

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO**

RICARDO GABRIEL BANDEIRA DE ALMEIDA

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFUROSOS EM SISTEMAS
BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS: ÊNFASE NA SULFETOGÊNESE**

SÃO CARLOS

2012

RICARDO GABRIEL BANDERIA DE ALMEIDA

REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFUROSOS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE
TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS: ÊNFASE NA SULFETOGÊNESE

Trabalho de Graduação apresentado à
Escola de Engenharia de São Carlos
(EESC) - Universidade de São Paulo (USP)
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Graduado em Engenharia
Ambiental.

Orientadora: Profa.Dra. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic

SÃO CARLOS

2012

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.

D447r

de Almeida, Ricardo Gabriel Bandeira
REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFUROSOS EM SISTEMAS
BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: ÉNFASE
NA SULFETOGENESE . / Ricardo Gabriel Bandeira de
Almeida; orientadora Márcia Helena Rissato Zamariolli
Damianovic. São Carlos, 2012.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2012.

1. Sulfetogênese. 2. Remoção de Sulfato. 3.
Sulfeto. 4. Sulfato. 5. Reator anaeróbico. 6. Enxofre.
I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato(a): **Ricardo Gabriel Bandeira de Almeida**

Monografia defendida e aprovada em: **19/10/2012** pela Comisão Julgadora:

Márcia Rissato Zamariolli Damianovic

Profa. Dra. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic

Marcelo Zaiat

Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Valéria Del Nery

Dra. Valéria Del Nery

Marcelo Zaiat

Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

DEDICATÓRIA

Dedico esse Trabalho aos meus pais Angélica e Tadeu, por todo o amor e suporte dados ao longo desses 22 anos de vida e aos meus irmãos Renato e Rafael, pelo companheirismo e pelos ensinamentos contínuos ao longo da minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

À Msc. Priscila Camiloti, grande responsável por tornar a realização desse trabalho tão prazeroso, pela paciência durante todo o tempo de aprendizagem das práticas de laboratório, pelo apoio, sugestões, amizade, características que a tornaram, sem dúvidas, uma “irmã por opção”.

À Profa. Dra. Márcia Damianovic por toda a dedicação, orientação, e, principalmente, pelo carinho e incentivo ao longo de todo o projeto.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat pela atenção e pelo encaminhamento para realização da Iniciação Científica.

Ao Msc. Tiago Palladino pela amizade e momentos de descontração fora do ambiente de laboratório.

Ao Msc. Eduardo Penteado pela preocupação e por ser o primeiro a ajudar em momentos de dúvidas ou dificuldades no laboratório.

Ao Msc. Fabrício Motteran pelas conversas e sugestões ao longo de todo o período de realização do trabalho.

Ao Dr. Dagoberto Okada pelos constantes momentos de reflexões e ensinamentos.

À Msc. Juliana Kawanishi pelo bom humor diário, tornando a rotina de laboratório sempre mais agradável.

Ao Msc. Rafael Brito de Moura pela amizade, pelas partidas de tênis para finalizar bem os dias.

Ao Dr. Ariovaldo José da Silva por todas as nossas conversas, que transmitiam serenidade e proporcionavam um grande desenvolvimento das minhas habilidades práticas e dos conhecimentos teóricos de laboratório.

À Beatriz Lyra, aluna de Iniciação Científica, por todo o apoio durante a etapa final do projeto desenvolvido.

À Alana Lima, também aluna de Iniciação Científica, pela amizade, pela parceria ao longo de todo o período de realização do projeto e por sempre estar disposta a realizar uma análise crítica dos trabalhos a serem enviados a eventos científicos.

A todos os demais colegas do Laboratório de Processos Biológicos, responsáveis pelo meu crescimento profissional e pessoal ao longo de todo o período de realização da pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

“O truque da filosofia é começar por algo tão simples que ninguém ache digno de nota e terminar por algo tão complexo que ninguém entenda.”

Bertrand Russell (1872-1970)

de Almeida, Ricardo G.B. (2012). **Remoção de compostos sulfurosos em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias: ênfase na sulfetogênese.**62 p. Trabalho de Graduação - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

RESUMO

A remoção de sulfato e de matéria orgânica, simultaneamente, em sistemas anaeróbios tem sido apontada como uma opção para tratamento de águas residuárias ricas em sulfato. Este estudo teve como objetivo avaliar a sulfetogênese para águas residuárias sintéticas, simulando esgoto sanitário médio e forte, sob relações DQO/SO₄²⁻ iguais a 2 e 1,33 em um reator contínuo de leito ordenado com volume útil de 4,77 L. O meio suporte foi composto de hastes de poliuretano orientadas verticalmente dentro da zona de reação. O reator foi operado com tempo de detenção hidráulica de 12h em quatro condições diferentes quanto às concentrações de sulfato e DQO afluentes. Para as etapas de relação DQO/SO₄²⁻ igual a 2, durante a condição I a DQO e a concentração de sulfato afluentes foram, respectivamente, 500 mg.L⁻¹ e 250 mg.L⁻¹, na condição II os valores foram de 1000 mg.L⁻¹ e 500 mg.L⁻¹, enquanto na condição III tais valores foram, respectivamente, 1500 mg.L⁻¹ e 750 mg.L⁻¹. Para a condição IV a relação DQO/SO₄²⁻ foi reduzida para 1,33, concentrações de matéria orgânica (DQO) e sulfato de, respectivamente, 1000 mg.L⁻¹ e 750 mg.L⁻¹. As eficiências médias de remoção de sulfato foram de 76, 75, 62 e 50 % para as condições I,II,III e IV respectivamente, enquanto as eficiências de remoção de DQO foram próximas a 90% na condição I e 84, 71 e 53% nas condições II, III e IV, respectivamente. Até a aplicação de DQO de 1000 mg/L e sulfato de 500 mg/L, a carga de sulfato removida foi proporcional à aplicada. Entretanto, para DQO de 1500 mg.L⁻¹ e concentração de sulfato de 750 mg.L⁻¹, observou-se que a carga de sulfato removido foi limitada, indicando que o potencial de sulfetogênese esteve associado a outros fatores, que não somente a disponibilidade de elétrons. A concentração média de sulfeto nessa condição foi de 183 mg.L⁻¹, superior às anteriores, podendo ter acarretado toxicidade aos organismos participantes dos processos de remoção de sulfato e matéria orgânica.

Os resultados permitiram concluir que o reator se mostrou adequado para a remoção simultânea de matéria orgânica e sulfato de águas residuárias com relação DQO/SO₄²⁻ de 2 e concentração de sulfato até 500 mg.L⁻¹.

Palavras-chave: Remoção de sulfato. Sulfato. Sulfetogênese. Sulfeto. Reator anaeróbio. Enxofre.

de Almeida, Ricardo G.B. (2012). **Sulfur compounds removal in biological systems of wastewater treatment: emphasis on sulfidogenic.** 62p. Graduation Thesis - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

ABSTRACT

The simultaneously sulfate and organic matter removal, in anaerobic systems, has been appointed as an option for the treatment of rich in sulfate wastewater. The objective of this study was evaluate the sulfidogenic for synthetic wastewater, simulating medium and strong domestic sewage under COD/SO₄²⁻ ratios of 2 and 1,33, in a continuous reactor, with fixed-structured bed and an available volume of 4,77 L. The fixed-structured bed was composed by polyurethane rods vertically arranged inside the reaction zone. The reactor was operated within a 12 h hydraulic retention time, in four different sulfate and COD affluent conditions. For the conditions with COD/SO₄²⁻ of 2, during condition I, COD and sulfate concentration were, respectively, 500 mg.L⁻¹ and 250 mg.L⁻¹, in condition II ,these values were, respectively, 1000 mg.L⁻¹ and 500 mg.L⁻¹, while for condition III these concentrations were, 1500 mg.L⁻¹ and 750 mg.L⁻¹,respectively. For condition IV, that undergo a reduction in COD/SO₄²⁻ ratio to 1,33, the COD and sulfate influent concentrations were, respectively, 1000 mg.L⁻¹ and 750 mg.L⁻¹.The sulfate removal averages were 76, 75, 62 and 50% for conditions I,II,III and IV, respectively, while the COD removal averages were close to 90% in condition I and 84, 71 and 53% for conditions II,III and IV, respectively.

As far as to apply 1000 mg.L⁻¹ of COD and sulfate in a concentration of 500 mg.L⁻¹, the removed sulfate load was proportional to the load applied. However, for COD of 1500 mg.L⁻¹ and sulfate concentration of 750 mg.L⁻¹, the removed sulfate load was limited, indicating that the sulfidogenic potential was associated to others factors, not only to the electrons availability. Under this condition the sulfate concentration average was 183 mg.L⁻¹, higher than the previous one, what could have caused toxicity to the organisms involved on sulfate and organic matter removal processes.

The results showed the reactor is appropriated for organic matter and sulfate simultaneous removal in wastewaters with COD/SO₄²⁻ ratio of 2 and sulfate concentration below 500 mg.L⁻¹.

Keywords: Sulfate removal. Sulfate. Sulfidogenic. Sulfide. Anaerobic reator. Sulfur.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Ciclo Biogeoquímico do enxofre(Adaptado: Mockaitis,2008)	19
Figura 3.2 - Concentração de equilíbrio das formas de sulfeto em meio aquoso.(Adaptado de Lens <i>et al</i> ,1998)	20
Figura 4.1 - Esquema de reator de leito ordenado, (1) afluente, (2) bomba peristáltica, (3) câmara de distribuição, (4) dreno; (5) saída do biogás a partir do “headspace” (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.(Adaptado:Mockaitis, 2011)	27
Figura 4.2 - Esquema de corte transversal do corpo do reator mostrando a disposição das hastes de espuma de poliuretano (Mockaitis,2011).....	30
Figura 4.3 - Meio suporte no reator. A- disposição das hastes na seção transversal; B- hastes de espuma de poliuretano e C – disposição das hastes ao longo do reator (Mockaitis, 2011).....	30
Figura 4.4 - Inoculação do material suporte	32
Figura 5.1 - Monitoramento da matéria oxidável durante a operação – Condições I a IV.....	37
Figura 5.2 - Eficiências de remoção de matéria oxidável total (Ef. DQO total) e dissolvida (Ef.DQO dissolvida)-Condições I a IV.	38
Figura 5.3 - Concentração de ácidos voláteis no efluente durante a operação – Condições I a IV	40
Figura 5.4 - Concentrações de sulfato afluente e efluente ao longo da operação – Condições I a IV	41
Figura 5.5 - Eficiência de remoção de sulfato durante a operação – Condições I a IV.....	43
Figura 5.6 - Concentrações de STD durante a operação – Condições I a IV	44
Figura 5.7 - Espreciação dos sulfetos totais dissolvidos – Condições I a IV.....	46
Figura 5.8 - Cargas volumétricas de sulfato ao longo da operação – Condições I a IV.....	48
Figura 5.9 - Valores de DQO total e DQO dissolvida medidos para a condição I	50
Figura 5.10 - Valores de DQO total e DQO dissolvida medidos para a condição II	50
Figura 5.11 - Concentrações de sulfato e sulfeto(STD) ao longo do reator na condição I	51
Figura 5.12 - Concentrações de sulfato e sulfeto(STD) ao longo do reator na condição II	51

Figura 5.13 - Concentração de ácidos voláteis ao longo do reator na condição I	52
Figura 5.14 - Concentração de ácidos voláteis ao longo do reator na condição II.....	52
Figura 5.15 - Valores de DQO total e DQO dissolvida medidos para cada ponto de amostragem – Condição IV	53
Figura 5.16 - Concentrações de sulfato e sulfeto(STD) ao longo do reator – Condição IV.....	54
Figura 5.17 - Concentração de ácidos voláteis nos pontos de amostragem – Condição IV	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Reatores anaeróbios para redução de sulfato presente em águas resíduárias	26
Tabela 4.1 - Características e dimensões do reator	28
Tabela 4.2 - Disposição dos amostradores ao longo do reator	29
Tabela 4.3 - Composição da água sintética para DQO de 500 mg.L ⁻¹ (baseado em Torres,1992).....	31
Tabela 4.4 - Condições Experimentais	31
Tabela 4.5 - Metodologias para determinações analíticas	32
Tabela 4.6 - Composição da água resíduária sintética(Baseado em Torres,1992)	34
Tabela 5.1 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante as etapas I a IV	36
Tabela 5.2 - Balanço de massa para compostos sulfurosos no reator(valores médios das condições I a IV).....	47
Tabela 5.3 - Cargas volumétricas de sulfato para as condições de operação – Condições I a IV	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AM:	Arqueias Metanogênicas
ASBBR:	Reator anaeróbio sequencial com biomassa imobilizada
ATP:	Adenosina Trifosfato
AV:	Ácidos Voláteis
BRS:	Bactérias Redutoras de Sulfato
CH2S:	Concentração de sulfeto de hidrogênio dissolvido
CHS:	Concentração de sulfeto na forma HS^-
DQO:	Demanda Química de Oxigênio
Ef.:	Eficiência
Efl.:	Efluente
GLR:	Gas Lift Reactor
HAIBR:	Reator anaeróbio horizontal de leito fixo
STD:	Sulfetos Totais Dissolvidos
TDH:	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB:	Up Flow Anaerobic Sludge Bed

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. O Íon Sulfato em Águas Residuárias e Impactos Ambientais Associados	18
3.2.Ciclo do Enxofre.....	19
3.3. Fundamentos da sulfetogênese em reatores anaeróbios utilizados no tratamento de águas residiárias.....	20
3.3.1. Redução Biológica do Sulfato em Águas Residuárias	20
3.3.2. Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)	22
3.4.Reatores Anaeróbios e a Remoção de Sulfato.....	23
4.MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Materiais	27
4.1.1. Reator Anaeróbio Vertical de Leito Ordenado.....	27
4.1.2. Material Suporte	29
4.1.3. Inóculo	30
4.1.4. Água residuária.....	30
4.2. Métodos	31
4.2.1. Imobilização da Biomassa.....	31
4.2.2.Determinações Analíticas	32
4.2.3. Procedimentos Experimentais	33
4.2.3.1. Operação do Reator	33
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1. Desempenho do reator.....	35
5.1.1.Demandas Químicas de Oxigênio	37
5.1.2. Eficiência de Remoção de Matéria Oxidável	38
5.1.3. Ácidos Voláteis	40
5.1.4. Concentrações de Sulfato	41

5.1.5. Eficiência de Remoção de Sulfato.....	42
5.1.6. Concentrações de Sulfetos Totais Dissolvidos (STD).....	44
5.1.7. Cargas Volumétricas.....	47
5.2. Perfil de DQO, concentrações de Sulfato, Sulfeto e Ácidos Voláteis	49
5.2.1. Condições I e II	49
5.2.2. Condição IV	53
6. CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1. INTRODUÇÃO

A presença de sulfato em águas resíduárias pode representar sérios problemas quando o processo de tratamento anaeróbio é adotado. A geração de sulfeto está associada a problemas de odor e corrosão, além de toxicidade no meio aquático.

Os principais problemas ambientais que influenciam no desequilíbrio do ciclo do enxofre na natureza relacionam-se às atividades antropogênicas, como a disposição de águas resíduárias 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 utilizados industrialmente estão o ácido sulfúrico (indústria alimentícia para correção do pH, agente de digestão em processo “Kraft” de indústria de papel), o tiossulfato (indústria de fósforo, no branqueamento em indústria de papel), o sulfeto (em curtumes, indústria petroquímica), o dióxido de enxofre (branqueamento de açúcar ou como sequestrador de oxigênio). Nas indústrias de processamento de alimentos marinhos e de petróleo, o sulfato é encontrado nas diferentes fontes de matéria prima e na produção de ração a partir de resíduos animais, sulfeto e amônia compõem a fração residual.

