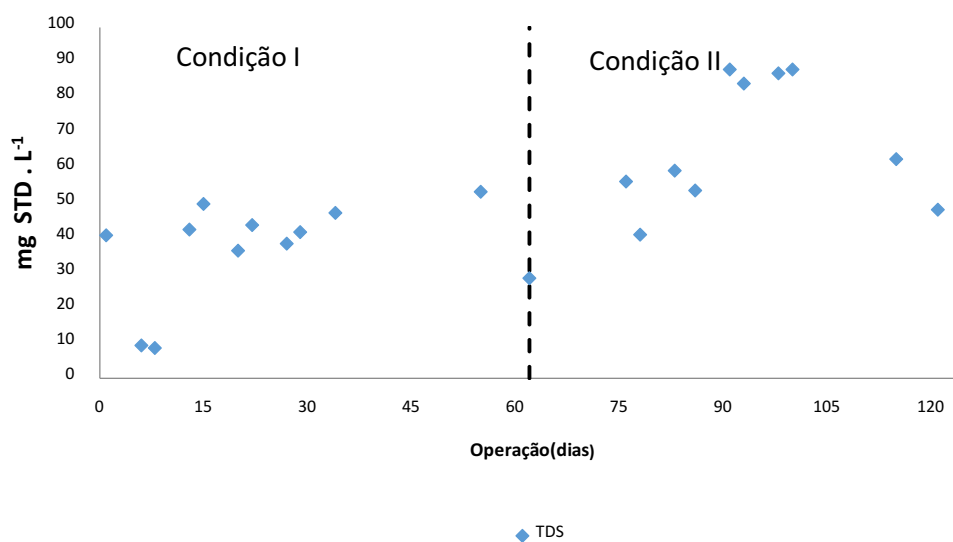


Figura 19. Gráfico das concentrações de Sulfetos Totais Dissolvidos (STD) na etapa I para as condições I e II.

Os valores da produção de sulfetos, descritos na Figura 19, tiveram grande variabilidade assim como os de redução de sulfato, indicando a forte relação entre essas variáveis, uma vez que a produção de sulfetos está estequiometricamente relacionada com a quantidade de sulfato reduzido. A concentração de sulfeto no efluente do reator esteve abaixo da esperada pela estequiometria da reação de redução de sulfato a sulfeto. A variação de sulfeto dissolvido, valor determinado pelas análises realizadas está associado ao pH do meio, que quando o meio fica abaixo do pH 7,0 promove um equilíbrio químico no qual haverá maior transferência do  $H_2S$  para a fase gasosa (Figura 2) do que líquido, fazendo com que as análises mostrem valores inferiores aos estequiometricamente calculados. Outro fator que pode ocasionar essa diferença é a forma de coletar as amostras, que pelo simples transporte da amostra líquida em recipiente pode gerar um novo equilíbrio químico que alterará as concentrações líquidas e gasosas de  $H_2S$ . Outra hipótese é a da precipitação de sulfetos metálicos, dada a variedade de componentes metálicos presentes na água residuária.

Vários autores relatam a toxicidade do sulfeto de hidrogênio produzido biogenicamente nos processos anaeróbios, inibindo vários grupos de bactérias, entre elas as arqueias metanogênicas que foram inibidas a partir de concentrações  $165\text{ mg } H_2S.L^{-1}$  (COLLERAN; FINNEGAN; LENS, 1995). De acordo com Vilela (2012) houve queda na remoção da matéria orgânica a partir de concentrações de  $200\text{ mg } H_2S.L^{-1}$ . Todavia, as concentrações de sulfeto determinadas nas duas condições de estudo apresentadas nesse trabalho são inferiores aos valores considerados tóxicos.

## 5.2 Etapa II: Redução de sulfeto à enxofre elementar

O reator foi operado na segunda etapa da pesquisa por 142 dias, sendo 93 dias para a primeira condição (material suporte previamente inoculado- MSI) e 49 dias para a segunda condição (material sem inoculação previa- MSAI).

