

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

EDUARDO LUCAS SUBTIL

**AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE SULFATO E PRODUÇÃO DE SULFETO
DISSOLVIDO EM REATOR ANAERÓBIO DE MANTA DE LODO (UASB)
TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO EM ESCALA REAL**

**VITÓRIA
2007**

EDUARDO LUCAS SUBTIL

**AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE SULFATO E PRODUÇÃO DE SULFETO
DISSOLVIDO EM REATOR ANAERÓBIO DE MANTA DE LODO (UASB)
TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO EM ESCALA REAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, na área de concentração Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof.º Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini

**VITÓRIA
2007**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S941a Subtil, Eduardo Lucas, 1980-
Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando esgoto sanitário em escala real / Eduardo Lucas Subtil. – 2007.
100 f. : il.

Orientador: Sérgio Túlio Alves Cassini.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Sulfatos. 2. Sulfetos. 3. Bactérias anaeróbias. 4. Reatores anaeróbios. I. Cassini, Sérgio Túlio Alves. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU:628

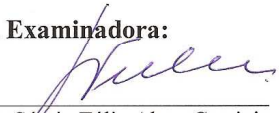


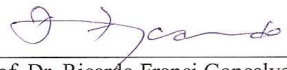
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

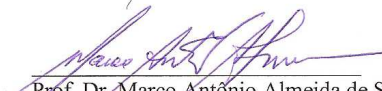
“Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto
dissolvido em reator anaeróbico de manta de lodo (UASB)
tratando esgoto sanitário em escala real”.

EDUARDO LUCAS SUBTIL

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini
Orientador – DEA/CT/UFES


Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves
Examinador Interno – DEA/CT/UFES


Prof. Dr. Marco Antônio Almeida de Souza
Examinador Externo – UNB

Coordenador do PPGEA: Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Vitória, ES, 28 de Junho de 2007.

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa, gostaria de agradecer a todos os que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho, mesmo que não citados aqui...

A todos aqueles que me perguntaram e torceram para eu terminar o meu trabalho com êxito e sabedoria, incluindo familiares e amigos;

Ao Prof. Dr. Sérgio Túlio Cassini pela amizade, orientação, contribuições e confiança no decorrer deste trabalho;

A prof^a. Dra. Jane Meri, pela colaboração no início da pesquisa;

Ao prof. Dr. Ricardo Franci pelas observações e contribuições feitas neste trabalho;

Aos meus amigos Wagner Bissa Lima e Kenyo Colnago, pelas longas conversas e discussões deste trabalho;

Ao estagiário Fernando Toscano “patrão” que foi fundamental na fase de elaboração dos resultados;

A Cláudia Teles que sempre esteve disposta a colaborar;

Ao meu amigo de mestrado André Quintão, pelas conversas no laboratório de informática;

Aos colegas e amigos do Labsan: Alex, Caio, Érika, Eudrades, Fernanda, Janine, Marjorye, Priscila, Patrícia, Renata, e todos os outros...;

À FACITEC pelo apoio financeiro e de suporte;

*“E aqueles que foram vistos dançando
foram julgados insanos por aqueles que não
podiam escutar a música.”*