A atual tendência de reúso de águas resíduárias industriais que podem apresentar acúmulo de sais como o sulfato e de sulfeto aliada às restrições para emissão de sulfato impostas pela legislação vigente, tornam necessária a adequação dos sistemas de tratamento, com enfoque na remoção de compostos sulfurosos. No Estado de São Paulo, o Artigo 19-A do Decreto N°8.468, de 8 de setembro de 1976, que trata de efluentes de qualquer fonte poluidora lançados direta ou indiretamente nas coleções de água determina o limite máximo de $1000 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ e a Resolução N°357, de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) fixa o limite máximo de $250 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ para águas destinadas ao consumo humano.

A remoção biológica de compostos de enxofre de águas resíduárias 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 das condições ambientais, sabidamente do pH. O sulfeto gerado, oxidado em ambiente aeróbio ou anóxico a enxofre elementar (insolúvel), pode ser removido das correntes líquida (efluente tratado) e gasosa (biogás).

Em função do exposto, a compreensão do processo e a implantação de sistema sulfetogênico estável representam um passo fundamental para a remoção compostos sulfurosos de águas residuárias, em processo subsequente.

Uma nova concepção de reator de fluxo contínuo (reator de leito ordenado) foi utilizada no presente estudo. Esse reator permite manter elevada concentração de biomassa, pela imobilização em material suporte e apresenta escoamento tendendo a pistonado, condições importantes para as reações complexas necessárias ao estabelecimento e manutenção do processo.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a remoção combinada de sulfato e matéria orgânica presentes em água residuária sintética complexa, simulando esgoto sanitário, com relação matéria orgânica/sulfato (DQO/SO_4^{2-}) menor ou igual a 2 e distintas concentrações de matéria orgânica e sulfato em um reator anaeróbio de leito ordenado e fluxo contínuo ascendente.

A partir do objetivo geral citado, foi possível elaborar os objetivos específicos do presente estudo:

- Investigar a remoção de sulfato e de DQO para uma relação DQO/SO_4^{2-} de 2, em que a disponibilidade de elétrons está acima do requerimento teórico estequiométrico, suficiente para o completo consumo do sulfato pela sulfetogênese;
- Avaliar o efeito do aumento das concentrações de sulfato e matéria orgânica afluentes no desempenho do reator, quanto à remoção de sulfato e de matéria orgânica;
- Avaliar o efeito da redução da relação DQO/SO_4^{2-} para 1,33 no desempenho do reator, quanto à remoção de sulfato e de matéria orgânica;
- Investigar o efeito da utilização de uma fonte de matéria orgânica complexa para a sulfetogênese.

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O Íon Sulfato em Águas Residuárias e Impactos Ambientais Associados

O sulfato, importante fonte de enxofre, é um dos elementos mais abundantes na Terra (Muyzer e Stams, 2008). A presença de sulfato em águas pode estar associada a ocorrências naturais ou a atividades antrópicas (Lens et al., 1998).

As emissões naturais são provenientes, principalmente, das águas oceânicas e de minerais inorgânicos presentes no solo, nos quais pode ocorrer a dissolução do sulfato por meio da ação das águas pluviais e o carreamento deste para camadas mais profundas do solo que podem ser anaeróbias. Nessas condições é possível constatar a redução do sulfato a sulfeto pela ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS), e a precipitação de sulfetos metálicos. Estes sulfetos insolúveis sob ação de águas subsuperficiais podem se reoxidar, produzindo águas ricas em sulfato.

As emissões antrópicas englobam o esgoto doméstico que, geralmente, segundo Metcalf e Eddy (2003) possui a concentração de sulfato entre 20 e 50 mg.L⁻¹ e efluentes de diversas atividades industriais que apresentam concentrações variadas, elevadas de compostos de enxofre (sulfato, sulfito, enxofre, etc). Dentre as principais atividades geradoras de efluentes líquidos ricos em sulfato podem ser citadas: indústria de papel e celulose, de processamento de alimentos, de explosivos, curtumes, indústria de derivados de petróleo.

Segundo Mossa *et al.* (2002) as atividades de mineração emitem uma grande quantidade de água residuária com elevado teor de sulfato e metais dissolvidos, pois a drenagem ácida de mina é resultado da oxidação microbiana não controlada dos sulfetos metálicos.

As chuvas ácidas, função da emissão de gases sulfurosos (SO₂, SO₃) na atmosfera pelas atividades industriais, contribuem para a introdução do íon sulfato no meio ambiente.

As emissões de sulfato não são um risco direto para o meio ambiente uma vez que este é um composto quimicamente estável, não volátil e não tóxico, sendo assim as restrições de emissão de sulfato impostas por legislação têm como objetivo a redução da quantidade de sais nas águas de superfície e/ou a minimização dos ácidos nos sistemas de esgotos. No entanto, a presença de sulfato em águas residuárias pode acarretar geração de odores desagradáveis em corpos d'água que se tornam anaeróbios em determinadas zonas, promover a corrosão em equipamentos e dificultar o reúso, entre outras.

3.2.Ciclo do Enxofre

As transformações do enxofre pelos microrganismos são complexas e estão apresentadas na Figura 3.1.

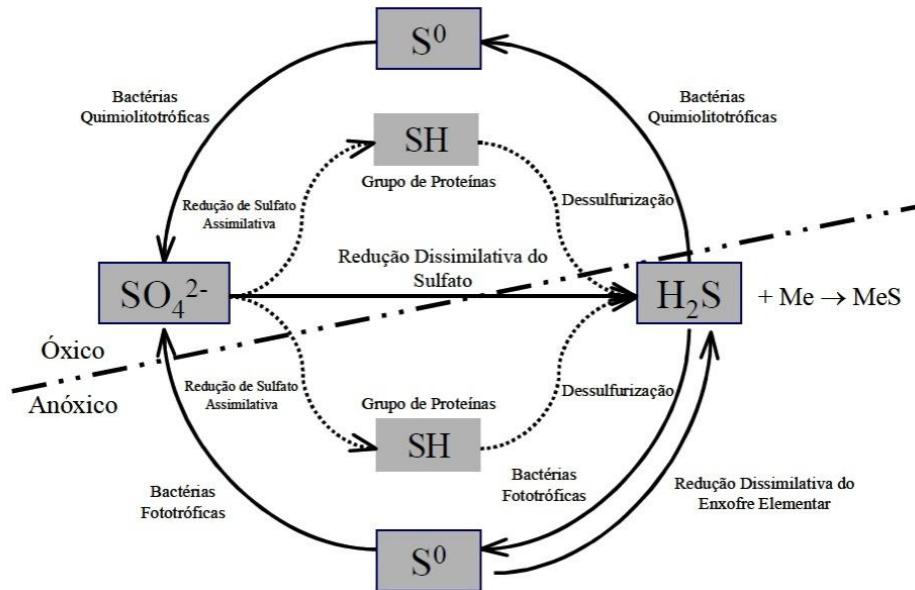


Figura 3.1- Ciclo Biogeocíquico do enxofre (Adaptado: Mockaitis ,2008).

Para os sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias, o sulfato presente é passível de redução em ambiente anaeróbio, formando o sulfeto, composto que causa grande impacto no ambiente, requerendo medidas mitigadoras. Em ambientes aeróbios, as formas reduzidas de enxofre, sulfeto, sulfito, entre outros, são oxidados a compostos mais estáveis, especialmente o sulfato.

O sulfeto produzido em reatores anaeróbios está distribuído entre S^{2-} , HS^- e H_2S em solução, H_2S no biogás, e sulfetos metálicos insolúveis em função do equilíbrio químico e físico. A forma de sulfeto presente depende do pH do meio, como pode ser observado na Figura 3.2.

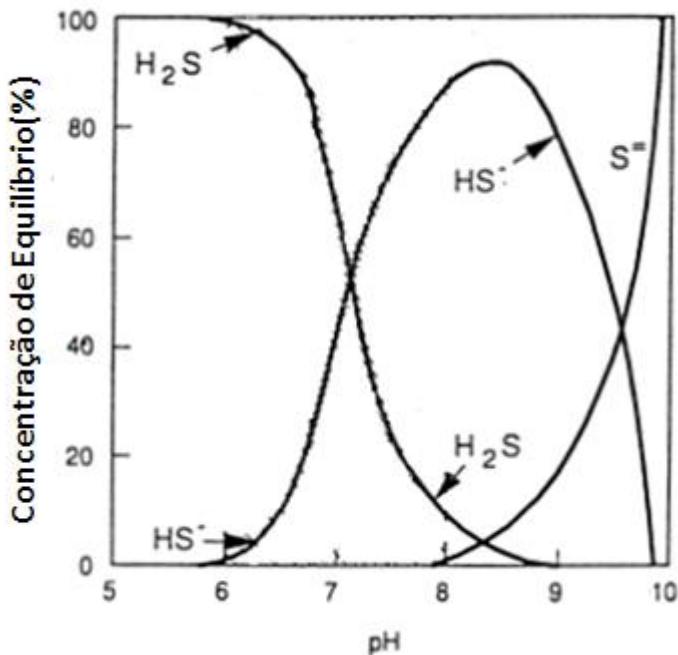


Figura 3.2-Concentração de equilíbrio das formas de sulfeto em meio aquoso.(Adaptado de Lens *et al.*,1998).

Em condições aeróbias, o sulfeto é rapidamente oxidado em pH neutro, sendo que a reação é, principalmente, catalisada pelas bactérias oxidadoras de enxofre. Segundo Madigan *et al.* (2006) o enxofre elementar é quimicamente estável, mas é oxidado pelas bactérias oxidadoras de enxofre, na presença de excesso de oxigênio. O principal produto da oxidação de sulfeto é o sulfato, forma mais estável do enxofre.

A remoção de compostos sulfurosos oxidados de águas residuárias pode ser realizada pela redução de sulfato a sulfeto em ambiente anaeróbio e oxidação parcial deste em ambiente microaeróbico, com a produção de enxofre elementar. Esse último, com potencial de separação da fração líquida, ou seja, do efluente tratado.

3.3. Fundamentos da sulfetogênese em reatores anaeróbios utilizados no tratamento de águas residuárias

3.3.1. Redução Biológica do Sulfato em Águas Residuárias

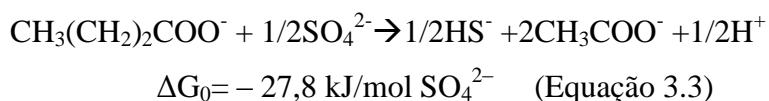
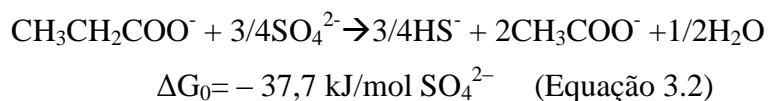
Diversos compostos inorgânicos de enxofre são importantes aceptores de elétrons na respiração anaeróbia. O sulfato, a forma mais oxidada do enxofre, é um dos principais ânions

em águas oceânicas e é reduzido pelas bactérias redutoras de sulfato, um grupo amplamente distribuído na natureza. O produto final da redução do sulfato é o sulfeto de hidrogênio, H₂S, um produto natural que participa de vários processos bioquímicos (Madigan *et al.*, 2006). O sulfato é quimicamente estável para ser reduzido, primeiramente precisa ser ativado, essa ativação é realizada pela ATP.

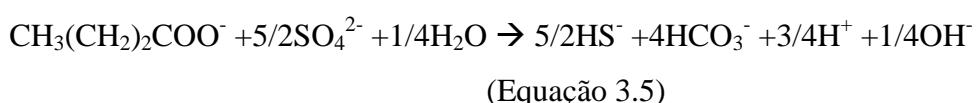
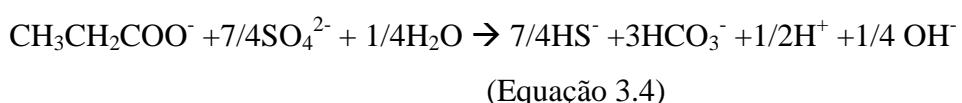
A redução do sulfato está associada à oxidação de doadores de elétrons, que no caso das águas residuárias são componentes da matéria orgânica. Dentre os doadores de elétrons para redução de sulfato destacam-se o H₂, lactato, propionato, acetato, etanol e alguns alcoóis. A utilização de hidrogênio como doador de elétrons na redução de sulfato é dada pela reação apresentada pela Equação 3.1:



É possível observar pelo valor da energia livre de Gibbs (ΔG_0) que o processo é termodinamicamente favorável, assim como a redução do sulfato pela oxidação do propionato (Equação 3.2) ou butirato (Equação 3.3), com formação de acetato pelas BRS bactérias redutoras de sulfato (BRS) oxidadoras incompletas.



O propionato e o butirato ainda podem ser oxidados de forma completa durante a redução de sulfato pelas BRS, nestes casos não há a produção de acetato, como foi demonstrado no trabalho de Thauer *et al.* (1977), nas Equações 3.4 e 3.5. Em tais equações os autores não apresentaram o valor da energia livre de Gibbs.



O acetato ainda pode ser utilizado pelas BRS oxidadoras completas em uma reação termodinamicamente favorável, como está ilustrado a seguir na Equação 3.6:



A redução biológica do sulfato pelas BRS pode ocorrer por diversas rotas metabólicas sob o ponto de vista termodinâmico, com grande variedade de substratos atuando como doadores de elétrons, representando uma importante via para a remoção conjunta de sulfato e de matéria orgânica presentes em águas residuárias.

3.3.2. Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) estão amplamente espalhadas nos ambientes aquáticos e terrestres anóxicos, como resultado da ação de microorganismos decompisitores. As BRS são microrganismos que possuem a capacidade de utilizar o sulfato como acceptor final de elétrons na respiração anaeróbia para produção de energia, ao invés de assimilá-lo como fonte de enxofre para o próprio crescimento. Segundo Hansen (1994) as BRS são de grande importância no processo de degradação anaeróbia quando o sulfato está presente como acceptor de elétrons e até mesmo em certos sistemas em que este está ausente, atuando, principalmente, como organismos acetogênicos. Piruvato, lactato e etanol são, facilmente, fermentados por várias BRS (Lens *et al.*, 1998).

As BRS são consideradas de interesse tecnológico, não só devido ao seu papel nos processos de corrosão, o qual se deseja limitar, mas também devido ao seu uso em sistemas para a remoção de sulfato e metais pesados de águas residuárias (Hansen, 1994).

O metabolismo de um substrato particular por uma BRS pode envolver a remoção ou modificação de um grupo especial de substrato, uma oxidação incompleta para um intermediário importante (como o acetato), ou a oxidação completa à CO₂ (Hansen, 1994).

Conforme Madigan *et al.* (2006), as BRS podem ser divididas em dois grupos principais quanto ao metabolismo, 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. Os gêneros de BRS oxidadoras completas se especializaram na oxidação de ácidos graxos, particularmente acetato, reduzindo sulfato a sulfeto (Madigan *et al.*, 2006).

As BRS metabolizam largo espectro de substratos, como: hidrogênio, formiato, acetato, metanol, piruvato (Bock *et al.*, 1994), propionato, butirato, ácidos graxos de cadeia longa e ramificada, lactato, álcool, fumarato, succinato, malato e compostos aromáticos (Colleran *et al.*, 1995). A redução de sulfato, acoplada à oxidação de matéria orgânica independe da pressão parcial de hidrogênio, tornando os sistemas sulfetogênicos menos sensíveis às variações de carga que os metanogênicos, que requerem balanceamento entre a acetogênese e metanogênese (Hansen, 1994).