### 5.2.1 Desempenho ABFSB-RME com relação à remoção de matéria orgânica

O resumo da concentração e remoção de DQO afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator micro aerado estão apresentados na Tabela 11 e na Figura 20. As análises de matéria orgânica dos efluentes foram feitas após a remoção da DQO responsável pelos sulfetos. Dessa forma, comparando com os resultados da primeira etapa, que mostrou remoção média de 91,0% para DQO dissolvida, os resultados da segunda etapa mostram a robustez do reator anaeróbio, que manteve elevadas taxas de remoção, atingindo a média de 92,0 % e máxima de 99,9% de remoção para ambas as condições, material suporte previamente inoculado e auto-inoculado. Camilot (2015) realizou avaliação de reator combinado ABFSB-RME com três TDH diferentes, sendo eles 16h, 18h e 22,5h, os resultados apresentados para a remoção de DQO do TDH 16h, o qual é o mesmo do sistema desse trabalho, apresentou remoção de cerca de 86%. Apesar de apresentar remoção alta, o valor é inferior ao sistema desse trabalho, que teve média de 92%, isso se deve a robustez do reator, que já vinha sendo operado em associação metanogênica-sulfetogênica desde a etapa anterior.

Tabela 11. Valores da concentração e remoção de DQO afluente, efluente anaeróbio e efluente micro-aerado.

Parâmetros	MS inoculado		MS auto-inoculação	
	ABFSB	ABFSB-RME	ABFSB	ABFSB-RME
<b>DQO Afluente</b> <b>(mg.L<sup>-1</sup>)</b>	470,2 ± 128,4		464,1 ± 54,6	
<b>DQO Efluente</b> <b>(mg.L<sup>-1</sup>)</b>	37,5 ± 33,7	34,6 ± 36,9	56,2 ± 24,2	50,8 ± 17,5
<b>Remoção</b> <b>DQO(%)</b>	92,0 ± 7,5	93,1 ± 6,8	91,7 ± 4,5	91,8 ± 2,9

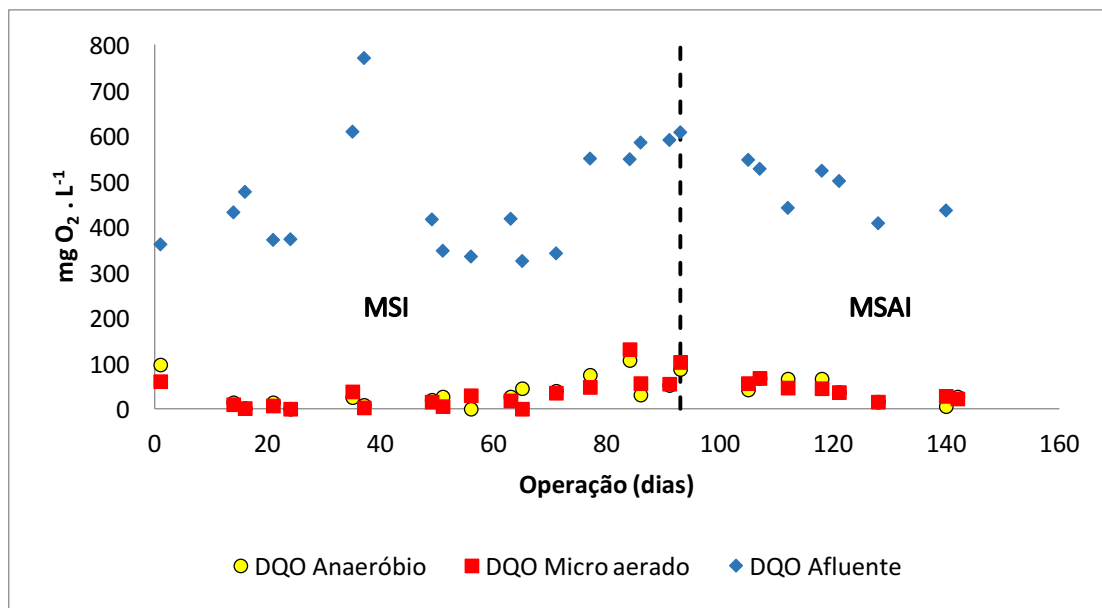


Figura 20. Gráfico da concentração de DQO afluente, efluente anaeróbio e efluente micro aerado durante os 142 dias de operação na etapa II para as condições MSI e MSAI.

A unidade microaerada não influenciou a remoção da DQO, como observado nos valores da Tabela 11, os quais mostram uma variação muito pequena entre os valores de remoção de DQO apenas do reator ABFSB e do sistema combinado ABFSB-RME. A DQO remanescente pode dever-se à fração não biodegradável das fontes orgânicas. Outros sistemas micro aerados estudados também apresentaram baixa remoção de DQO e foi apontado que os substratos provenientes do reator anaeróbio não encontram ambiente para degradação, pois as metanogênicas são inibidas pela introdução de oxigênio, sendo assim a pouca DQO degradada é aquela que é resistente à degradação anaeróbia (JENICEK et al., 2008).