Friedrich Nietzsche

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	IX
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
1 - INTRODUÇÃO	12
2 - OBJETIVOS	14
2.1 - Objetivo geral	14
2.2 - Objetivos específicos	14
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 – Ciclo do Enxofre.....	15
3.1.1 – Mineralização do Enxofre Orgânico.....	17
3.1.2 – Assimilação do Enxofre.....	17
3.1.3 – Reações de Oxidação do Enxofre	17
3.1.4 – Redução do Sulfato	19
3.2 – Sistemas Anaeróbios	20
3.2.1 – Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB)	22
3.3 – Digestão anaeróbia	25
3.3.1 – Cinética de consumo de substrato e formação de produto.....	26
3.3.2 – Etapas da digestão anaeróbia	31
3.3.3 – Sulfetogênese.....	35
3.3.3.1 – Microbiologia e ecologia da redução de sulfato em reatores anaeróbios.....	37
3.3.3.2 – Influência da relação DQO/Sulfato	40
3.4 – Características físico-químicas do sulfeto.....	42
3.5 – Problemas Relacionados com Formação de Sulfetos em Sistemas Anaeróbios	43
3.6 – Remoção Biológica de Sulfeto em Águas Residuárias.....	46
4 - MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1 – Descrição da ETE – UFES.....	48
4.1.1 – Característica do reator UASB	49
4.2 – Procedimento Experimental	50
4.3 – Métodos Analíticos.....	52
4.3.1 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)	52
4.3.2 – Sulfato	53
4.3.3 – Sulfeto	53
4.3.4 – Número Mais Provável (NMP) de BRS	55
4.5 – Análises estatísticas.....	56
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 – Monitoramento da DQO	57
5.2 – Monitoramento da Concentração de Sulfato	60
5.3 – Monitoramento da Concentração de Sulfeto	63
5.4 – ANOVA dos Parâmetros Sulfato e Sulfeto	66
5.5 – Monitoramento do NMP de BRS	68
5.6 – Avaliação do processo de Redução de Sulfato e Produção de Sulfeto no Reator UASB...71	
5.6.1 – Estimativa da DQO total utilizada via Sulfetogênese	71
5.6.2 – Redução de sulfato e produção de sulfeto.....	74
5.6.3 – Estimativa dos parâmetros cinéticos da redução de sulfato e produção de sulfeto.....	80
6-CONCLUSÕES.....	85
7 – SUGESTÕES	87
8-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
9 – ANEXO.....	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Redução desassimilatória do íon Sulfato. Onde PP_i representa a molécula de pirofosfato e AMP é a adenosina monofosfato.....	20
Figura 3.2: Exemplo de reatores de alta taxa. (A) crescimento bacteriano aderido; (B) crescimento bacteriano disperso.....	22
Figura 3.3: Desenho esquemática do reator UASB (CHERNICHARO, 1997).....	25
Figura 3.4: Seqüência de processos na digestão anaeróbia de macromoléculas complexas, onde os números referem-se a percentagens, expressas como DQO.	32
Figura 3.5: Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato.	36
Figura 3.6: Toxicidade do Sulfeto de Hidrogênio (EPA, 1985).....	46
Figura 4.1: Fluxograma com as principais estruturas da estação de tratamento de esgoto da UFES.	49
Figura 4.2: Reator UASB utilizado no estudo.....	50
Figura 4.3: Vista em corte do reator UASB com os locais de amostragem e seus respectivos tempos.....	51
Figura 4.4: Análise de sulfeto dissolvido segundo os método 4500 – B e 4500 – F.....	54
Figura 4.5: Microplaca com resultado após 7 dias de incubação. Sendo à esquerda microplaca com resultado positivo.	55
Figura 5.1: Variação temporal da DQO total e DQO filtrada no afluente e efluente do reator UASB.	57
Figura 5.2: Variação temporal da remoção de DQOtotal e DQOfiltrada no reator UASB. Onde as linhas A e B representam as médias de remoção da DQOtotal e DQOfiltrada respectivamente. ...	58
Figura 5.3: Boxplot mostrando a mediana, quartis 25 % e 75 % e observações máxima e mínima dos dados sobre DQOTotal e DQOfilt, no afluente e efluente do reator UASB.	59
Figura 5.4: Variação temporal da concentração de sulfato nas 20 campanhas realizadas.....	61
Figura 5.5: Gráfico com as concentrações de sulfato afluente e efluente ao longo do tempo e a eficiência de remoção. Onde a linha pontilhada representa a média aritmética para cada variável.	63
Figura 5.6: Variação temporal da concentração de sulfeto nas 20 campanhas realizadas.....	64
Figura 5.7: Boxplot mostrando a mediana, quartis 25 % e 75 % e observações máxima e mínima dos dados sobre Sulfato nos 5 pontos de amostragem.....	66
Figura 5.8: Boxplot mostrando a mediana, quartis 25 % e 75 % e observações máxima e mínima dos dados sobre Sulfeto nos 5 pontos de amostragem.....	66
Figura 5.9: Diferenças significativas do teste de Tukey para os parâmetros Sulfato e Sulfeto, sendo A = limite inferior, B = média entre as diferenças dos pares amostrados, C = limite superior; onde 1 = Afluente, 2 = UASB1, 3 = UASB2, 4 = UASB3 e, 5 = Efluente.	68
Figura 5.10: Boxplot mostrando a mediana, quartis 25 % e 75 % e observações máxima e mínima dos dados sobre NMP de BRS nos 5 pontos de amostragem.....	69
Figura 5.11: Perfil temporal da concentração média de sulfato e sulfeto ao longo do reator UASB.	75
Figura 5.12: Relação entre a redução de sulfato e a produção líquida de sulfeto dissolvido no decorrer do experimento.	76
Figura 5.13: Balanço de massa em termos das concentrações médias de enxofre, com estados de oxidação +6 e -2, afluentes e efluentes do reator UASB, considerando as contribuições na fase líquida de sulfato e sulfeto dissolvido e as possíveis rotas desses compostos no reator.	77
Figura 5.14: Gráfico representando a influência da relação DQO/sulfato na remoção de sulfato (%) e na produção líquida de sulfeto (mg/L).....	79
Figura 5.15: Curvas ajustadas para os parâmetros sulfeto e sulfato.	82
Figura 5.16: Gráficos com os resultados obtidos experimentalmente e os calculados pelo modelo cinético de primeira ordem para as variáveis sulfato e sulfeto.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Estado de Oxidação de compostos de enxofre.	15
Tabela 3.2: Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.	21
Tabela 3.3: Composição do biogás formado na digestão anaeróbia.	26
Tabela 3.4: Resumo das relações DQO/Sulfato estudada por diferentes autores.	42
Tabela 3.5: Medidas para redução de sulfeto no reator.	45
Tabela 4.1: Pontos de coleta com seus respectivos parâmetros analisados.	52
Tabela 5.1: Estatística descritiva dos parâmetros DQOtotal e DQOfiltrada.	59
Tabela 5.2: Estatística descritiva do parâmetro sulfato obtido nas 20 campanhas realizadas.	62
Tabela 5.3: Resultado do parâmetro sulfeto obtido nas 20 campanhas realizadas.	64
Tabela 5.4: Resultados do teste de Shapiro-Wilk para o parâmetro sulfato e sulfeto ($p < 0,05$).	67
Tabela 5.5: Resultados da ANOVA para o parâmetro sulfato e sulfeto ($p < 0,05$).	67
Tabela 5.6: Resultado da comparação em pares do teste não paramétrico de Wilcoxon com a correção de Bonferroni realizados para os dados de NMP de BRS nos diferentes locais do reator ($p < 0,05$).	69
Tabela 5.7: Fluxo de elétrons em função da razão molar e da carga orgânica aplicada ao sistema.	74
Tabela 5.8: Resultados dos parâmetros cinéticos obtidos para as variáveis sulfato e sulfeto.	83
Tabela 5.9: Características médias do afluente, efluente e operacionais do reator UASB.	100