Os doadores de elétrons (fontes de carbono) e sua relação com o sulfato presente na água resíduária são determinantes para o estabelecimento da sulfetogênese. A relação DQO/SO₄⁻² de 0,67 indica, teoricamente, que há sulfato suficiente no meio para que toda matéria orgânica presente seja utilizada como doador de elétrons pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) oxidadoras completas (apresentam dióxido de carbono, sulfeto e água como produtos finais, conforme apresentados na Equação 3.7). O valor da relação é de 1,92 para BRS oxidadoras incompletas (apresentam acetato como produto final, conforme Equação 3.8), alimentadas com etanol, requerendo a participação de arqueas metanogênicas acetoclásticas para remoção da matéria orgânica remanescente (Damianovic e Foresti, 2006). Dessa forma, a coexistência da sulfetogênese e metanogênese é indispensável para o tratamento eficiente de águas resíduárias com limitação de sulfato (ou excesso de matéria orgânica).



3.4. Reatores Anaeróbios e a Remoção de Sulfato

Em solução aquosa ou gasosa o sulfeto de hidrogênio (H₂S) causa problemas químicos (corrosão, odor, aumento da DQO efluente) e biológicos (toxicidade, inibição) que podem afetar o processo de tratamento de águas resíduárias. Esses fatores foram uma barreira para a aplicação mais ampla dos processos anaeróbios de tratamento de águas resíduárias contendo altas concentrações de sulfato geradas em diversos tipos de indústrias (Colleran *et al.*, 1995). Atualmente, a sulfetogênese é vislumbrada como uma importante rota de conversão da

matéria orgânica, concomitantemente à transformação de sulfato em sulfeto, o que permite sua oxidação parcial a enxofre elementar, remoção por precipitação e utilização como subproduto.

Os problemas de odor e corrosão têm sido convenientemente resolvidos por meio da coleta e tratamento do biogás utilizando materiais resistentes à corrosão. Os principais problemas conhecidos relacionados à presença de altas concentrações de sulfato afluente em reatores anaeróbios são: competição entre bactérias redutoras de sulfato (BRS) e arqueas metanogênicas pelos mesmos substratos (H_2 , acetato), reduzindo a produção de metano; sensibilidade das arqueas metanogênicas, levando a inibição da metanogênese quando a concentração de sulfeto ultrapassa certos limites; precipitação de metais traços, causando deficiências nutricionais no reator (Speece, 1996).

Segundo Lens *et. al.* (1998), no caso de tratamento anaeróbio de águas residuárias contendo compostos sulfurosos oxidados, parte dos compostos orgânicos é utilizada pelas BRS e não pelas metanogênicas, alterando o fluxo de elétrons para produção de sulfeto ao invés de metano. Como resultado, ocorre menor produção de metano por unidade de matéria orgânica convertida, afetando o balanço de energia global do processo, quando o objetivo for a geração de bioenergia. Além disso, a qualidade do biogás é reduzida devido à produção e liberação de H_2S no biogás, requerendo a lavagem para aproveitamento do potencial energético.

A eficiência global do sistema anaeróbio com redução de sulfato pode ser reduzida uma vez que o sulfeto produzido contribui para a DQO do efluente. Cada mol de sulfeto requer dois moles de oxigênio para que seja completamente oxidado a sulfato. Assim, torna-se necessária a adoção de um pós-tratamento para remoção do sulfeto da água residuária.

Damianovic e Foresti (2006) demonstraram que para relações DQO/SO_4^{2-} iguais ou superiores a 2,5 houve a participação das BRS oxidadoras incompletas e das arqueas metanogênicas no processo de tratamento, atingindo elevada eficiência de remoção de DQO e também de elevada eficiência de remoção de sulfato, dependendo da concentração de sulfato. Tal sucesso se deve a utilização, pelas arqueas metanogênicas, do acetato produzido pelas BRS oxidadoras incompletas, possibilitando a atuação conjunta desses dois grupos no sistema anaeróbio. Em relações DQO/SO_4^{2-} inferiores a 1,7, a remoção de sulfato foi afetada, mas não a de DQO, indicando a predominância das arqueas metanogênicas no processo anaeróbio. A associação da sulfetogênese e metanogênese em reatores anaeróbios de leito fixo tem se mostrado viável ao tratamento de águas residuárias orgânicas como conteúdo de sulfato,

possibilitando equilíbrio ao processo para concentrações de sulfato de até 2000 mg.L⁻¹ (Damianovic e Foresti, 2009). Os autores *op cit.* ressaltam a necessidade de oxidação do sulfeto produzido.

A tecnologia anaeróbia tem sido apontada como uma opção para tratamento de águas residuárias contendo sulfato e matéria orgânica. Sob anaerobiose pode ocorrer além da remoção de matéria orgânica, a conversão de compostos oxidados de enxofre a sulfeto, cuja remoção das frações presentes nos efluentes líquido e gasoso pode ser realizada em processo sequencial.

A aplicação de processo anaeróbio em águas residuárias com matéria orgânica e sulfato impõe a coexistência de bactérias redutoras do íon sulfato (BRS) e arqueas metanogênicas (AM), estabelecendo uma situação de competição entre elas pelos substratos orgânicos disponíveis, especialmente pelo acetato e hidrogênio, o que determinará a proporção na geração de H₂S e CH₄. As AM transformam acetato e hidrogênio em CH₄ e CO₂ e as BRS oxidam compostos orgânicos e H₂, reduzindo SO₄⁻² a H₂S. Diversas interações podem ocorrer entre essas espécies, podendo ocasionar competição, inibição, sintrofismo, dependendo das condições específicas do processo.

Os trabalhos referenciados (Tabela 3.1) permitem concluir que a implantação da tecnologia anaeróbia para redução de sulfato, associada à competição entre BRS e arqueas metanogênicas, depende, principalmente, da relação DQO/SO₄⁻², da fonte de carbono, das condições ambientais e operacionais, enfocando o inóculo e a manutenção dos microrganismos participantes nos reatores. Entretanto, os autores *op.cit.* obtiveram resultados não uniformes com relação às variáveis estudadas e os atribuem a influência de numerosos fatores na competição entre arqueas metanogênicas e BRS, como cinética de crescimento, propriedades de imobilização dos microrganismos, difusão do substrato no biofilme e condições ambientais como concentração de sulfeto, temperatura e pH, entre outros. A manutenção de processos eficientes de sulfetogênese, visando à remoção de compostos sulfurosos de águas residuárias requer a continuidade de estudos no tema para que ocorra, de maneira estável, a taxas adequadas, permitindo a recuperação de enxofre elementar em etapa subsequente.

Tabela 3.1-Reatores anaeróbios para redução de sulfato presente em águas residuárias.

AUTOR	REATOR	DQO/ SO ₄ ⁻²	[SO ₄ ⁻²] (mg.L ⁻¹)	Substrato	TDH (horas)	Remoção máxima de sulfato (%)	Carga máxima de sulfato removida g/Ldia
Esposito <i>et al</i> (2003)	GLR de bancada	12.6* 1.9-4*	0.68- 3.79	H ₂ /CO ₂	4-12	100 90	7.5
Vassoughi <i>et.al</i> (2003)**	Reator com chicanas de bancada	6	500	Melaço	24	88	0.44
Weijma <i>et al.</i> (2003)	UASB de bancada	0.67	2000	Metanol	10	10	0.48
Omil <i>et al.</i> (1997)	UASB de bancada	2	1650	AV	6	70	4.6
Grebén <i>et al.</i> (2000)	Reator de mistura completa de bancada	0.48	1600	Açúcar, etanol e metanol	3.6	97	10.3
(Silva., 1999)**	HAIB escala piloto (semi- contínuo)	1,3 10,6	2400 2750	Efluente peróxido + etanol	480 192	96 97	1.2 1.5
Damianovic e Foresti (2006)	HAIBR de bancada	5,0 1,7	920 990	Etanol, AV	12 12	97 85	0.74 2.25
Damianovic e Foresti(2008)**	HAIBR de bancada	3,0	585	Efl. indústria de papel	12	95	1,2

HAIBR: reator anaeróbio horizontal de leito fixo; UASB: upflow anaerobic sludged bed; GLR: gás liftreactor; * Hidrogênio gasoso; ** água residuária de origem industrial. As demais são sintéticas. AV (acetato + propionato + butirato).

A aplicação de procedimentos operacionais adequados possibilita a integração da metanogênese com a redução de sulfato, segundo rotas de biodegradação consideradas complexas (Lens *et.al*, 1998). A manutenção de biomassa ativa no reator é fundamental para o estabelecimento do processo.

4.MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Reator Anaeróbio Vertical de Leito Ordenado

O reator foi concebido por Mockaitis (2011) e teve sua construção baseada no conceito de módulos cambiáveis, de modo que eventuais alterações no projeto poderiam ser aplicadas mais facilmente e de maneira menos onerosa. A Figura 4.1 apresenta o esquema simplificado do reator contínuo de leito ordenado utilizado no presente projeto de pesquisa. Os módulos cambiáveis são as partes enumeradas 4 (cabeçote) e 3 (zona de mistura) e estão unidas ao corpo do reator por flanges.

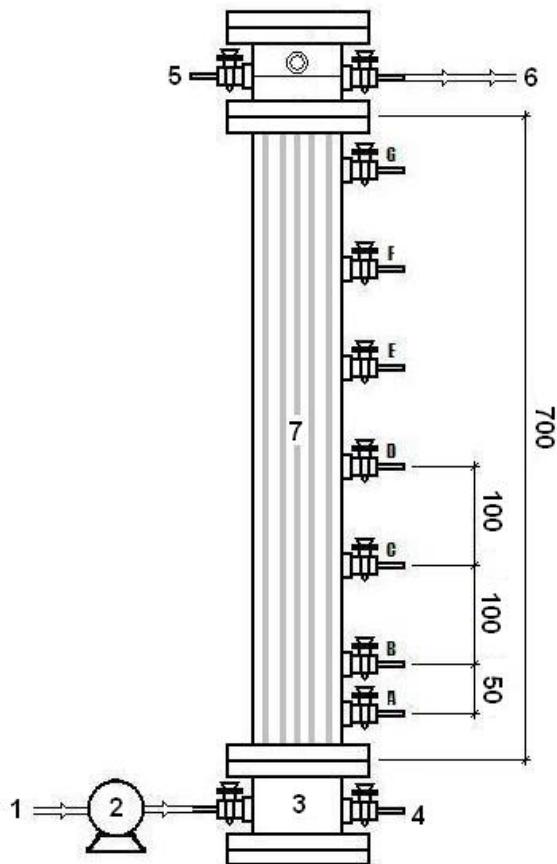


Figura 4.1: Esquema de reator de leito ordenado, (1) afluente, (2) bomba peristáltica, (3) câmara de distribuição, (4) dreno; (5) saída do biogás a partir do “headspace” (câmara de separação das fases líquida e gasosa), (6) saída do efluente, (7) zona reacional do reator, (A a G) pontos intermediários de amostragem. Medidas em mm.(Adaptado: Mockaitis, 2011).

A construção do corpo do reator foi realizada em acrílico transparente e as dimensões foram obtidas adotando-se o volume como sendo de um típico reator de bancada, e o diâmetro interno foi fixado com base no tubo de acrílico comercial disponível. As demais dimensões foram calculadas a partir destes dois valores, conforme descrito na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Características e dimensões do reator.

Característica	Dimensão
Diâmetro Interno	90 mm
Altura Total	900 mm
Altura Útil	750 mm
“Headspace”	30 mm
Volume Útil	4,77 L

As tubulações e conexões entre a zona de mistura do reator e a bomba peristáltica, assim como entre a bomba peristáltica e o frasco do afluente foram mangueiras de PVC flexível *Tygon®* de 3,0 mm de diâmetro externo (2,0 mm de diâmetro interno). A escolha na utilização de mangueiras de PVC flexível na alimentação tinha como objetivo eliminar a entrada de oxigênio molecular (O_2) juntamente com o afluente no reator, visto que as mangueiras de silicone mais comumente utilizadas apresentam alta permeabilidade ao oxigênio atmosférico. A bomba peristáltica utilizada foi a *Gilson® Minipuls 3*, de dez roletes compressores, operando com mangueiras de PVC flexível *Tygon®* de 5 mm de diâmetro externo (3,0 mm de diâmetro interno). A rotação do motor da bomba peristáltica foi ajustada para uma vazão aproximada de $6,63 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, o que corresponde a um tempo de detenção hidráulica (TDH) no reator de 12 horas.

Os amostradores foram posicionados no corpo do reator de forma a realizar os perfis de amostragem longitudinalmente. A cada amostrador existe um tempo de detenção hidráulica (TDH) associado. A Tabela 4.2 apresenta a disposição de cada amostrador ao longo do reator.

Tabela 4.2- Disposição dos amostradores ao longo do reator.

Amostrador	L_a (cm)
1(A)	5
2(B)	10
3(C)	20
4(D)	30
5(E)	40
6(F)	50
7(G)	60

4.1.2. Material Suporte

O material suporte era composto por 17 hastes de espuma de poliuretano de densidade 23 kg.m⁻³ no formato de prisma de base quadrada com arestas de 1 cm e comprimento de 70 cm , que possuía como funções, fornecer suporte para o crescimento e aderência da biomassa, além de ordenar o fluxo dentro do reator. A orientação do fluxo é dada pela disposição das hastes em dois octógonos circunscritos concêntricos e uma haste central, conforme ilustrado pela Figura 4.2. A Figura 4.3 mostra a fotografia da disposição das aparas na secção transversal do reator (**A**), as aparas de espuma de poliuretano (**B**) e a disposição das aparas ao longo do reator (**C**).

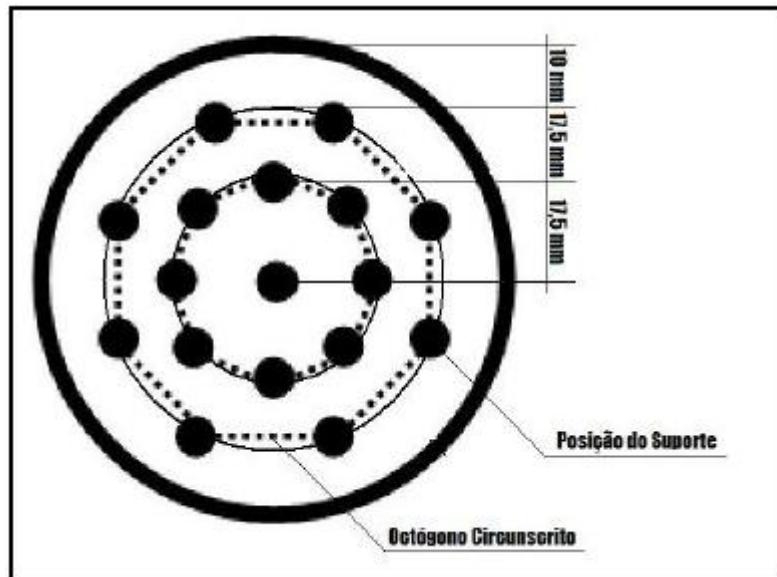


Figura 4.2- Esquema de corte transversal do corpo do reator mostrando a disposição das hastes de espuma de poliuretano (Mockaitis, 2011).

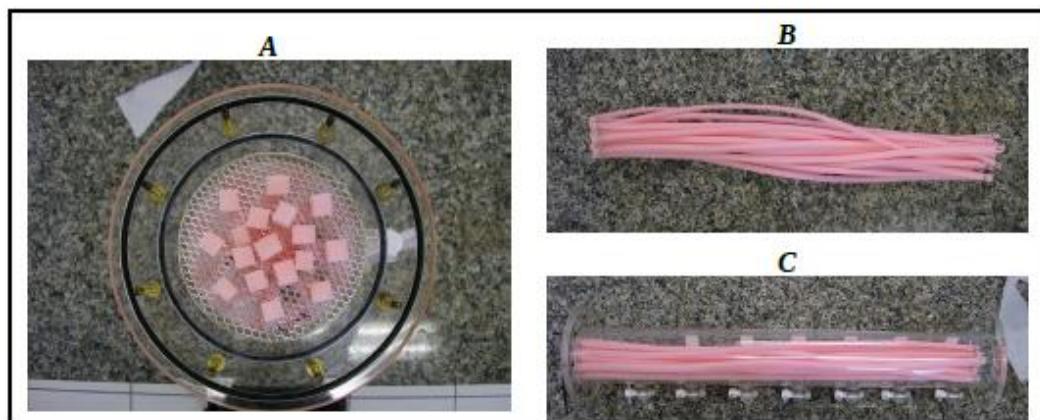


Figura 4.3- Meio suporte no reator. A- disposição das hastes na seção transversal; B – Hastes de espuma de poliuretano e C – disposição das hastes ao longo do reator (Mockaitis,2011).