### 5.2.2 Desempenho ABFSB-RME com relação à remoção dos compostos de enxofre

O resumo da concentração e remoção de sulfato afluente, efluente do reator anaeróbio (ABFSB) e efluente do reator micro aerado (RME) estão apresentados na Tabela 12 e no gráfico da Figura 21. As concentrações de sulfato durante os dias de operação apresentaram grande variabilidade, sendo evidenciada pelo gráfico da Figura 21. As médias das eficiências de remoção de sulfato, ou seja, redução de sulfato a sulfeto, foram de 81% e 89% para as condições MSI e MSAI, respectivamente. Portanto,



ambas são superiores a etapa anterior, que atingiu remoção média de 71% na segunda condição de estudo. Isso evidencia o fortalecimento da sulfetogênese no reator anaeróbio, que foi adaptada na etapa anterior e melhorou seu desempenho nessa etapa, uma vez que o tempo decorrido estabeleceu uma sintrofia na competição inicial entre a comunidade metanogênica com a comunidade sulfetogênica (LENS et al., 1998). Quando comparado com Camiloti (2015) que analisou o mesmo reator combinado ABFSB-RME, o TDH 16h apresentou remoção média de 62% e portanto, inferior a ambas etapas do presente estudo. Camiloti (2015) estudou também os TDH 18h e 22,5h que apresentaram remoção média de 81% e 88%. Portanto, foi observado que quanto mais dias de operação esteve o reator anaeróbio, melhor foi o desempenho de remoção, pois a biomassa ficou cada vez mais adaptada (CAMILOTI, 2015). Analogamente ao que aconteceu com o reator anaeróbio do presente estudo que iniciou com uma remoção de sulfato média de 63% na condição I da primeira etapa e atingiu 89% na condição MSAI na etapa 2.

Tabela 12. Valores da concentração e remoção de sulfato afluente, efluente anaeróbio e efluente micro-aerado

Parâmetros	MS inoculado		MS auto-inoculação	
	ABFSB	ABFSB-RME	ABFSB	ABFSB-RME
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> Afluente (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	192,5 ± 51,9		189,3 ± 10,4	
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> Efluente (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	35,9 ± 18,9	44,0 ± 35,9	32,1 ± 13,1	13,7 ± 1,0
<b>Remoção Sulfato (%)</b>	80,9 ± 9,7	-	88,8 ± 6,7	-

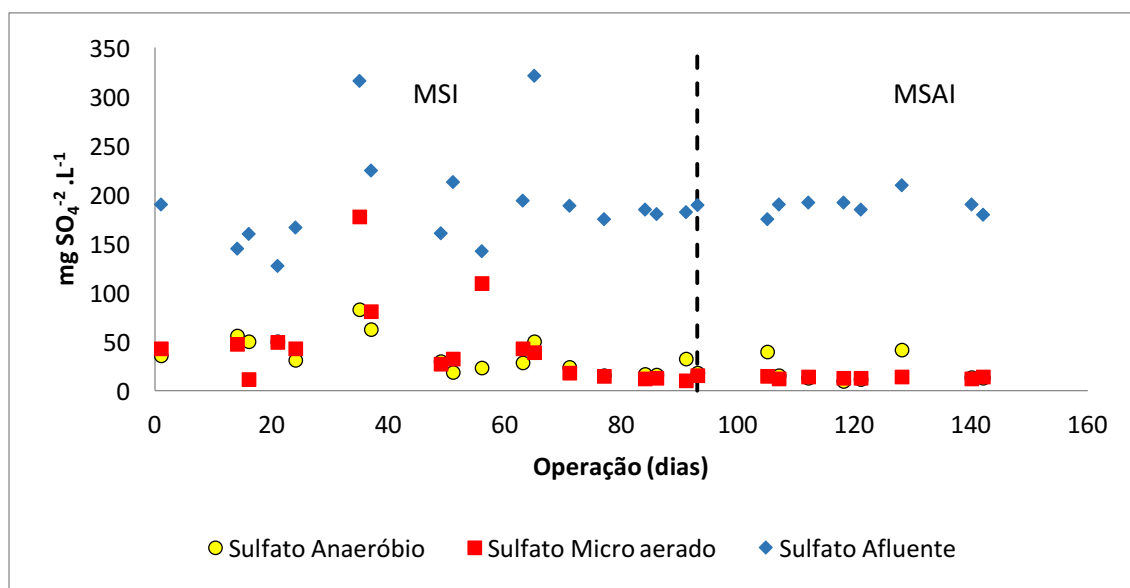


Figura 21. Gráfico da concentração de Sulfato afluente, efluente anaeróbico e efluente micro aerado durante os 142 dia de operação da etapa II para as duas condições: MSI e MSAI.