RESUMO

Em reatores anaeróbios projetados para o tratamento de águas residuárias, o sulfato (SO_4^{2-}) pode ser reduzido a sulfeto pelas Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) através de um processo denominado redução desassimilatória do íon SO_4^{2-} . Em geral, a redução de sulfato em sistemas anaeróbios destinados ao tratamento de esgotos sanitários é um processo considerado indesejável, dado que a formação de sulfeto causa uma série de problemas como toxicidade, corrosão, odor, aumento da DQO efluente, além de diminuir a qualidade e quantidade do biogás. No presente trabalho, avaliou-se a redução de sulfato e sua relação com a geração de sulfeto dissolvido (S^{2-} , HS^- e H_2S) em um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) tratando esgoto sanitário em escala real. O reator operou com uma vazão afluente de $86,4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ e uma Carga Orgânica Volumétrica de $0,73 \text{ Kg DQO}_{\text{total}}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$. Os valores médios no afluente do reator da Demanda Química de Oxigênio (DQO) total e filtrada, sulfato, sulfeto e Número Mais Provável (NMP) de BRS foram, respectivamente, $235 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $168 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $151 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$, $1,4 \text{ mg S}^{2-}/\text{L}$ e $1,2 \times 10^5 \text{ NMP BRS/mL}$. A Eficiência de remoção de DQO total foi de 53% e de DQO filtrada igual a 49%. Durante todo o experimento foi verificada redução de sulfato no reator, com uma redução média de 24%. No entanto, a concentração de sulfeto dissolvido no reator não foi superior $5,0 \text{ mg/L}$, não representando risco à metanogênese. A biomassa de BRS no reator foi de $7,6 \times 10^5 \text{ NMP/mL}$ e a DQO consumida por essas bactérias representaram 13% da DQO total removida. O modelo cinético de primeira ordem apresentou-se bem ajustado para descrever as velocidades globais de consumo de sulfato e produção de sulfeto, com valores de K_1 para sulfato igual a $-0,064 \text{ h}^{-1}$ e $0,276 \text{ h}^{-1}$ para sulfeto dissolvido. Os coeficientes de correlação para os dados de sulfato e sulfeto estiveram acima dos 92% e a reprodução dos dados foram boas, sendo as taxas máximas para redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido de $9,67 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ e $1,03 \text{ mg S}^{2-}/\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ respectivamente.