4.1.3. Inóculo

O inóculo utilizado foi biomassa proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.).

4.1.4. Água residuária

Utilizou-se água residuária sintética complexa para simular, em composição e em concentração, o esgoto sanitário doméstico, apresentando uma DQO de $500 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e uma

composição conforme Torres (1992) apresentada na Tabela 4.3. Para estudo da sulfetogênese a água resíduaria foi enriquecida com sulfato. O sulfato foi adicionado na forma de sulfato de sódio. A relação DQO/SO₄²⁻ igual a 2 foi mantida durante as condições I a III, visando fornecer elétrons em abundância, provenientes de diferentes fontes orgânicas, para realização da redução de sulfato e de 1,33 para a condição IV, em que o fornecimento de elétrons foi limitado em relação às condições anteriores. Os valores de DQO e de concentrações de sulfato na água resíduaria sintética para as fases de estudo estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.3-Composição da água resíduaria sintética para DQO de 500 mg.L⁻¹(baseado em Torres,1992).

Constituintes	Concentração (mg/L)
Sacarose	35
Amido	114
Celulose	34
Extrato de carne	208
Óleo de Soja	51
Cloreto de Sódio (NaCl)	250
Cloreto de Cálcio (CaCl₂.2H₂O)	4,5
Cloreto de Magnésio (MgCl₂.6H₂O)	7
Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃)	200
Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)	15

Tabela 4.4- Condições Experimentais.

Condição	Relação DQO/Sulfato	DQO (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (mg/L)
I	2	500	250,00	369,8
II	2	1000	500,00	739,6
III	2	1500	750,00	1109,4
IV	1,33	1000	750,00	1109,4

4.2. Métodos

4.2.1. Imobilização da Biomassa

A imobilização da biomassa presente no inóculo foi realizada conforme metodologia adaptada de Zaiat *et al.* (1994). As hastes de poliuretano foram dispostas em um recipiente e o

lodo macerado foi adicionado, conforme apresentado na Figura 4.4. As hastes permaneceram em contato com a suspensão por 24 horas e, em seguida, foram colocadas no reator.



Figura 4.4 - Inoculação do material suporte.

O lodo imobilizado foi introduzido no reator e o volume foi completado com água resíduária. O reator foi mantido em operação em circuito fechado por uma semana, visando o desenvolvimento do biofilme e adesão da biomassa ao suporte.

4.2.2.Determinações Analíticas

As determinações analíticas realizadas para o afluente e efluente foram de DQO para amostras não filtradas e filtradas, sulfato, sulfeto, pH, ácidos voláteis e alcalinidade para acompanhamento do processo de sulfetogênese, conforme metodologias apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5-Metodologias para determinações analíticas.

	Metodologia	OBS
DQO	Método colorimétrico	APHA (2005)
Ácidos voláteis	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama	Moraes <i>et al.</i> (2000)
pH	Eletrodo para pH	
Sulfato	Cromatografia iônica	EPA (1993)
Sulfeto	Método do azul de metileno	APHA (2005)

A partir da condição II, foram realizadas alterações metodológicas quanto à forma de monitoramento e a medição da DQO filtrada. A fim de eliminar a interferência do sulfeto na determinação de DQO foi adicionado sulfato de zinco em excesso, promovida agitação e filtração para precipitação do sulfeto, conforme HIRASAWA (2007). Dessa forma, o balanço de massa da matéria orgânica pode ser realizado adequadamente com base na DQO e nos ácidos voláteis.

Para todas as condições de operação foi realizada a análise da produção teórica de sulfeto, estimada a partir da concentração removida de sulfato e considerando a estequiometria de sulfetogênese representada na Equação 3.8.

4.2.3. Procedimentos Experimentais

4.2.3.1. Operação do Reator

As composições das águas residuárias sintéticas utilizadas em cada condição do experimento, estão apresentadas na Tabela 4.6. A proposta inicial incluía apenas as condições de operação I a III, visando verificar o desempenho do reator para condições em que a disponibilidade de elétrons não fosse uma barreira para o estabelecimento do processo sulfetogênico, fixando-se a relação DQO/SO₄²⁻ igual a 2. Porém ao se completar as condições de operação programadas, optou-se pela adição de uma condição extra, com o intuito de verificar a interferência da redução da quantidade de elétrons disponíveis nessa nova configuração de reator estudada para o estabelecimento do processo sulfetogênico concomitantemente com a metanogênese. Assim, foi fixada a relação DQO/SO₄²⁻ igual a 1,33 com propostas de DQO e concentração de sulfato afluentes de, respectivamente, 1000 mg.L⁻¹ e 750mg.L⁻¹.

O meio era preparado em um recipiente plástico de 20L mantido sobre refrigeração (4°C) para manutenção das características e trocado a cada dois dias para evitar interferências de processos fermentativos na alimentação.

Tabela 4.6-Composição da água resíduária sintética (Baseado em Torres, 1992).

Condição	I	II	III	IV
Constituintes	Concentração (mg.L ⁻¹)			
Sacarose	35	70	140	70
Amido	114	228	556	228
Celulose	34	68	136	68
Extrato de carne	208	416	932	416
Óleo de Soja	51	102	204	102
Cloreto de Sódio (NaCl)	250	500	1000	500
Cloreto de Cálcio (CaCl₂.2H₂O)	4,5	9	18	9
Cloreto de Magnésio (MgCl₂.6H₂O)	7	14	28	14
Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃)	200	200	400	200
Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)	15	30	60	30

A vazão de alimentação proposta foi de 6,63 mL.min⁻¹, correspondente ao tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 horas, e a temperatura de operação do reator de 25°C.

As amostras para monitoramento do afluente e efluente do reator foram coletadas semanalmente. No final das condições I, II e IV foram realizados perfis de concentração das variáveis analisadas para complementação das informações sobre as rotas de degradação da matéria orgânica, na presença de sulfato. As amostras foram retiradas dos pontos de amostragem ao longo da altura do reator (Figura 4.1).

Entre os dias 148 e 194 de operação do reator não foram coletadas amostras para análise, mas o reator foi operado conforme a condição II, após tal período, a condição de operação foi alterada, reiniciando a coleta de amostras para as determinações analíticas.

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Desempenho do reator

A Tabela 5.1 apresenta o resumo do monitoramento realizado para as condições I a IV.

Durante a condição I foi verificado o aporte de oxigênio no reator, provocando interferências nas medições analíticas obtidas, dessa forma para minimizar tal interferência realizou-se a troca do cabeçote do reator no 57º dia de operação. Assim, os valores médios considerados foram os obtidos após a troca.

A partir das variáveis determinadas, foi calculada a eficiência e avaliada a estabilidade do reator, que serão apresentados no presente capítulo.

Tabela 5.1- Valores médios dos parâmetros monitorados durante as etapas I a IV.

Parâmetro	Condição I*		Condição II		Condição III		Condição IV	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
DQO Total (mg O₂.L⁻¹)	490 ± 42	153 ± 87	1090 ± 138	372 ± 52	1610 ± 416	724 ± 67	979± 123	799±189
DQO Filtrada (mg O₂.L⁻¹)	-	87 ± 27 ^{**}	-	179 ± 40	-	439 ± 50	-	463 ± 115
SO₄²⁻(mg.L⁻¹)	257 ± 60	61 ± 44	488 ± 27	120 ± 33	827 ± 81	316 ± 43	651±88	321±60
STD (mg.L⁻¹)	-	73 ± 9	-	132 ± 17	-	183 ± 19	-	142 ± 24
pH	7,9 – 7,3	8,3- 7,0	7,7 – 6,8	8,1 – 7,7	7,6 – 6,1	8,0 – 7,1	7,5 – 6,4	8,2 – 7,0
Tempo de operação(dia)	98		43		36		75	
TDH(h)	17,9 ± 6,1		15,6 ± 1,7		16,0 ± 4,0		18,0 ± 3,2	
Vazão(L.h⁻¹)	0,28 ± 0,06		0,31 ± 0,03		0,31 ± 0,06		0,28 ± 0,06	

* Considerando os dados após a troca do cabeçote.

** O sulfeto presente na amostra não foi excluído, contribuindo para a DQO.

5.1.1.Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi monitorada durante toda a operação do reator, em amostras brutas e filtradas para a avaliação do desempenho do processo biológico no reator e também para verificar o desempenho relativo à retenção de sólidos.

A Figura 5.1 apresenta os valores medidos para a DQO afluente bruta (DQO total afluente) e DQO efluente bruta (DQO total efluente) e filtrada (DQO dissolvida efluente) durante toda a operação.

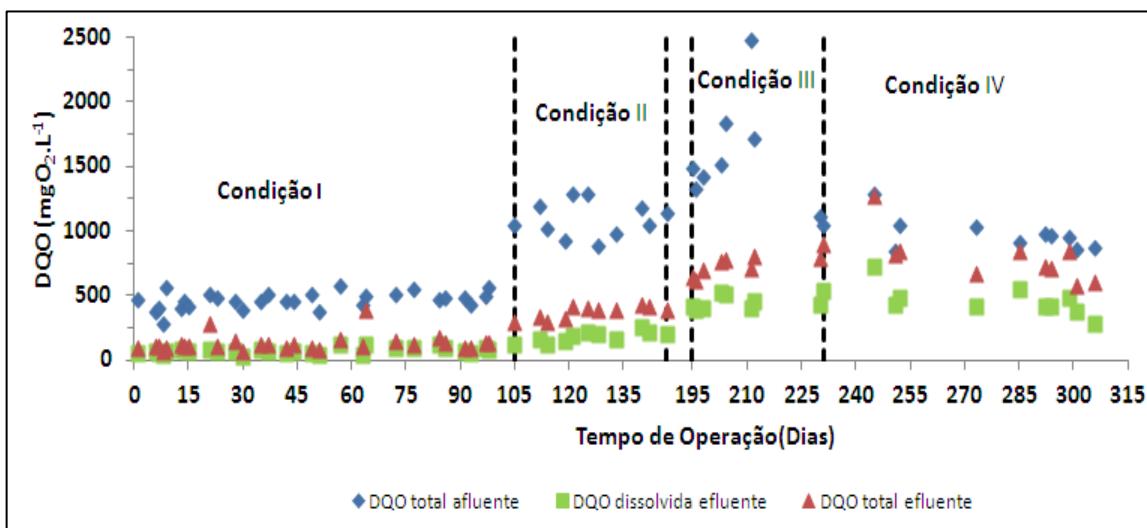


Figura 5.1- Monitoramento da matéria oxidável durante a operação- Condições I a IV.

A variação na DQO afluente em água residuária sintética esteve associada à dificuldade de homogeneização das fontes, especialmente do extrato de carne e também relativa à preservação do afluente ao longo do período operacional.

É possível observar por meio da Figura 5.1 que o processo de degradação da matéria orgânica foi estável durante todo o período de estudo, caracterizado por variações não significativas na DQO efluente ao longo de cada etapa experimental. Vale ressaltar que durante a condição I as medições analíticas realizadas para DQO efluente filtrada não excluía a concentração de sulfetos totais dissolvidos na amostra. Dessa forma, a concentração real de matéria orgânica, representada como DQO dissolvida e ilustrada na Figura 5.1 é menor do que a apresentada.

A Figura 5.1 ainda permite observar que durante a condição IV a DQO total efluente apresentou-se muito próxima à DQO total afluente em diversos pontos, tal fato pode ser

atribuído a constante presença de enxofre sobrenadante nas amostras efluentes, representando um fator de interferência nas leituras realizadas.

5.1.2. Eficiência de Remoção de Matéria Oxidável

A eficiência de remoção de DQO é dada por uma relação entre a matéria oxidável removida até a saída do reator e matéria oxidável afluente, dada pela Equação 5.1:

$$E_{DQO} = \frac{DQO^{Af} - DQO^{Ef}}{DQO^{Af}} \times 100 \quad (\text{Equação 5.1})$$

Em que:

DQO_{Af} :matéria oxidável afluente ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$);

DQO_{Ef} : matéria oxidável efluente($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$);

E_{DQO} : eficiência de remoção de matéria oxidável (%).

A partir da Equação 5.1 foi possível calcular as eficiências de remoção de matéria oxidável total e dissolvida, como ilustrado na Figura 5.2.

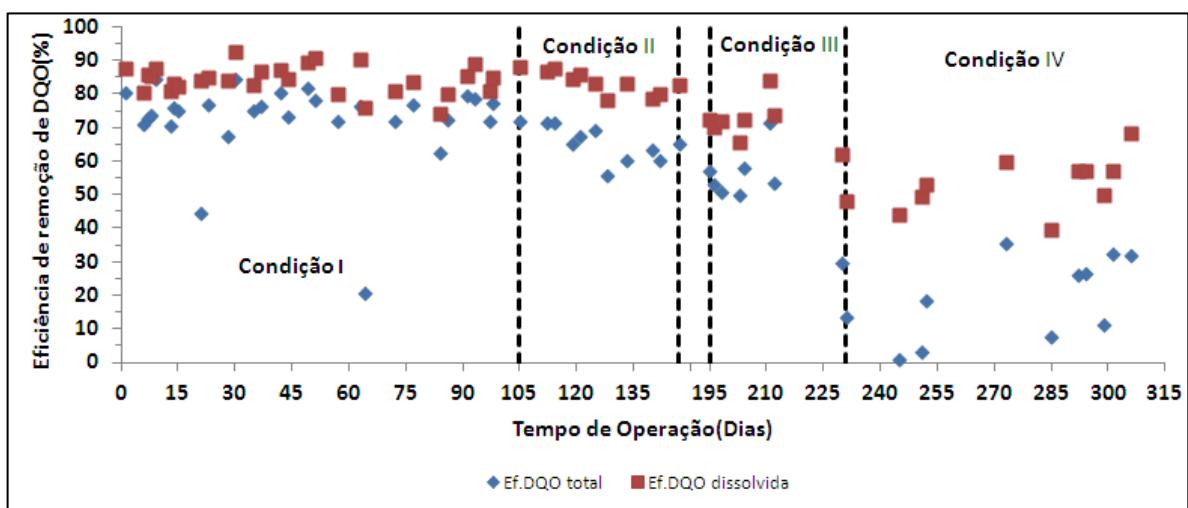


Figura 5.2- Eficiências de remoção de matéria oxidável total (Ef. DQO total) e dissolvida (Ef.DQO dissolvida)-Condições I a IV.

Durante a condição I, a remoção média de matéria oxidável total foi de $69 \pm 18\%$ e a remoção média de matéria oxidável considerando somente a fração dissolvida no efluente foi de $83 \pm 5\%$ (sem desconsiderar a concentração de sulfetos). A remoção de sulfeto para determinação da DQO somente foi realizada em algumas amostras ao final do período I,

indicando DQO filtrada remanescente entre 30 e 40 mg.L⁻¹. É possível observar pela Figura 5.2 que o reator apresentou desempenho estável em relação à remoção de DQO bruta a partir do 30º dia de operação, com poucas variações na remoção de matéria oxidável a partir dessa data, corroborada pela ausência de sólidos suspensos no efluente (dados não apresentados).

Para a condição de operação II, a remoção média de matéria oxidável total foi de $66 \pm 5\%$ e a remoção média de matéria oxidável considerando somente a fração dissolvida no efluente foi de $84 \pm 4\%$. A diferença entre a DQO efluente bruta e filtrada nessa condição foi creditada principalmente ao enxofre presente no efluente do reator.