Os dados relativos ao estudo da oxidação de sulfeto efluente do reator ABFSB e do reator RME estão presentes na Tabela 13 e no gráfico da Figura 22. A média de remoção de sulfeto, considerando as concentrações de Sulfetos Totais Dissolvidos (STD) produzidos pelo reator anaeróbico e oxidados no reator microaerado, foi de 17,6%, apresentando remoção máxima de 90% com a presença de material suporte previamente inoculado, ou seja, condição MSI. Já a condição MSAI apresentou média de 0,5% com remoção máxima de 4,5%. Ao contrário ao que era esperado, a presença de material suporte auto-inoculado promoveu a produção de sulfeto com aumento de 9,9% da concentração na unidade microaerada em relação à unidade anaeróbia.

Tabela 13. Valores da concentração e remoção de sulfeto efluente e concentração do tiossulfato.

Parâmetros	MS inoculado		MS auto-inoculação	
	ABFSB	ABFSB-RME	ABFSB	ABFSB-RME
<b>STD Efluente (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	51,4 ± 25,5		54,2 ± 22,9	
<b>Sulfeto Efluente (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	33,9 ± 9,9		34,7 ± 13,4	
<b>Tiossulfato</b>	-----	10,5 ± 14,1	-----	0,97 ± 2,7

(mg.L <sup>-1</sup> )				
Remoção Sulfeto (%)	-----	17,6 ± 31,2	-----	0,5 ± 1,6
pH	6,9 ± 0,2	7,8 ± 0,4	6,7 ± 0,2	7,5 ± 0,4

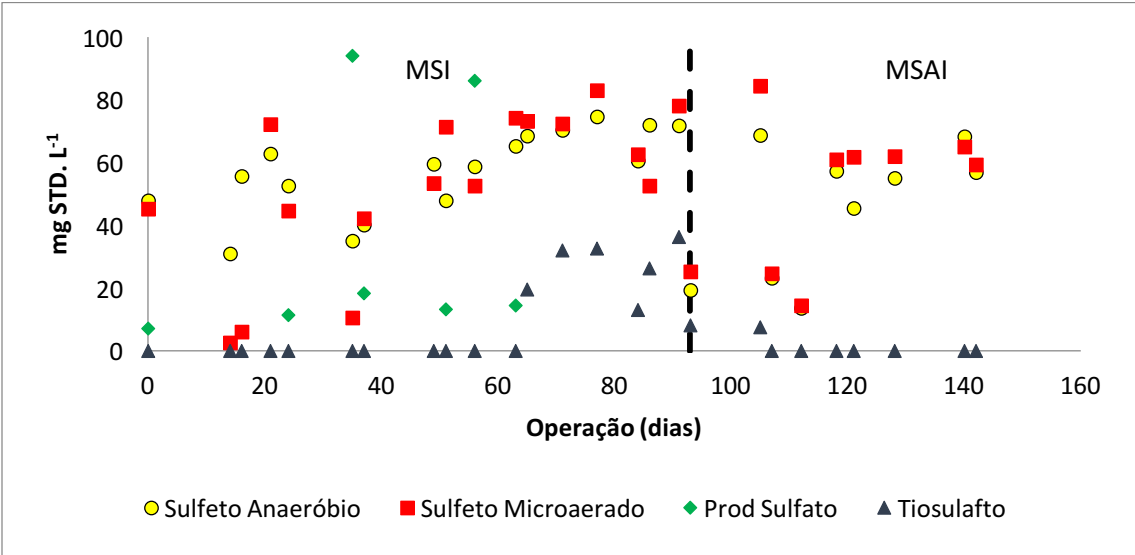


Figura 22. Gráfico da concentração de sulfeto na saída do ABFSB (sulfeto anaeróbio), sulfeto na saída do RME (sulfeto microaerado), produção de sulfato na saída RME (prod sulfato) e tiosulfato na saída do RME (tiosulfato) durante os 142 dia de operação na etapa II para as condições MSI e MSAI.