Palavras-chave: reatores anaeróbios; bactérias redutoras de sulfato; redução de sulfato; produção de sulfeto.

ABSTRACT

In anaerobic reactors projected for the wastewater treatment the sulfate can be reduced to sulfide by the Sulfate Reducing Bacteria (SBR) through a process denominated dissimilatory reduction of the ion SO_4^{2-} . In general, the sulfate reduction in anaerobic wastewater treatment has been considered unwanted, since the production of sulfide causes a multitude of problems, such as toxicity, corrosion, odour, increase of the liquid effluent COD as well as reduced quality and amount of biogas. In the present work was evaluated the sulfate reduction and its relationship with the dissolved sulfide generation (S^{2-} , HS^- , H_2S) in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor (UASB) treating wastewater in real scale. The reactor operated with an average value of flow rate and Organic Loading Rate (OLR) of $86,4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ and $0,73 \text{ Kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$. The influent average values of Chemical Oxygen Demand (COD) total and filter, sulfate, sulfide and MPN of SBR were $235,52 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $168 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $151 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$, $1,43 \text{ mg S}^{2-}/\text{L}$ e $1,2 \times 10^5 \text{ MPN SRB/mL}$. The removal efficiencies of Total COD and Filter COD were 53 % and 49 % respectively. During whole experiment sulfate reduction was verified in the reactor, with an average reduction of 24 %. However, the dissolved sulfide concentration in the reactor was not higher than $4,96 \text{ mg S}^{2-}/\text{L}$, do not representing risk to the methanogenesis. The average value of SBR in the reactor UASB was $7,6 \times 10^5 \text{ MPN/mL}$ and the COD consumed by those bacteria represented 13% of the removed Total COD. The kinetic model of first order was shown good fit to describe the global velocities of sulfate consumption and sulfite production, with K_1 values of the $-0,064 \text{ h}^{-1}$ and $0,276 \text{ h}^{-1}$ respectively. Correlation coefficients for data of the sulfate and sulfide were over 92% and data reproduction is good. The maximum rate to sulfate reduction and sulfide production were $9,67 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ e $1,03 \text{ mg S}^{2-}/\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$.

Keywords: anaerobic reactors, sulfate reducing bacteria, sulfate reduction, sulfide production.

1 - INTRODUÇÃO

As tecnologias anaeróbias de tratamento de águas residuárias têm ganhado grande popularidade devido as suas vantagens sobre o tratamento aeróbico, principalmente pelos baixos custos inicial e operacional, além da baixa produção de lodo (CHERNICHARO, 1997). Dentre essas tecnologias, o reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB) é considerado como um dos processos anaeróbios de maior sucesso, sendo este capaz de reter grande quantidade de biomassa na forma de lodo e conseqüentemente permitir um desempenho de alta taxa (LETTINGA; HOLSHO, 1991).

Entretanto, com a disseminação dos processos anaeróbios para o tratamento de esgotos sanitários, alguns problemas começaram a surgir, principalmente no que tange aos distúrbios causados no ciclo natural do enxofre, conduzindo assim a desequilíbrios locais tanto nesse ciclo, como também nos ciclos da matéria orgânica, nitrogênio e metais pesados (LENS *et al.*, 2002). Muitos são os efeitos adversos da poluição por compostos de enxofre. Isso inclui poluição de compartimentos ambientais como a água (e.g., acidificação, lixiviação de metais tóxicos, produção potencial de sulfetos tóxicos e corrosivos), ar (emissão de SO₂, H₂S e compostos de enxofre voláteis odorantes) e sedimentos (liberação de metais pesados em sedimentos dragados expostos ao oxigênio).