Durante a condição III é possível observar pela Figura 5.2 que as eficiências de remoção total e dissolvida de DQO sofreram reduções e apresentaram variações superiores às observadas para as condições I e II, com valores médios de, respectivamente, $53 \pm 12\%$ e $71 \pm 6\%$. Tais variações podem ser atribuídas à dificuldade de homogeneização dos componentes da água residuária complexa, presentes em concentrações superiores em relação às demais condições trabalhadas.

A remoção média de matéria oxidável total na condição IV foi de $19 \pm 12\%$ e a remoção média de matéria oxidável considerando somente a fração dissolvida no efluente foi de $53 \pm 8\%$.

É possível observar pela Figura 5.2 que durante a condição IV a eficiência de remoção de DQO bruta apresentou-se significativamente variável, tal variação pode ser atrelada a presença de enxofre sobrenadante em algumas amostras efluentes, como citado no item 5.1.1. A eficiência de remoção de matéria oxidável durante a operação na condição IV apresentou-se reduzida ao se comparar com as condições anteriormente monitoradas, indicando o efeito negativo da redução da relação DQO/SO₄²⁻, e, consequentemente, da disponibilidade de elétrons para o processo metanogênico.

A Figura 5.2 ainda permite observar que o reator apresentou desempenho estável em relação à DQO bruta e filtrada nos períodos de transição entre condições operacionais. Isso se deve, principalmente, ao desenvolvimento de biomassa adaptada à sulfetogênese e à metanogênese, obtida pelo adequado processo de partida realizado na condição I.

5.1.3. Ácidos Voláteis

As concentrações de ácidos voláteis no efluente, obtidas pelo método cromatográfico HPLC estão ilustradas na Figura 5.3.

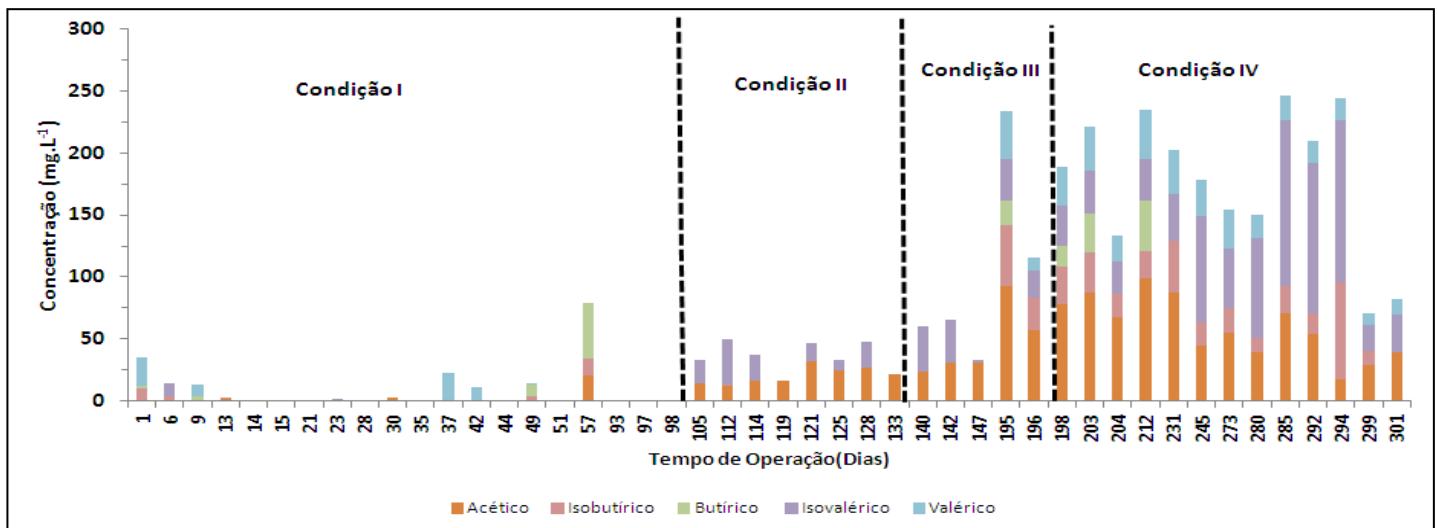


Figura 5.3-Concentração de ácidos voláteis no efluente durante a operação - Condições I a IV.

A Figura 5.3 permite observar que na condição I praticamente não houve acúmulo de ácidos voláteis, indicando que a biomassa suportou as cargas de matéria orgânica e sulfato aplicadas. Na condição II, com incremento das cargas aplicadas, detectou-se pequeno acúmulo de ácido acético, indicando influência negativa das condições aplicadas às metanogênicas acetoclásticas. Na condição III, houve aumento na concentração de ácido acético, indicando desequilíbrio dos processos de produção e consumo de ácidos, associados às alterações na dinâmica populacional do sistema.

A concentração de ácidos na condição IV foi significativamente superior à condição II, em que a mesma DQO teórica era aplicada, chegando inclusive a ultrapassar a concentração de ácidos efluentes da condição III, em que a DQO teórica era superior. Tal fenômeno demonstrou a perturbação sofrida pelo sistema pela redução de elétrons disponíveis, prejudicando os processos de remoção de matéria orgânica.

A presença relevante de ácido acético no efluente na condição IV, como verificado também para as condições operacionais anteriores, indicou a possível inibição das arqueias metanogênicas acetoclásticas.

É possível observar que a concentração de ácidos orgânicos voláteis, que representam parcela significativa da matéria orgânica no efluente de reatores anaeróbios, foi nula na maior parte do período da condição I em amostras do efluente, corroborando com a hipótese de que a remoção DQO dissolvida, excluindo a interferência de sulfetos, foi superior aos 83% obtidos nas determinações analíticas. Conforme citado anteriormente, a DQO residual, excluída a contribuição do sulfeto, em algumas amostras foi de 30 a 40 mg.L⁻¹. Essa fração deveu-se a componentes não biodegradáveis presentes no esgoto sintético.

5.1.4. Concentrações de Sulfato

A Figura 5.4 apresenta a síntese do monitoramento do sulfato durante a operação do reator.

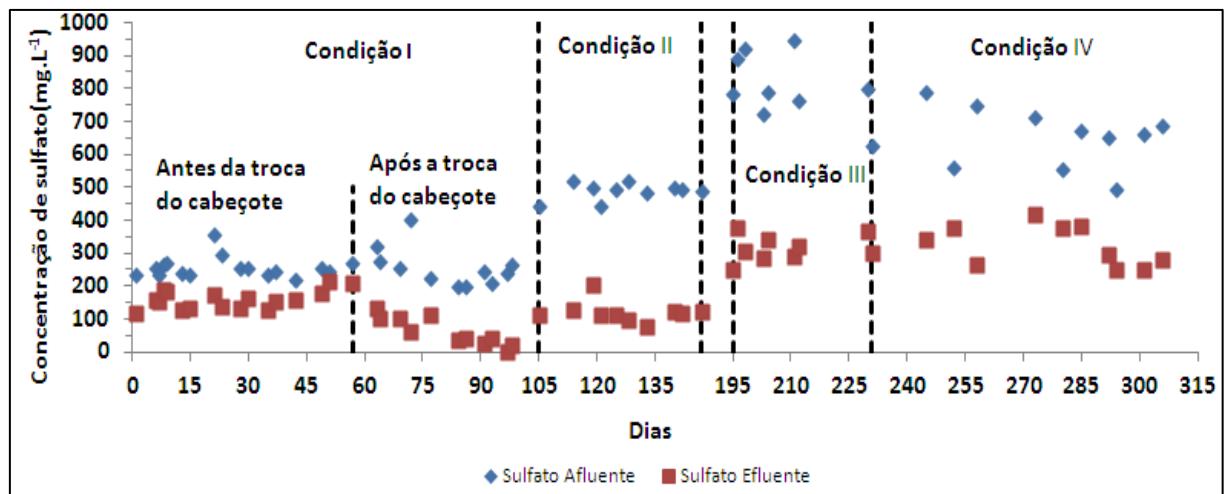


Figura 5.4- Concentrações de sulfato afluente e efluente ao longo da operação - Condições I a IV.

Os valores ilustrados na Figura 5.4 apresentaram variações ao longo da operação. Observou-se, ao longo do período operacional, que a concentração de compostos sulfurosos no efluente do reator (somatória de sulfato e sulfeto na fração líquida e gasosa) eram superiores ao sulfato afluente. Foram formuladas hipóteses: O enxofre formado e depositado na cabeça do reator no início da operação era re-oxidado a sulfato e que no substrato complexo havia compostos sulfurosos, não computados no afluente. A primeira hipótese mostrou-se verdadeira, uma vez que se observou que o sistema utilizado permitia a entrada de ar, e consequentemente, de oxigênio, provocando assim a reoxidação do enxofre depositado no suporte. A segunda hipótese também foi considerada verdadeira, uma vez que a proteína

do extrato de carne libera compostos sulfurosos no processo de degradação. Dados sobre a composição do extrato de carne com respeito ao conteúdo de enxofre serão investigados em trabalhos futuros.

A partir do dia 57 de operação realizou-se a troca do cabeçote do reator a fim de minimizar a entrada de oxigênio pela saída do efluente. Pode-se verificar na Figura 5.4 uma redução na concentração de sulfato efluente a partir dessa alteração. Até o 64º dia o reator apresentou estabilidade em relação à concentração de sulfato efluente com uma média de $154 \pm 30 \text{ mg.L}^{-1}$, a partir desta data a concentração de sulfato efluente apresentou uma redução, mas se mostrou mais variável com média de $48 \pm 39 \text{ mg.L}^{-1}$.

A Figura 5.4 ainda demonstra que a estabilidade quanto à concentração de sulfato efluente na condição II foi atingida após o 121º dia de operação, até essa data a concentração média foi de $148 \pm 50 \text{ mg.L}^{-1}$, apresentando significativas variações. Após o 121º dia de operação, a concentração média de sulfato efluente foi de $108 \pm 17 \text{ mg.L}^{-1}$, indicando pequenas variações, com coeficiente de variação próximo a 15%, demonstrando estabilidade do reator.

Ao longo de toda a condição III, como pode ser observado na Figura 5.4, o reator apresentou-se estável quanto à concentração de sulfato efluente, com variações inferiores às condições anteriores. A média da concentração de sulfato efluente obtida para o monitoramento da condição III foi de $316 \pm 43 \text{ mg.L}^{-1}$.

A Figura 5.4 permite observar que o reator apresentou-se estável quanto a concentração de sulfato efluente ao longo da operação IV, com média de $321 \pm 60 \text{ mg.L}^{-1}$, com coeficiente de variação de cerca de 20%, valor superior ao obtido para a condição III (menor que 15%), fato que pode ser atribuído a maior variação da concentração de sulfato afluente, ocasionada pela dificuldade de homogeneização do substrato no afluente.

Assim como na primeira condição de operação, durante as condições II, III e IV observou-se que a concentração de compostos sulfurosos no efluente do reator eram superiores ao sulfato afluente. Como já citado, essa diferença foi, principalmente, atribuída ao sulfato proveniente do substrato complexo.

5.1.5.Eficiência de Remoção de Sulfato

A eficiência de remoção de sulfato é dada por uma relação entre o sulfato removido até a saída do reator e sulfato afluente, dada pela Equação 5.2:

$$E_{SO_4^{2-}} = \frac{SO_4^{2-(Af)} - SO_4^{2-(Ef)}}{SO_4^{2-(Af)}} \times 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

Em que:

$SO_4^{2-(Af)}$: concentração de sulfato afluente (mg.L^{-1});

$SO_4^{2-(Ef)}$: concentração de sulfato efluente (mg.L^{-1});

$E_{SO_4^{2-}}$: eficiência de remoção de sulfato (%).

Os resultados obtidos para eficiência de remoção de sulfato estão ilustrados na Figura 5.5:

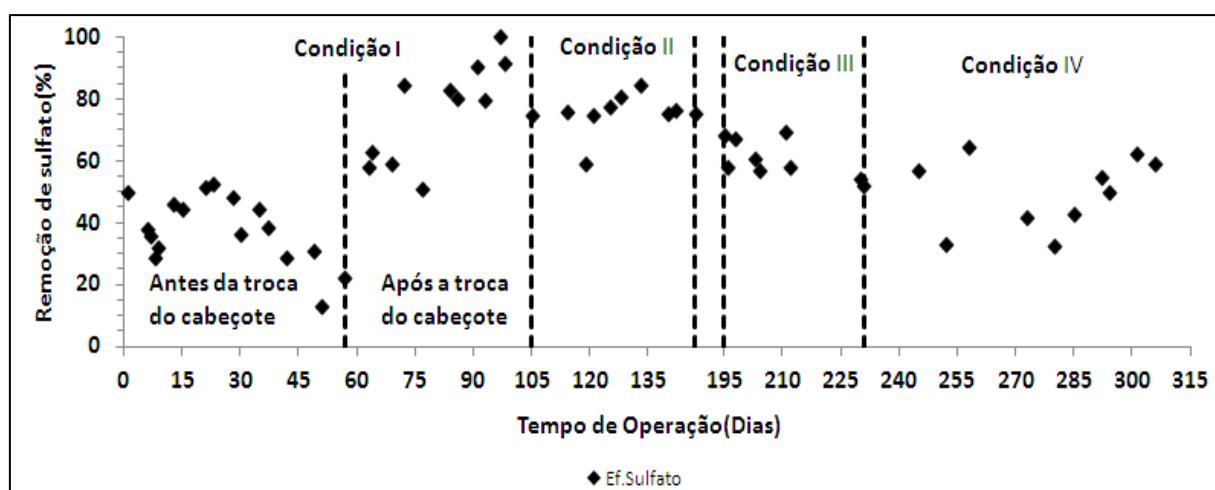


Figura 5.5- Eficiência de remoção de sulfato durante a operação- Condições I a IV.

Foi possível verificar que a eficiência de remoção de sulfato apresentou variações ao longo da operação na condição I, assim como a concentração de sulfato efluente. A média de remoção de sulfato durante a condição I foi de $53 \pm 23\%$, mas ao se levar em consideração apenas o período após a troca do cabeçote do reator, a eficiência média de remoção de sulfato elevou-se para $76 \pm 16\%$, e valores de remoção acima de 90% foram atingidos, indicando a capacidade de implantação e manutenção do processo sulfetogênico.

Em relação à condição II, a eficiência média de remoção de sulfato até o 121º dia foi de $70 \pm 10\%$ com a verificação de variações significativas, de forma semelhante à verificada para a concentração de sulfato efluente. A partir do 121º dia, com a estabilização do reator, a média observada de remoção de sulfato foi de $78 \pm 4\%$. Os resultados indicam que houve um período necessário para adaptação às novas condições de cargas impostas.

A Figura 5.5 ainda permite observar que a condição III de operação, de forma similar ao comportamento apresentado para a concentração de sulfato efluente, apresentou menores variações (coeficiente de variação menor que 10%) ao se comparar com as condições I e II,

com média de $62 \pm 6\%$. Tal estabilidade pode ser atribuída ao fato da biomassa presente no reator estar adaptada ao substrato, devido a operação do reator nas condições I e II. A redução na eficiência de remoção de sulfato pode estar associada ao aumento na carga afluente que acarretou aumentou na concentração de sulfeto. A concentração média de sulfeto superior às condições anteriores, possivelmente, acarretou toxicidade aos organismos participantes do processo de remoção de sulfato, representando a queda na eficiência de remoção.

Ao longo da condição IV a remoção de sulfato apresentou-se significativamente variável, com eficiência média de remoção de $50 \pm 11\%$, e eficiência máxima de 65%.

Ao se comparar o desempenho do reator quanto à remoção de sulfato é possível observar que o reator na condição IV apresentou a menor eficiência, creditada a redução na disponibilidade de elétrons pela redução da relação DQO/SO₄²⁻.