Era esperado que a biomassa anaeróbia, utilizada para inocular o material suporte na condição MSI, pudesse promover a oxidação do sulfeto até a adaptação dos microrganismos sulfeto oxidante. Foi observada a remoção do sulfeto em 8 de 18 amostras e nas 10 amostras restantes houve produção de sulfeto. O reator micro aerado (RME) não foi o local onde realmente aconteceram as reações, conforme era esperado, as mesmas ocorriam na membrana. A membrana passou a funcionar como um reator onde os microrganismos sulfeto oxidantes desenvolveram-se e converteram sulfeto a enxofre elementar, como pode ser evidenciado pelo aparecimento de substância sólida amarela aderida a parede da mangueira, portanto enxofre biogênico. O funcionamento da membrana externa como reator foi evidenciado no estudo de Camiloti (2015), no qual a remoção de sulfeto também foi baixa, cerca de 13,5%, exatamente pela aderência do enxofre elementar na parede da membrana e consequente redução no coeficiente de transferência de oxigênio. Quando era realizada limpeza das mangueiras, observou melhora na remoção de sulfeto, associada ao aumento da transferência de oxigênio.

Jassen et al (1999) relataram as características do enxofre elementar biológico, descrevendo-o como uma substância amarela. Camiloti (2015) realizou uma análise de difração de raio-x, da substância sólida amarela formada na mangueira da saída do RME, que confirmou que a substância amarela formada era enxofre elementar.

Nas 10 amostras restantes houve a produção do sulfeto devido a redução do sulfato, tal fato pode ser indicativo de que a formação de enxofre elementar na membrana impossibilitou a transferência constante de oxigênio na unidade microaerada, criando novamente um ambiente anaeróbico e propiciando a redução do sulfato. Os autores (MANCONI; CARUCCI; LENS, 2007) realizaram experimentos com mangueiras de silicone, nas quais também se desenvolveu enxofre elementar aderido e, os mesmos relataram diminuição na transferência de oxigênio devido à aderência do enxofre na parede da mangueira.

A condição MSI também mostrou pontos de produção de sulfato, conforme evidenciado pela Figura 22 e média de sulfato efluente Tabela 12. Valores da concentração e remoção de sulfato afluente, efluente anaeróbico e efluente micro-aerado, indicando que em algumas circunstâncias a oferta de oxigênio foi maior e favoreceu o ciclo fútil, oxidando o sulfeto a sulfato, uma vez que a essa é a rota metabólica mais energética (Equações 1.1 e 1.2). Outro fato relevante nessa condição é a produção de tiosulfato que atingiu média de  $10,5 \pm 14,1 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, parte do sulfeto foi oxidado também para outros intermediários do enxofre, como o tiosulfato. Assim, foi possível constatar que estava ocorrendo a oxidação do sulfeto, porém nem sempre teve o produto desejado, enxofre elementar, oxidando o sulfeto a diferentes produtos.

A condição MSAI houve produção de sulfeto em 8 de 9 amostras, portanto houve somente um ponto de monitoramento que apresentou remoção de sulfeto, o qual foi 4,8%, valor considerado baixo e que pode também ser atribuído a algum erro de análise. A presença de tiosulfato na saída do reator microaerado ao final da operação (Figura 22), também sugere a oxidação do enxofre a outros intermediários como tiosulfato e polissulfeto. Além disso, a diminuição da quantidade de sulfato efluente do reator do sistema combinado ABFSB-RME, como mostrado na Tabela 12. Valores da concentração e remoção de sulfato afluente, efluente anaeróbico e efluente micro-aerado, evidencia que quando a transferência de oxigênio era reduzida, o ambiente tornava-se propício para redução do sulfato a sulfeto. Importante notar que a condição MSAI não possuiu nenhum ponto de produção de sulfato, conforme apresentado na Figura 22,

confirmando que a comunidade sulfeto oxidante estava em baixa concentração ou inexistente, pois nem a rota metabólica mais energética foi realizada.

A presença de material suporte em condições microaeróbias permitiria desenvolvimento de microrganismos capazes de promover a oxidação parcial do sulfeto a enxofre elementar. Porém, como já exposto, as reações não estavam acontecendo na unidade micro-aerada e sim na membrana de transferência de oxigênio. Além disso, duas variáveis podem ter prejudicado o processo de auto-inoculação e impedindo a remoção do sulfeto, são elas, o período de operação e a configuração do reator. O período de operação de 49 dias provavelmente tenha sido insuficiente para a auto-inoculação. Quanto à configuração do reator anaeróbio adotada, este apresenta alta retenção de biomassa, portanto, não cedendo biomassa suficiente para inoculação da unidade subsequente.