Nos processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias as alterações no ciclo do enxofre favorecem a geração de sulfetos (S²⁻, HS⁻ e H₂S), através do processo de redução desassimilatória do íon sulfato (SO₄²⁻), o qual é realizado por um grupo de microrganismos denominado Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). Essas bactérias utilizam o íon sulfato (SO₄²⁻), na respiração anaeróbia, como acceptor terminal de elétrons na degradação da matéria orgânica e como resultado excretam para o meio ambiente sulfeto que, em solução, e dependendo do pH do

meio, pode passar para a forma não ionizada de sulfeto de hidrogênio (H_2S) (POSTGATE, 1984; LENS *et al.*, 2001).

Em geral, a produção de H_2S em sistemas anaeróbios tratando água residuária é um processo considerado indesejado dado que sua produção causa uma série de problemas, como toxicidade (O'FLAHERTY; COLLERAN, 2000), corrosão (VINCKE *et al.*, 2001), emissão de compostos odorantes (LENS *et al.*, 2001), aumento da DQO no efluente líquido, bem como reduz a qualidade e a quantidade de biogás (LENS *et al.*, 1998).

Estratégias para o tratamento de águas residuárias contendo sulfato são, conseqüentemente, focadas na minimização da redução de sulfato e concentração de sulfeto no reator. Sabe-se que, no reator UASB tratando esgoto sanitário contendo sulfato, as BRS exercem um importante papel na degradação anaeróbia de vários compostos químicos. Dessa forma, poderá haver uma acumulação de sulfeto no reator, podendo ocasionar os distúrbios citados anteriormente. No entanto, poucos são os estudos experimentais para avaliar a produção de sulfeto em reatores anaeróbios, principalmente sobre a cinética de conversão de sulfato a sulfeto.

O conhecimento da cinética dos processos de conversão biológica é importante para o projeto de reatores anaeróbios e também para a previsão da qualidade do efluente final. Segundo CHERNICHARO (1997), se por um lado existe uma grande dificuldade em se descrever matematicamente a cinética de conversão, devido à complexidade dos substratos e ao envolvimento de diversas populações bacterianas, por outro lado, modelos matemáticos complexos não são desejáveis, especialmente se eles não conseguem descrever, com propriedade, as reações envolvidas no processo. Nesse contexto, o presente trabalho visa contribuir para aperfeiçoamento de tecnologias anaeróbias aplicadas ao tratamento de esgotos sanitários através da avaliação do potencial de produção de sulfeto dissolvido em reator UASB.

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a dinâmica na fase líquida da redução de sulfato em reator UASB e sua relação com a produção de sulfeto dissolvido.

2.2 - Objetivos específicos

- Caracterização da presença de compostos sulfurosos no esgoto sanitário oriundo do Bairro Jardim da Penha (Vitória – ES);
 - Estudar as condições em que a sulfetogênese ocorre no reator UASB;
 - Verificar a distribuição de Bactérias Redutoras de Sulfato nas diferentes alturas da manta de lodo;
 - Realizar um balanço de massa para o enxofre no reator UASB considerando os estados de oxidação – 2 e + 6;
 - Avaliar a influência da relação DQO/sulfato na redução de sulfato e produção de sulfeto;
 - Determinar os parâmetros cinéticos da redução de sulfato e produção de sulfeto no reator UASB utilizando um modelo cinético de Primeira Ordem;
-

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Ciclo do Enxofre

Os ciclos biogeoquímicos representam o movimento e a conversão de matéria orgânica e inorgânica pelas atividades bioquímicas nos ecossistemas (VALLERO, 2003). Dentre os elementos integrantes dos ciclos biogeoquímicos, o enxofre apresenta-se como um dos elementos essenciais, junto com o carbono, o nitrogênio e o fósforo (KOYDON, 2004).

O ciclo do enxofre é um processo que ocorre em ambientes naturais onde reações de transformação seqüencial convertem átomos de enxofre em uma variedade de estados de oxidação (VALLERO, 2003) (Tabela 3.1):

Tabela 3.1: Estado de Oxidação de compostos de enxofre.