5.1.6. Concentrações de Sulfetos Totais Dissolvidos (STD)

A Figura 5.6 apresenta o monitoramento de STD realizado ao longo da operação.

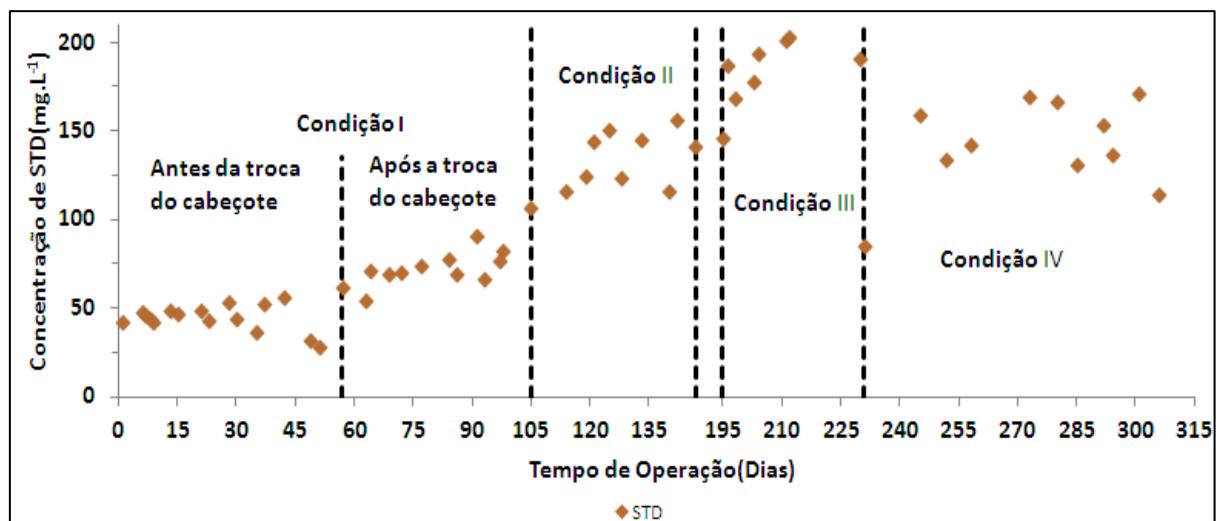


Figura 5.6- Concentrações de STD durante a operação – Condições I a IV.

A Figura 5.6 permite observar que a concentração de STD anteriormente à troca da cabeça do reator, apresentou variações significativas, com concentrações crescentes após o 57º dia de operação, indicando a redução da oxidação discutida no item anterior, além de corroborar o aumento na eficiência de conversão de sulfato a sulfeto. Na condição I, até a troca do cabeçote, a concentração média de STD foi de $45 \pm 8 \text{ mg.L}^{-1}$, após o 57º dia, a média se elevou para $73 \pm 9 \text{ mg.L}^{-1}$.

Durante a condição II pode-se observar que a concentração média de sulfetos totais dissolvidos foi de 132 mg.L^{-1} , apresentando tendência de crescimento até o 125º dia de operação. A partir desta data, embora ocorram variações, a concentração de sulfetos totais dissolvidos não demonstrou a mesma tendência de crescimento.

Na condição III, como pode ser observado por meio da Figura 5.6, verificou-se maior estabilidade em relação à concentração de sulfetos totais dissolvidos, com tendência de crescimento até o dia 204 de operação, a partir do qual o valor tornou-se praticamente constante, anteriormente a essa data a concentração média de sulfetos totais dissolvidos foi de $170 \pm 18 \text{ mg.L}^{-1}$ e a partir desta data a média obtida foi de $197 \pm 6 \text{ mg.L}^{-1}$, indicando estabilidade do processo sulfetogênico.

A Figura 5.6 ainda permite observar que a concentração de STD ao longo da operação na condição IV, de forma similar à eficiência de remoção de sulfato, apresentou variações significativas, com concentração média de STD de $142 \pm 24 \text{ mg.L}^{-1}$.

Ao se analisar as condições I a III, de forma geral, a concentração de sulfeto biogênico (Figura 5.6) aumentou com o aumento da concentração de sulfato no afluente (Figura 5.4), indicando potencial sulfetogênico do sistema. Porém ao se analisar a condição IV, verifica-se a redução na concentração de sulfeto biogênico ao se comparar com a condição III, que apresentou concentração de sulfato afluente semelhante, indicando o efeito negativo da alteração da relação DQO/SO₄²⁻ para o processo sulfetogênico.

A medição dos sulfetos totais dissolvidos (STD) inclui todas as formas de sulfetos dissolvidos presentes e podem ser HS⁻, H₂S e S²⁻ dissolvidos. O cálculo da concentração das formas dissociadas e não dissociada na amostra foi realizado de acordo com o equilíbrio químico destes íons em uma relação de dependência com o pH, conforme apresentado na Figura 3.2. Apesar do enxofre na forma de S²⁻ poder representar um sulfeto dissolvido, na faixa de digestão anaeróbia ele não está presente.

Assim, o cálculo da concentração de H₂S foi realizada de acordo com a relação de equilíbrio químico, apresentada na Equação 5.3:

$$C_{H_2S} = \frac{STD}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad (\text{Equação 5.3})$$

Na qual:

C_{H2S}: concentração de sulfeto de hidrogênio dissolvido (mgH₂S.L⁻¹);

STD: concentração de sulfeto total dissolvido (mg.L⁻¹);

pKa: constante de equilíbrio do par $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ (7,02).

Como já foi citado anteriormente, na faixa de pH da digestão anaeróbio, o sulfeto na forma de S^{2-} não está presente, portanto, pode-se considerar que toda forma de sulfeto que não seja H_2S está na forma de HS^- , resultando na Equação 5.4:

$$C_{\text{HS}} = \text{STD} - C_{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{Equação 5.4})$$

Em que:

C_{HS} : concentração de sulfeto na forma HS^- ($\text{mgHS}^-\cdot\text{L}^{-1}$);

STD : concentração de sulfeto total dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

$C_{\text{H}_2\text{S}}$: concentração de sulfeto de hidrogênio dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Dessa forma, a especiação dos sulfetos totais dissolvidos é apresentada na Figura 5.7.

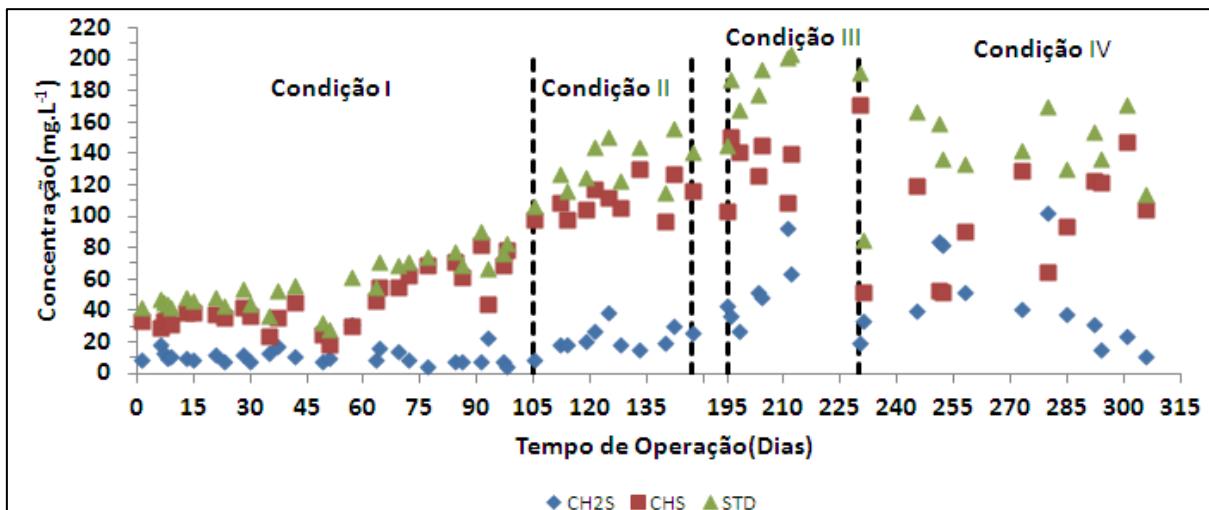


Figura 5.7- Especiação dos sulfetos totais dissolvidos – Condições I a IV.

Pode-se observar que a concentração de sulfetos totais dissolvidos apresentou comportamento semelhante à remoção de sulfato (Figura 5.5), indicando a ocorrência da remoção de sulfato por via sulfetogênica, mas como mencionado no item 5.1.4, a concentração de compostos sulfurosos no efluente do reator eram superiores ao sulfato afluente, como pode ser observado na Tabela 5.2, a seguir. Apesar da concentração de sulfetos totais dissolvidos seguir a mesma tendência da remoção de sulfato, existe uma contribuição que pode ser atribuída aos componentes da água residuária sintética complexa, na qual fontes de enxofre não quantificáveis, por exemplo, que compõem a proteína, são adicionadas.

Tabela 5.2 – Balanço de massa para os compostos sulfurosos no reator(valores médios das Condições I a IV).

Parâmetro	Condição I	Condição II	Condição III	Condição IV
Sulfato afluente (mg.L⁻¹)	257	488	827	651
Sulfato efluente (mg.L⁻¹)	61	120	316	321
Diferença entre afluente e efluente (mg.L⁻¹)	196	368	511	330
Produção teórica de sulfeto (mg.L⁻¹)	65	123	170	110
Sulfeto gerado (mg.L⁻¹)	73	132	183	142

5.1.7. Cargas Volumétricas

As cargas volumétricas aplicadas estão relacionadas com o aporte diário de alguma substância afluente no reator, enquanto as cargas volumétricas removidas representam a remoção diária da espécie química afluente no reator. Diante desses conceitos a Equação 5.5 define a carga volumétrica aplicada de sulfato e a Equação 5.6 a carga volumétrica removida de sulfato.

$$CA_{SO_4^{2-}} = \frac{SO_4^{2-(Af)}}{TDH_r} \quad (\text{Equação 5.5})$$

Em que:

CA_{SO4}: carga volumétrica aplicada de sulfato (g.L⁻¹. dia⁻¹);

SO₄^{2-(Af)}: concentração de sulfato afluente (g.L⁻¹);

TDH_r: tempo de detenção hidráulica real (dia).

$$CR_{SO_4^{2-}} = \frac{SO_4^{2-(Af)} - SO_4^{2-(Ef)}}{TDH_r} \quad (\text{Equação 5.6})$$

Sendo:

CR_{SO4}: carga volumétrica removida de sulfato (g.L⁻¹. dia⁻¹);

SO₄^{2-(Af)}: concentração de sulfato afluente (g.L⁻¹);

SO₄^{2-(Ef)}: concentração de sulfato efluente (g.L⁻¹);

TDH_r : tempo de detenção hidráulica real (dia).

A partir das relações apresentadas, calcularam-se as cargas volumétricas aplicada e removida de sulfato, apresentadas na Figura 5.8.

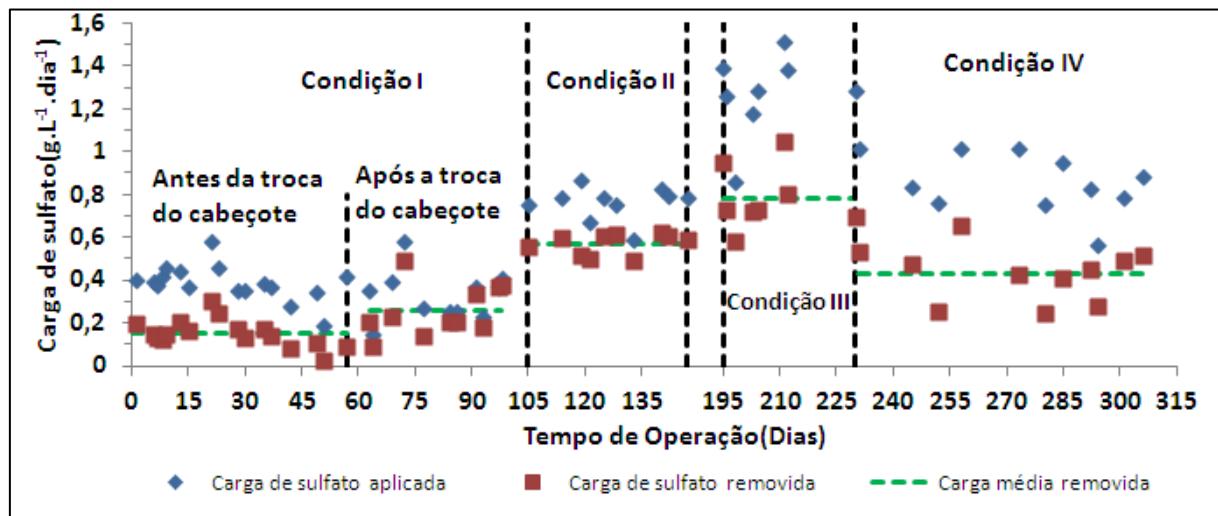


Figura 5.8- Cargas volumétricas de sulfato ao longo da operação – Condições I a IV.

A Tabela 5.3 apresenta o resumo dos resultados obtidos para as condições I a IV.

Tabela 5.3 - Cargas volumétricas de sulfato para as condições de operação - Condições I a IV.

Parâmetro	Condição I		Condição II	Condição III	Condição IV
	Condição Ia ¹	Condição Ib ²			
Carga aplicada ($g.L^{-1}.dia^{-1}$)	$0,39 \pm 0,08$	$0,33 \pm 0,12$	$0,76 \pm 0,08$	$1,27 \pm 0,19$	$0,86 \pm 0,14$
Carga removida ($g.L^{-1}.dia^{-1}$)	$0,15 \pm 0,06$	$0,26 \pm 0,12$	$0,57 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,15$	$0,43 \pm 0,12$

¹ Período anterior à troca do cabeçote;

² Período posterior à troca do cabeçote;

Até a condição II, a carga de sulfato removida foi proporcional à aplicada. Entretanto, na condição III, observou-se que a carga de sulfato removido foi limitada, indicando que o potencial de sulfetogênese esteve associado a outros fatores, que não somente a disponibilidade de elétrons. A concentração média de sulfeto na condição III foi de 183 mg.L^{-1} , superior à da condição II, podendo ter acarretado toxicidade aos organismos participantes dos processos de remoção de sulfato (Figura 5.5) e matéria orgânica (Figura 5.2).

Apesar da menor eficiência de remoção de sulfato na condição III (Figura 5.5), a carga removida (Figura 5.8), indicou que o sistema apresentou potencial para redução de sulfato e

que a estabilidade da remoção pode estar associada ao desenvolvimento da população habilitada para a sulfetogênese.

Vale observar que a carga volumétrica removida de sulfato na condição IV foi inferior a apresentada para a condição II(Tabela 5.3), em que a concentração de sulfato afluente era de 500 mg.L⁻¹(inferior à condição IV), evidenciando que além da redução relativa da remoção de sulfato, houve a redução em termos absolutos, corroborando o efeito negativo da redução da relação DQO/SO₄²⁻ para o processo sulfetogênico.

Durante a condição I, após a troca do cabeçote, a carga de sulfato removida foi incrementada, associada ao aumento da eficiência de remoção de sulfato citada no item 5.1.5.

5.2. Perfil de DQO, concentrações de Sulfato, Sulfeto e Ácidos Voláteis

A apresentação dos resultados dos perfis será desmembrada em função da relação DQO/SO₄²⁻. No item 5.2.1 estão apresentados os resultados das condições I e II nas quais a relação DQO/SO₄²⁻ foi de 2,0 e no item 5.2.2. a condição IV, com relação de 1,33.

5.2.1. Condições I e II

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os valores medidos de DQO relacionados aos pontos de amostragem do reator ao final das condições I e II, respectivamente.