Os dados apresentados na Figura 22 também evidencia a produção indesejada de sulfato e tiosulfato na saída do reator micro aerado (RME). Chen et al (2010) também relataram um aumento na concentração de sulfato em reator micro aerado e atribuíram esse aumento a oxidação do enxofre elementar a sulfato, após o término do consumo de sulfeto. Janssen et al (2009) também relataram como inevitável um aumento de 5 a 10% na concentração de sulfato em reator micro aerado, chamando o processo de “ciclo fútil”.

Quanto às concentrações de sulfeto, é possível observar, por meio da altura das caixas do gráfico *Box-plot* (Figura 23) a heterogeneidade dos dados e a pequena diferença entre as medianas, sugerindo a baixa remoção de sulfeto. A variação dos dados é ainda maior para as amostras da saída do RME na condição MSAI, evidenciando a instabilidade na remoção de sulfeto. Ao comparar a mediana das amostras, observa-se também o aumento na concentração de sulfeto de 53,2 para 61,5 mg.L<sup>-1</sup> da condição MSI em relação à MSAI. Devido à queda na capacidade de transferência de oxigênio não houve a remoção de sulfeto e consequentemente, favoreceu a redução do sulfato a sulfeto.

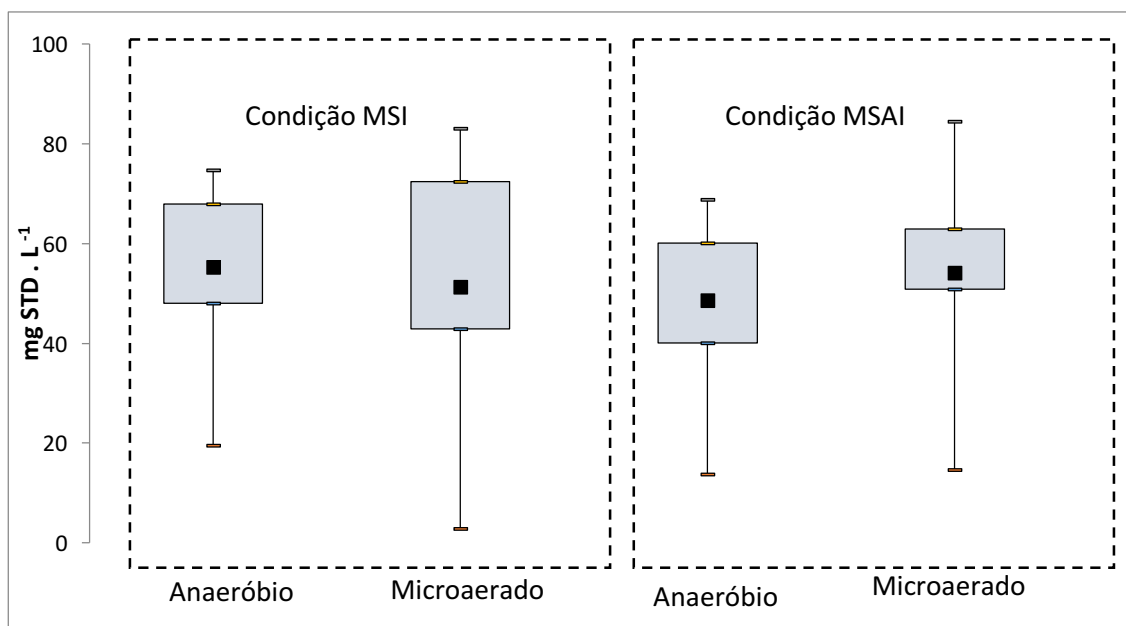


Figura 23. Gráfico Box-plot da concentração de sulfeto na saída da unidade anaeróbia e microaerada do sistema integrado ABFSB – RME na etapa II para as condições MSI e MSAI.