Composto	Estado de Oxidação
Enxofre orgânico (R-SH)	- 2
Sulfeto (H_2S , HS^- , S^{2-})	- 2
Disulfano (H_2S_2), disulfeto (S_2^{2-}), polisulfetos ($-S(S_n)S-$)	- 1
Enxofre elementar (S^0), polisulfanos orgânicos (R- S_n -R)	0
Diclodisulfano (Cl-S-S-Cl)	+ 1
Dicloreto de enxofre (SCl_2), sulfoxilato (SO_2^{2-})	+ 2
Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) (média por S)	+ 2
Tetrationato ($S_4O_6^{2-}$) (média por S)	+ 2,5
Ditionato ($S_2O_6^{2-}$)	+ 3
Dióxido de enxofre (SO_2), sulfito (SO_3^{2-})	+ 4
Ditionato ($S_2O_6^{2-}$), sulfonatos (RSO_3^-)	+ 5
Trióxido de enxofre (SO_3), sulfato (SO_4^{2-}), peroxisulfato (SO_5^{2-})	+ 6

Fonte: Steudel, 2000.

O enxofre é relativamente abundante nos ambientes naturais, a água do mar, por exemplo, é o maior reservatório de sulfato. Outras fontes incluem minerais contendo enxofre como a pirita (FeS_2) e a calcopirita (CuFeS_2), combustíveis fósseis e matéria orgânica. É um elemento essencial para os microorganismos, já que está presente na composição de aminoácidos (cistina, cisteína e metionina), de cofatores (tiamina, biotina e coenzima A), de ferredoxinas e de enzimas (grupos $-\text{SH}$) (BITTON, 2005).

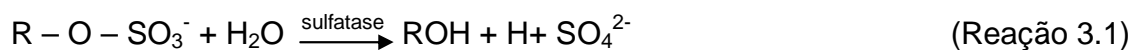
O enxofre contribui com 1% do peso seco dos organismos. Na natureza encontram-se quatro formas principais: sulfato (SO_4^{2-}), sulfeto (H_2S , HS^- , S^{2-}), enxofre elementar (S^0) e compostos orgânicos sulfídricos (R-SH). O tipo de sulfeto depende do pH. Se o pH está ácido o sulfeto será volátil como H_2S . O HS^- é a forma predominante a um pH neutro, e S^{2-} é a forma predominante em um pH alcalino (KOYDON, 2004).

No ar pode-se encontrar dióxido de enxofre (SO_2), sulfato (no material particulado), sulfeto de hidrogênio e dimetilsulfeto. Todos os compostos de enxofre podem alcançar a superfície do solo pela precipitação das chuvas, afetando a qualidade dos corpos d'água superficiais ou solo, principalmente em concentrações propícias a formação de chuva ácida. Esses compostos podem ser biotransformados, precipitados no solo ou lixiviados nas águas subterrâneas (KOYDON, 2004).

As fontes de enxofre em esgoto ou corpos d'água contaminados são o enxofre orgânico encontrado em excretas humanos, e o sulfato, que é o ânion de maior prevalência em corpos d'água naturais (BITTON, 2005).

3.1.1 – Mineralização do Enxofre Orgânico

Vários tipos de microorganismos mineralizam compostos de enxofre orgânico, por meio de vias metabólicas aeróbias e anaeróbias (PAUL e CLARK, 1989). Sob condições aeróbicas, enzimas sulfatases são envolvidas na degradação de Ester de sulfato ($R - O - SO_3^-$) ao íon sulfato (SO_4^{2-}), conforme Reação 3.1.



Sob condições anaeróbias, aminoácidos contendo enxofre são degradados a compostos de enxofre ou a mercaptanas, que são compostos de enxofre odorantes (BITTON, 2005).

3.1.2 – Assimilação do Enxofre

Microorganismos assimilam formas oxidadas como também reduzidas de enxofre. Microorganismos anaeróbios assimilam formas reduzidas tais como H_2S , por outro lado, aeróbios utilizam a forma mais oxidada. A razão carbono/enxofre é da ordem de 100 /1 (BITTON, 2005).