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram que a remoção de matéria orgânica (DQO filtrada) ocorreu principalmente até o ponto 4.

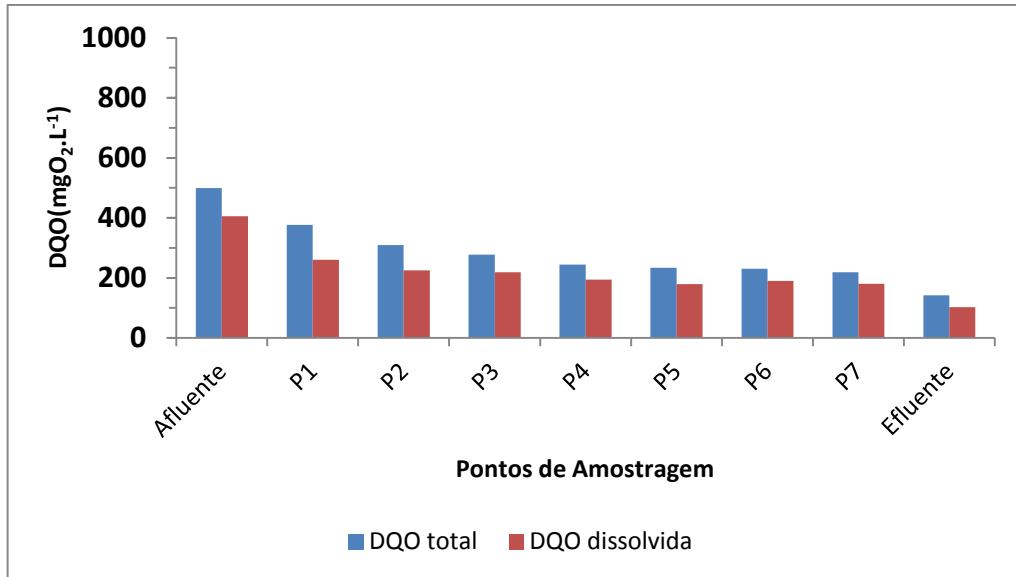


Figura 5.9- Valores de DQO total e DQO dissolvidos medidos para a condição I.

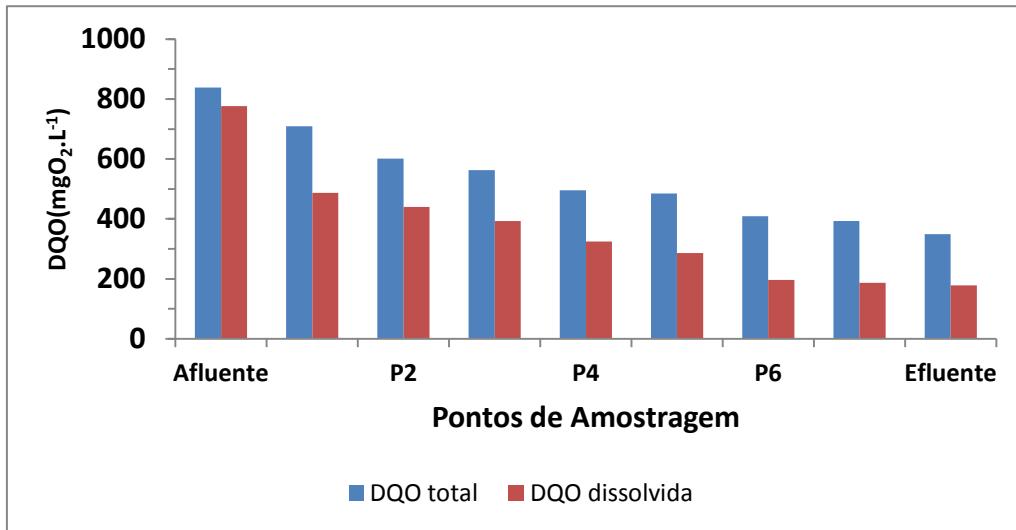


Figura 5.10 - Valores de DQO total e DQO dissolvidos medidos para a condição II.

As Figuras 5.11 e 5.12 demonstram diminuição na concentração de sulfato ao longo do reator associada à produção de STD, indicando a ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS) que utilizam o sulfato como acceptor final de elétrons, reduzindo-o a sulfeto. A concentração de STD se elevou ao longo do reator, associada à conversão do sulfato.

As Figuras 5.11 e 5.12 permitem observar que a redução na concentração de sulfeto no ponto de amostragem Efluente esteve relacionada ao aumento da concentração de sulfato, indicando assim, a reoxidação do sulfeto provocada pelo aporte de oxigênio na saída do reator.

Para a condição II, é possível observar pela Figura 5.12 que a redução da concentração de sulfetos totais dissolvidos no Ponto 7 não associada ao aumento da concentração de sulfato, indica possíveis perdas durante a coleta da amostra no ponto.

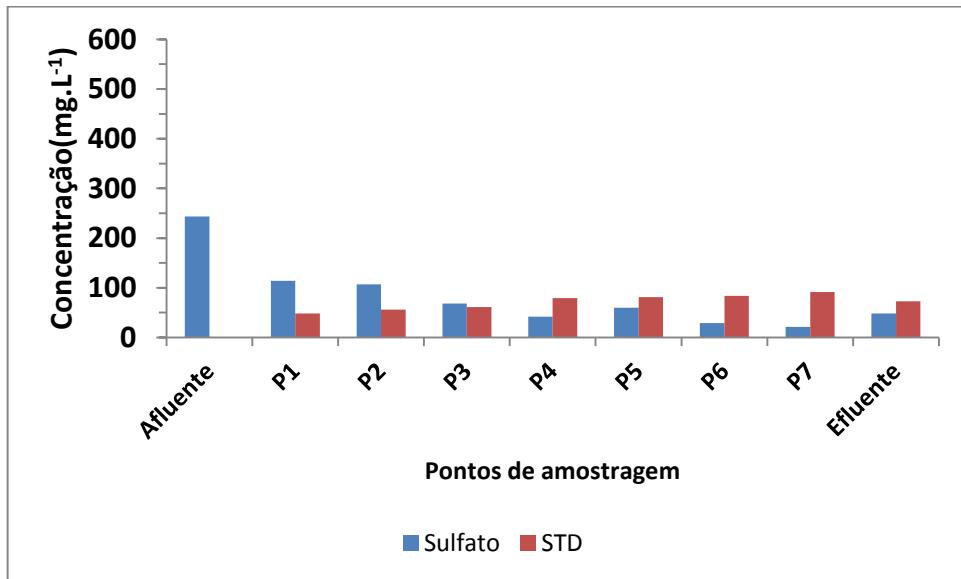


Figura 5.11-Concentrações de sulfato e sulfeto (STD) ao longo do reator na condição I.

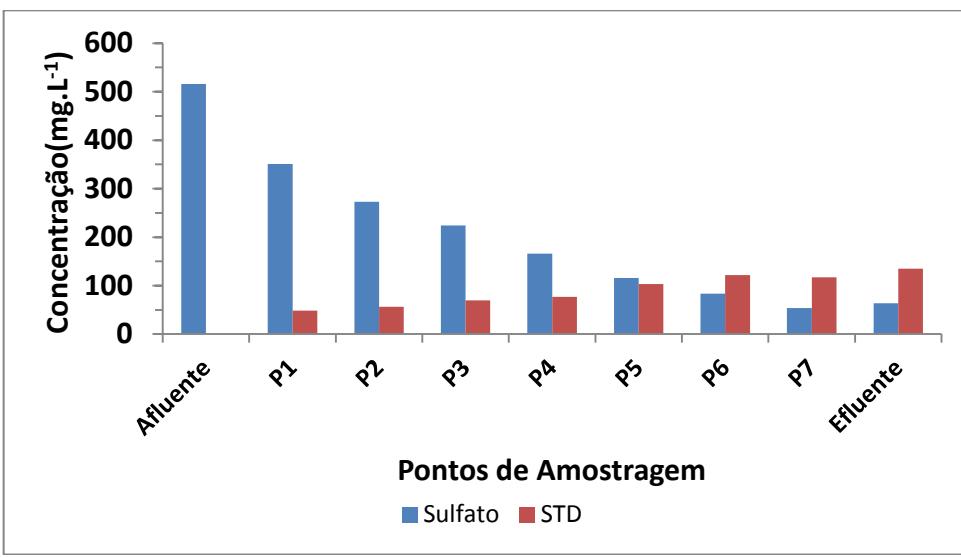


Figura 5.12 - Concentrações de sulfato e sulfeto (STD) ao longo do reator na condição II.

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam os valores das concentrações de ácidos voláteis determinadas em HPLC para cada ponto de amostragem nas condições I e II, respectivamente.

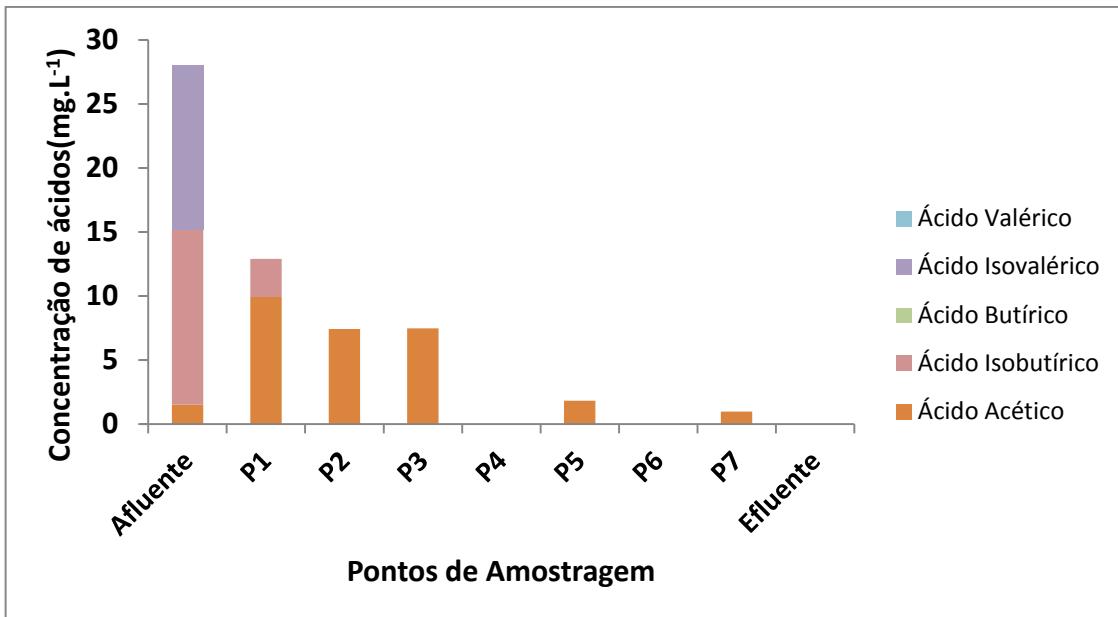


Figura 5.13- Concentração de ácidos voláteis ao longo do reator na condição I.

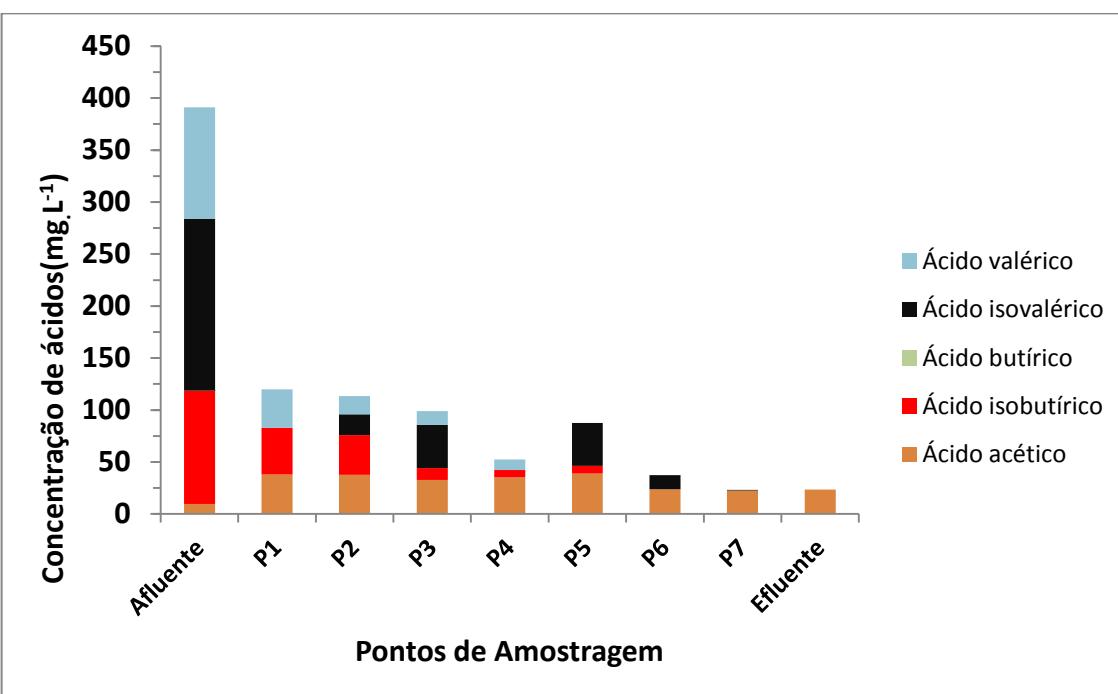


Figura 5.14 - Concentração de ácidos voláteis ao longo do reator na condição II.

As Figuras 5.13 e 5.14 permitem observar que para as condições I e II ocorreu uma elevada acidificação na entrada do reator, demonstrando a dificuldade de manutenção das características originais do esgoto sintético, ainda que tenham sido adotados procedimentos operacionais de troca do afluente a cada 2 dias e a sua manutenção em temperatura de 4°C.

Durante a condição I o ácido acético foi formado, principalmente até o ponto 3, possivelmente, produzido no processo sulfetogênico e consumido pelas arqueias

metanogênicas nos pontos subsequentes. Ao se analisar a condição II, verificou-se a formação de ácido acético desde o Ponto 1 ao 5, sendo consumido entre os Pontos 5 e 6, porém a partir do Ponto 6 a concentração de ácido acético tornou-se praticamente constante, indicando uma possível inibição das arqueias metanogênicas acetoclásticas pela elevada concentração de sulfeto (acima de 115 mg.L^{-1} a partir do ponto 6). Outra hipótese é que na ocasião da realização do perfil de concentrações houve a formação de caminhos preferenciais, carreando uma parcela do acetato produzido para as portas de amostragem subsequentes.

5.2.2. Condição IV

A fim de verificar o comportamento do reator para a nova relação DQO/SO_4^{2-} , realizou-se o perfil espacial de concentração dos compostos de enxofre e matéria orgânica, após a constatação da estabilidade do reator com respeito à DQO e concentração sulfato efluente. As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam os valores medidos de DQO, sulfato e STD relacionados aos pontos de amostragem do reator. A vazão aferida foi de $3,7 \text{ mL.min}^{-1}$ ($0,222 \text{ L.h}^{-1}$), resultando em um TDH de 21,5 horas.