A presença de material suporte na unidade micro aerada não promoveu melhora significativa na eficiência de remoção de sulfeto e consequente oxidação a enxofre em nenhuma das condições estudadas, tanto com material suporte previamente inoculado (condição MSI) como com material suporte auto-inoculado (condição MSAI). A condição MSI ainda apresentou resultados melhores do que a MSAI, evidenciando que a presença de material suporte inoculado com biomassa anaeróbia poderia ter sido benéfico. VALDÉS et al., 2016 observaram o desenvolvimento de bactérias sulfeto oxidantes em sistema ABFSB-RMI (Biorreator Anaeróbio de Leiro Fixo e Ordenado com Membranas de Silicone Internas ao meio líquido) similar ao sistema do presente estudo, exceto pelo fato da membrana de silicone estar interna no reator. O autor realizou pirosequenciamento de amostras de biomassa depositadas nas paredes da membrana e amostras do material suporte do reator anaeróbio, demonstrando que a biomassa que desprendia do reator anaeróbio e ao entrar em contato com a membrana micro-aerada encontrava condições ideais para o desenvolvimento das sulfeto oxidantes. As amostras encontraram os gêneros *Acidithiobacillus*, *Pseudomonas stutzeri* e *Sulfuricurvum kujiense*, os quais estão relacionados com a oxidação do sulfeto. Entretanto, os resultados também mostraram o aparecimento de membros do

gênero *Dethiosulfovibrio*, os quais podem reduzir o enxofre produzido a sulfeto novamente.

## 6. CONCLUSÃO

Diante do exposto, a remoção de compostos de enxofre em água residuárias é um processo viável, porém com variáveis de controle delicadas. A primeira etapa da pesquisa evidenciou a alta potencialidade do Reator de Leito Fixo e Fluxo Ascendente de remover matéria orgânica e sulfato simultaneamente em reator anaeróbio. A eficiência de remoção da matéria orgânica atingiu 91% e de sulfato 71%.

A segunda etapa da pesquisa acoplou um Reator Microaerado de Membrana Externa (RME) com intuito de oxidar sulfeto a enxofre elementar. Observou-se que o Reator de Leito Fixo e Fluxo Ascendente se manteve estável quando a remoção de matéria orgânica, atingindo 92% e melhorou o seu desempenho quanto a remoção de sulfato, atingindo 89%. Todavia, o reator microaerado não funcionou como meio reacional e sim a mangueira de silicone que era responsável pela aeração. Foi na membrana que se observou a formação de enxofre elementar, que ficou aderido a sua parede. Essa aderência diminuiu o coeficiente de transferência de oxigênio e aos poucos a eficiência de formação de enxofre elementar era reduzida, em contrapartida a concentração de sulfato diminuiu e o mesmo era reduzido a sulfeto. Nas duas condições testadas, a primeira, a qual o reator micro aerado foi previamente inoculado (MSI), obteve melhor desempenho, obtendo uma remoção de sulfeto de 17,6%. Já a segunda condição, na qual o reator foi auto-inoculado, a remoção atingiu 0,5%, ou seja, não houve remoção de sulfeto. É fato que o processo ocorria, devido a evidência visual da formação do enxofre elementar, porém as condições estudadas não controlaram o processo como desejado.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÁNTARA, S. et al. Hydrogen Sulfide Oxidation by a Microbial Consortium in a Recirculation Reactor System: Sulfur Formation under Oxygen Limitation and Removal of Phenols. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 918–923, 2004.

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, 2001.

ALMEIDA, G. **Remoção de compostos sulfurosos em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias: ênfase na sulfetogênese**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. **Water Environmental Federation**, 2005.

BRINDLE, K.; STEPHENSON, T. The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, n. 6, p. 601–610, 1996.

BUISMAN, C. J. N.; LETTINGA, G. Sulphide removal from anaerobic waste treatment effluent of a papermill. **Water Research**, v. 24, n. 3, p. 313–319, 1990.

CAMILOTI, P. **Recuperação de enxofre elementar em reatores microaerados**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

CAMILOTI, P. R. **Priscila rosseto camiloti recuperação de enxofre elementar a partir de águas residuárias em reatores anaeróbio/microaerado**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

CASEY, E.; GLENNON, B.; HAMER, G. Review of membrane aerated biofilm reactors. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, n. 1-2, p. 203–215, 1999.

CHEN, K.; MORRIS, J. Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfide by O<sub>2</sub>. **Environmental Science and Technology**, v. 6, n. 6, p. 529–537, 1972.

CHUANG, S. H.; PAI, T. Y.; HORNG, R. Y. Biotreatment of sulfate-rich wastewater in an anaerobic/micro-aerobic bioreactor system. **Environ Technol**, v. 26, n. 9, p. 993–1001, 2005.

COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. **Antonie Van Leeuwenhoek**, n. Widdel 1988, p. 29–46, 1995.