3.1.3 – Reações de Oxidação do Enxofre

Segundo Bitton (2005), vários grupos de microorganismos estão envolvidos na oxidação do enxofre, conforme descrito a seguir:

- **Oxidação do H_2S**

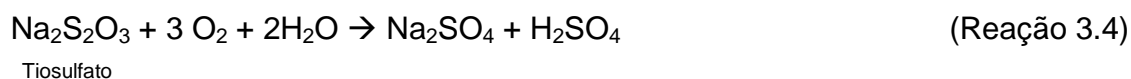
O H_2S é oxidado a enxofre elementar sob condições aeróbicas e anaeróbias. Sob condições aeróbicas, *Thiobacillus thioparus* oxida S^{2-} a S^0 (Reação 3.2).



Sob condições anaeróbias, a oxidação é realizada por organismos fotoautotróficos, como as bactérias fotossintéticas, e quimioautotróficos, como a bactéria *Thiobacillus denitrificans*. Bactérias fotossintéticas utilizam H₂S como doador de elétrons e oxidam H₂S a S⁰, que é armazenado dentro das células das cromatiáceas, sulfobactérias púrpuras, ou do lado externo das clorobiáceas, sulfobactérias verdes. Bactérias do enxofre filamentosas (*Beggiatoa*, *Thiothrix*) também fazem a oxidação do H₂S a enxofre elementar que é depositado nas granulas de enxofre.

- **Oxidação do Enxofre Elementar**

Esta oxidação é realizada principalmente por acidobacilos aeróbicos (Reações 3.3 e 3.4), gram-negativos, não formadores de esporos (*Acidithiobacillus thiooxidans*, anteriormente denominado, *Thiobacillus thiooxidans*), que cresce a um pH muito baixo.



Outros oxidantes do enxofre são as bactérias do gênero *Sulfolobus*, como a espécie *S. metallicus* que é um gênero acidófilo termófilo, e as arqueas autotróficas que são encontradas em fontes termais com pH ácido variando de 2 a 3 e temperaturas elevadas de 55 a 85°C. Estes micro organismos se desenvolvem pela oxidação do ferro ferroso, compostos reduzidos de enxofre inorgânico ou minérios de sulfeto (RAWLINGS, 2002).

- **Oxidação de Enxofre por Heterotróficos**

Alguns microrganismos Heterotróficos (ex. *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*) são responsáveis pela oxidação do enxofre em solos alcalinos e neutros (PAUL e CLARK, 1989).

3.1.4 – Redução do Sulfato

Sulfetos são produzidos pela assimilação e desassimilação da redução do sulfato. A seguir estão descritos as duas principais rotas de redução do sulfato (BITTON, 2005):

- **Redução do Sulfato Assimilatória**

Diversos organismos, incluindo plantas superiores, algas, fungos e muitos procariontes utilizam SO_4 como fonte de enxofre para síntese celular, realizando a redução assimilativa do íon sulfato. Nesse processo, o sulfeto gerado é imediatamente convertido a enxofre orgânico na forma de aminoácidos. O H_2S pode resultar da decomposição anaeróbia pela bactéria proteolítica (ex. *Clostridia*, *Vellionella*) da matéria orgânica contendo aminoácidos de enxofre (S), tais como metionina, cisteína e cistina (BOWKER *et al.*, 1989 apud BUTTON, 2005).

- **Redução do Sulfato Desassimilatória**

A redução desassimilatória do sulfato é a mais importante fonte de H_2S em águas residuárias e em sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos sanitários. Essa redução é realizada por microrganismos considerados anaeróbios estritos, conhecidos como Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). A redução desassimilativa do íon sulfato é o processo através do qual sulfeto é excretado para o ambiente, ou seja, não é totalmente utilizado na síntese celular (Figura 3.1). O processo de redução de sulfato a sulfeto ocorre através de uma seqüência de estágios intermediários resultando na transferência de oito moles de elétrons do doador (por exemplo, H_2 , ácidos graxos, etanol) por mol de sulfato.