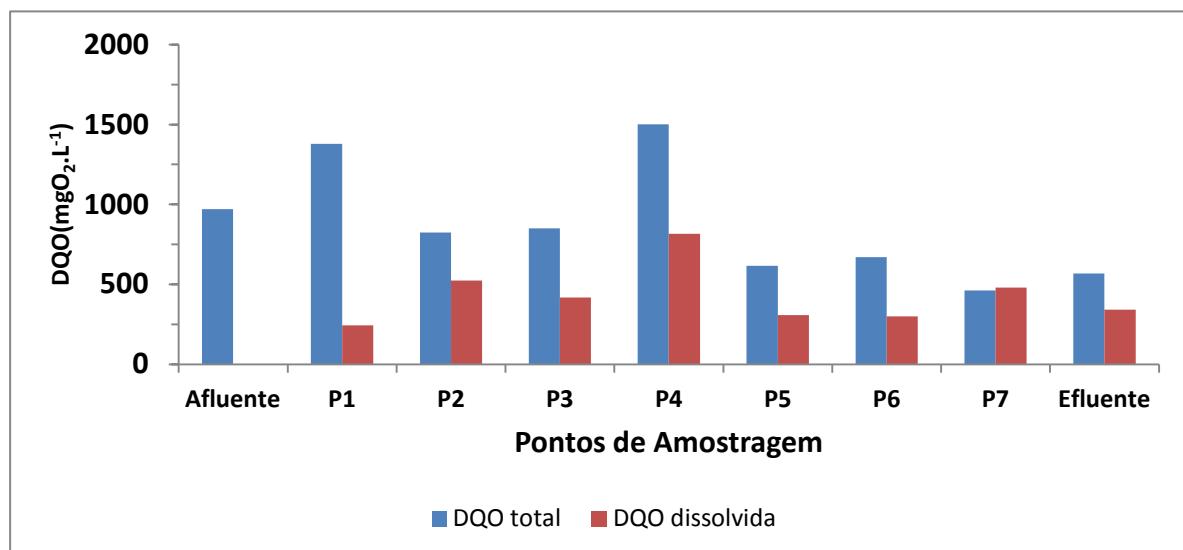


Figura 5.15 - Valores de DQO total e DQO dissolvidos medidos para cada ponto de amostragem – Condição IV.

A Figura 5.15 indica que embora a DQO possua a tendência de redução ao longo do reator, apresenta valores incompatíveis com a DQO total afluente, com valores ao longo do reator superiores à de entrada. Para tal incompatibilidade foi elaborada a hipótese de

ocorrência do carreamento de sólidos no efluente do reator que podem provocar interferências nos valores aferidos durante a realização do perfil.

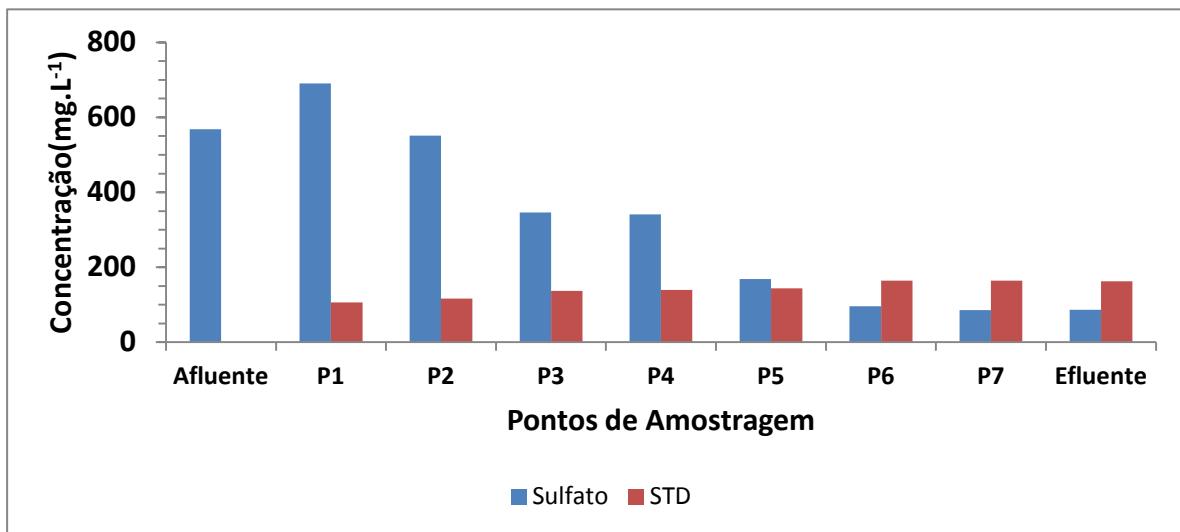


Figura 5.16 - Concentrações de sulfato e sulfeto (STD) ao longo do reator – Condição IV.

A redução da concentração de sulfato associada à produção de STD pode ser observada até o ponto de amostragem 6, a partir do qual a concentração de sulfato e STD apresentaram-se praticamente constantes nas amostras, indicando que o processo sulfetogênico não ocorreu significativamente nesta zona do reator.

A Figura 5.17 apresenta os valores das concentrações de ácidos voláteis determinadas em HPLC para cada ponto de amostragem.

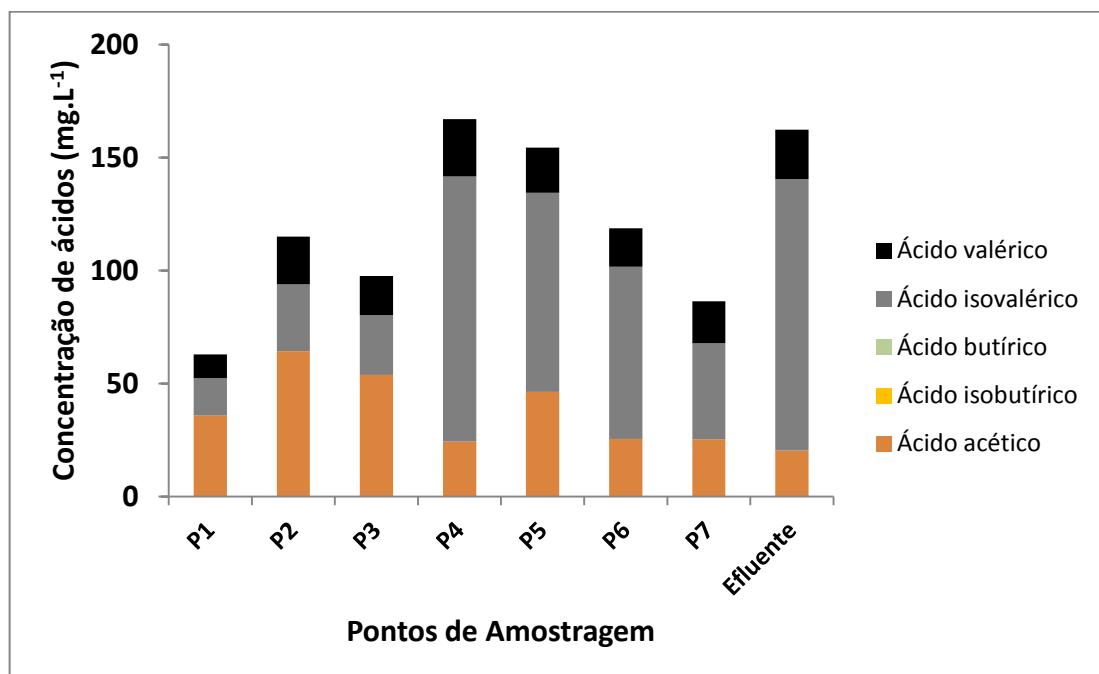


Figura 5.17 - Concentração de ácidos voláteis nos pontos de amostragem – Condição IV.

Foi possível verificar a formação de ácido acético do Ponto 1 ao 5, assim como a redução do sulfato. O consumo de ácido acético ocorreu predominantemente entre o Ponto 5 e 6, possivelmente, devido a atuação das arqueias metanogênicas acetoclásticas. O residual de acetato pode estar associado à toxicidade gerada pela elevada concentração de sulfetos totais dissolvidos a partir do ponto 6 (superiores a 160 mg.L^{-1}) às arqueias metanogênicas.

6. CONCLUSÕES

- A remoção de matéria orgânica e redução do sulfato foi observada desde o início da operação do reator, associada ao potencial do inóculo e das condições ambientais adequadas ao desenvolvimento dos processos sulfetogênico e metanogênico.
- O aumento da produção de sulfetos totais dissolvidos observado na condição II em comparação com a condição I, aliado a manutenção da eficiência de remoção de sulfato mostraram que as alterações nas concentrações de alimentação não criaram perturbações significativas no processo sulfetogênico, evidenciando a robustez do reator para concentração de sulfato afluente de até 500 mg.L^{-1} .
- Na condição III, apesar de ser verificado um aumento na concentração de sulfetos totais dissolvidos com o aumento da carga de sulfato aplicada, houve alguma limitação para o processo sulfetogênico, observada pela queda na eficiência de remoção de sulfato.
- Até a aplicação da DQO de 1000 mg.L^{-1} e sulfato de 500 mg.L^{-1} , a carga de sulfato removida foi proporcional à aplicada. Entretanto, para concentrações de 1500 mg.L^{-1} de DQO e 750 mg.L^{-1} de sulfato, observou-se que a carga de sulfato removido foi limitada, indicando que o potencial de sulfetogênese esteve associado a outros fatores, que não somente a disponibilidade de elétrons. A concentração média de sulfeto nessa condição foi de 183 mg.L^{-1} , superior às anteriores, podendo ter acarretado toxicidade aos organismos participantes dos processos de remoção de sulfato e matéria orgânica.
- A redução significativa nas eficiências de remoção de sulfato e de DQO na condição quando DQO de 1000 mg.L^{-1} e sulfato de 750 mg.L^{-1} foram aplicadas, pode ser atribuída à redução da relação DQO/SO_4^{2-} , corroborando o potencial negativo da redução da disponibilidade de elétrons para os processos sulfetogênicos e metanogênicos combinados.
- A utilização de substrato complexo como doador de elétrons dificultou o processo de sulfetogênese, resultando em menores eficiências de remoção de DQO e de sulfato para o mesmo tempo de detenção hidráulica ao se comparar com estudos com relações DQO/SO_4^{2-} similares às apresentadas no presente estudo.
- O reator anaeróbio contínuo de leito ordenado utilizado apresentou potencial para a remoção simultânea de sulfato e matéria orgânica, representando uma ferramenta importante a ser avaliada no tratamento de águas residuárias orgânicas ricas em sulfato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. (2005) **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 19th ed. American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environmental Federation, Washington, DC, USA.

BOCK, A.; PRIEGER-KRAFT, A.; SCHONHEIT, P. (1994) **Pyruvate – a novel substrate for growth and methane formation in Methanosarcinabarkeri**, Archives of Microbiology, n.161, p.33-46.

BRASIL(2005). Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357 - **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências** Conselho Nacional de Meio Ambiente: Brasília, DF.

COLLERAN E, FINNEGAN S and LENS P (1995) **Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams**. Antonie Van Leeuwenhoek Int.J. Gen. Mol. Microbiol.**67** (1) 29-46.

DAMIANOVIC, M.H.R.Z. **Anaerobic degradation of synthetic wastewaters at different levels of sulfate and COD/sulfate ratios in horizontal-flow anaerobic reactors (HAIB)**. Environmental Engineering Science. 24 (3): 383-393.

DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; FORESTI, E. (2008). **Sulfate and Organic Matter Removal from Paper Recycling Plant Wastewater in a Horizontal-flow Anaerobic Immobilized Biomass (HAIB) Reactor**. Proceedings of IWA – World Water Congress and Exhibition - Viena, Austria.

DAMIANOVIC, M.H.R.Z. and FORESTI, E. (2009). **Dynamics of sulfidogenesis associated to methanogenesis in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor**. Process Biochemistry, vol. 44, no. 9, p. 1050-1054.

EPA (1993).U. S. Environmental Protection Agency. **The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography - Method 300.0**. Cincinnati/Ohio.

ESPOSITO, G., WEIJMA, J., PIROZZI, F. AND LENS, P.N.L. (2003).**Effect of the sludge retention time on H₂ utilization in a sulfate-reducing gas-lift reactor**. Process Biochem.**39**, 491-498.

FORESTI, E. ; VELA, F. J. ; ZAIAT, M.(2002) .**Influence of the COD to sulphate ratio on the anaerobic organic matter degradation kinetics.**Water SA, Inglaterra, v. 28, n. 2, p. 213-216.

GREEBEN, H.A., MARAE, J.P., MNQANQENI, S. (2000) **Comparison between sucrose, ethanol and methanol as carbon ans energy sources for biological sulfate reduction.** Wat. Sci. Technol., .41(12), 247-253.

HANSEN, T.H. (1994) **Metabolism of sulfate-reducing prokaryotes.** Antonie van Leuvenhoek **66**:165-185.

HIRASAWA,J.S.(2007) **Avaliação da metanogênese e sulfetogênese na presença de oxigênio, sob diferentes relações etanol/sulfato, utilizando técnicas de Biologia Molecular.** Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

LENS,P.N.L;VISSER,A.;JANSEN,A.J.H;HULSHOFF,P.L.W.;LETTINGA,G.(1998).**Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters.**Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v.28, n.1, p.41-88.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO,J.M.;PARKER,J.(2006). **Brock Biology of Microorganisms**, Prentice Hall, 12th Edition.

METCALF & EDDY (2003).**Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse.**McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, 4th Edition.

MOCKAITIS, G. (2008) **Redução de Sulfato em Biorreatore Operado em Batelada e Batelada Alimentada Sequenciais Contendo Biomassa Granulada com Agitação Mecânica e “Draft-Tube”.** 348p. Tese (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MOCKAITIS, G. (2011) **Remoção de Cd²⁺ e Cu²⁺ de Águas Residuárias utilizando Biorreatore Anaeróbio Contínuo de Leito Fixo Ordenado.** 322p. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MORAES, E.M.; ADORNO, M.A.T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2000). **Volatile acid determination by gas chromatography in anaerobic reactor effluents treating solid and liquid wastes** (in portuguese). In: Proceedings of the VI Latin-American Workshop and Seminar on Anaerobic Digestion. Editora Universitária da UFPE, Recife. 2: 235-238. Recife-PE, Brazil, November 6-9.

MOSSA,S.;NEMATI,M.;HARRISON,S.T.L.(2002).**A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, Part I :Effect of sulphate concentration.** Chemical Engineering Science, v.57, p.2773-2780.

MUYZER, G., STAMS, A.J.M.(2008).**The Ecology and the Biotechnology of Sulphate – Reducing Bacteria.**Nature Reviews – Microbiology. Volume 6: p.441 -454.

OMIL, F.; VISSER, A.; HULSHOFF, P.L.W.; LETTINGA, G. (1997) **Desarrollo de biomasa sulfurogénica durante el tratamiento anaerobio de aguas con alto contenido en sulfato en reactores anaerobios de lodos granulares.** Afinidad, v.54, p.353-471.

SÃO PAULO (1976). Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976. **Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.** Diário Oficial do Estado de São Paulo. São Paulo-SP.

SILVA, A. J. da (1999); **Remoção de sulfato de água resíduária industrial utilizando reator anaeróbio de leito fixo.** São Carlos, 81p. Dissertação(Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SPEECE RE (1996) **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters.**Archae Press. Nashville. Tennessee.393 pp.

THAUER, R.K.;JUNGERMANN,K.;DRECKER,K.(1997).**Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria.** Bacteriology Reviews,v.41, p.221-227.

TORRES,P.(1992).**Desempenho de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo(UASB) de Bancada no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgoto Sanitário sob Diferentes Condições de Operação.** Dissertação de Mestrado –SHS –EESC-USP, São Carlos, SP.

VASSOUGHI, M., SHAKERI, M. AND ALEMZADEH, I.(2003).**Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing COD/SO₄ ratios.**Chem. Eng. Process. 42, 811-816.

WEIJMA, J.; GUBBELS, F.; HULSHOFFPOL, L.W.; STAMS, A.J.M.; LENN, P.; LETTINGA, G. (2003). **Competition for H₂ between sulfate reducers, methanogens and homoacetogens in a gas-lift reactor.** In: Anaerobic Digestion, 9th, 2001, Antwerpen. Proceedings...v.1, p.707-712.

ZAIAT M, CABRAL AKA, FORESTI E. (1994). **Reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho.** Revista Brasileira de Engenharia; 33:11- 2.