DAMIANOVIC, M.; FORESTI, E. Sulfate and Organic Matter Removal from Paper Recycling Plant Wastewater in Horizontal-flow Anaerobic Immobilized Biomass ( HAIB ) reactor. **Seminar**, v. 2, n. September, p. 23–27, 2007.

DAMIANOVIC, M.; FORESTI, E. Dynamics of sulfidogenesis associated to methanogenesis in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 1050–1054, 2009.

DEBUS, O.; WANNER, O. Degradation of xylene by a biofilm growing on a gas-permeable membrane. **Water Science & Technology**, v. 26, p. 10, 1992.

GODOI, L. A. G.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Sulfidogenesis interference on methane production from carbohydrate-rich wastewater. **Water Science & Technology**, v. 72, p. 1644–1652, 2015.

HABETS, L. H. A.; KNELISSEN, H. J. In line biological water regeneration in a zero-discharge recycle paper mill. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 2-3, p. 41–48, 1997.

HUSSAIN, A. et al. Use of silicone membranes to enhance gas transfer during microbial fuel cell operation on carbon monoxide. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 10898–10906, 2011.

INSTITUTO CENTRO DE CAPACITAÇÃO E APOIO AO EMPREENDEDOR (ICCAPE). **Reutilização e reciclagem de papel e papelão**. [s.l: s.n.].

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

JANSSEN, A. J. H.; 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. et al. Use of microaerobic conditions for the improvement of anaerobic digestion of solid wastes. **Water Science and Technology**, v. 58, n. 7, p. 1491–1496, 2008.

KLEINJAN, W. E.; DE KEIZER, A.; JANSSEN, A. J. H. Equilibrium of the reaction between dissolved sodium sulfide and biologically produced sulfur. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 43, n. 3-4, p. 228–237, 2005.

KRISHNAKUMAR, B. et al. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR). **Water Research**, v. 39, n. 4, p. 639–647, 2005.

KUHL, M.; JORGENSEN, B. B. Microsensor Measurements of Sulfate Reduction and Sulfide Oxidation in Compact Microbial Communities of Aerobic Biofilms. **Appl.**

**Envir. Microbiol.**, v. 58, n. 4, p. 1164–1174, 1 abr. 1992.

LENS, P. N. L. et al. Critical Reviews in Environmental Science and Technology Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. *Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters*. n. November, p. 37–41, 1998.

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

MANCONI, I.; CARUCCI, A.; LENS, P. Combined Removal of Sulfur Compounds and Nitrate by Autotrophic Denitrification in Bioaugmented Activated Sludge System. v. 98, n. 3, p. 551–560, 2007.

MOCKAITIS, G. **Remoção de Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> de águas residuárias utilizando biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2011.

MUNASINGHE, P. C.; KHANAL, S. K. Syngas fermentation to biofuel: Evaluation of carbon monoxide mass transfer coefficient (kLa) in different reactor configurations. **Biotechnology Progress**, v. 26, n. 6, p. 1616–1621, 2010.

NASSAR, M. M. Studies on internal and external water treatment at a paper and cardboard factory. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 78, n. 5, p. 572–576, 2003.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater - A review. **Science of the Total Environment**, v. 333, n. 1-3, p. 37–58, 2004.

POL, L. W. H. et al. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**, v. 9, n. 182655, p. 213–224, 1998.

SANT'ANNA, G. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

SANTOS, J. M. et al. Mathematical modelling of hydrogen sulphide emission and removal in aerobic biofilters comprising chemical oxidation. **Water Research**, v. 43, n. 14, p. 3355–3364, 2009.

SCHIEDER, D. et al. Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: Experience with technical operation. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 209–212, 2003.

SPEECR, R. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Tennessee: Archae press, 1996.

VALDÉS, F. et al. Sulfide-oxidizing bacteria establishment in an innovative microaerobic reactor with an internal silicone membrane for sulfur recovery from wastewater. 2016.

VILELA, R. S. **Remoção de matéria orgânica de águas residuárias com elevada concentração de sulfato pelas vias sulfetogênica e metanogênica combinadas**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

ZAIAT, M.; CABRAL, A.; FORESTI, E. Reator anaeróbio horizontal de leito fixo e ordenado para tratamento de águas residuárias: concepção e valiação preliminar de desempenho. **Revista Brasileira de Engenharia - Caderno de Engenharia Química**, v. 11, p. 33–42, 1994.