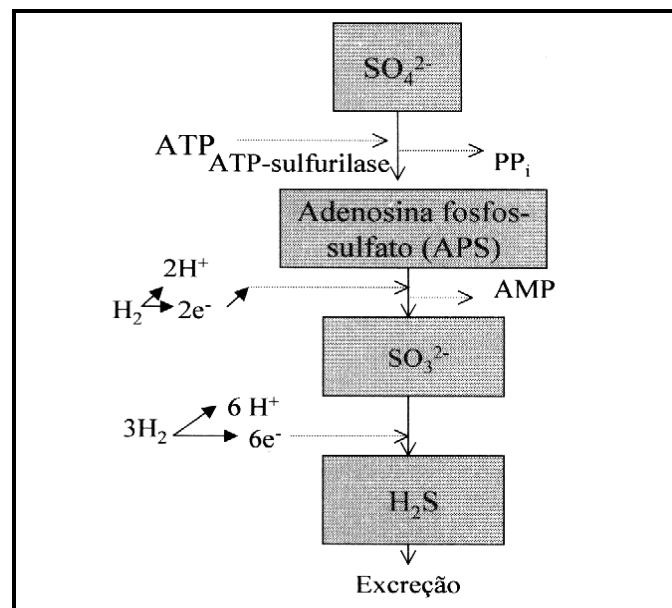


Figura 3.1: Redução desassimilatória do íon Sulfato. Onde PP_i representa a molécula de pirofosfato e AMP é a adenosina monofosfato.

Fonte: Madigan *et al.* (1997).

3.2 – Sistemas Anaeróbios

Em decorrência da ampliação de conhecimento na área de tratamento de esgoto, os sistemas anaeróbios cresceram em maturidade, passando a ocupar uma posição de destaque, não só em nível mundial mas principalmente em nosso país, face as favoráveis condições ambientais e de temperatura (CHERNICHARO,1997).

Por volta dos anos 70, surgiram às preocupações com o consumo de energia, os elevados custos dos tratamentos convencionais, a valorização da ocupação do solo e a, colocando então o tratamento anaeróbio em destaque. Dessa forma, foram desenvolvidas novas tecnologias e, por conseqüência, reatores classificados como sendo de alta taxa, como por exemplo, os reatores de leito fluidizado, os filtros anaeróbios, o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), entre outros (MALINA *et al.*,1992)

As diversas características favoráveis dos sistemas anaeróbios como baixo custo, simplicidade operacional e baixa produção de sólidos, têm contribuído para colocação desses sistemas de tratamento de esgoto em posição de destaque. Hoje em dia, pode-se afirmar que a tecnologia anaeróbia, aplicada ao tratamento de esgotos sanitários, encontra-se consolidada, sendo que praticamente todas as alternativas de tratamento incluem os reatores anaeróbios como uma das principais opções (CHERNICHARO *et al.*, 2001).

As principais vantagens intrínsecas ao tratamento anaeróbio, amplamente apresentadas por diversos pesquisadores, estão apresentadas na Tabela 3.2. Pode-se destacar principalmente, a baixa produção de lodo se comparado aos processos aeróbios, a baixa demanda energética e a conversão de parte da matéria orgânica biodegradável a biogás.

Tabela 3.2: Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Baixa produção de sólidos, cerca de 5 a 10 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios; • Baixo consumo de energia; • Baixa demanda de área; • Baixos custos de implantação, da ordem de R\$ 20 a R\$ 40 <i>per capita</i>; • Produção de metano, um gás combustível de elevado teor calorífico; • Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses; • Tolerância a elevadas cargas orgânica; • Aplicabilidade em pequena e grade escala; • Baixo consumo de nutrientes; 	<ul style="list-style-type: none"> • As bactérias anaeróbias são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos; • A partida do processo pode ser lenta, na ausência do lodo de semente adaptado, • Alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária; • A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas; • Possibilidade de geração de maus odores, principalmente quando presente compostos de enxofres oxidados; • Possibilidade de geração de efluentes com aspecto desagradável; • Remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória.

Fonte: adaptado de Chernicharo (1997).

Dentro das tecnologias anaeróbias destinadas ao tratamento de esgotos sanitários, os reatores de alta taxa têm recebido um grande destaque, pois esses conseguem operar com baixos tempos de detenção hidráulica e elevados tempos de detenção celular. Esses tipos de reatores podem ser classificados em dois grandes grupos, de acordo com o tipo de crescimento de biomassa no sistema (SPEECE, 1996).

O conceito de crescimento bacteriano disperso relaciona-se à presença de flocos ou grânulos de bactérias, inteiramente livres. Já o conceito de crescimento bacteriano aderido pressupõe o desenvolvimento de bactérias agregadas a um material inerte, levando à formação de um filme biológico (biofilme) (Figura 3.2).

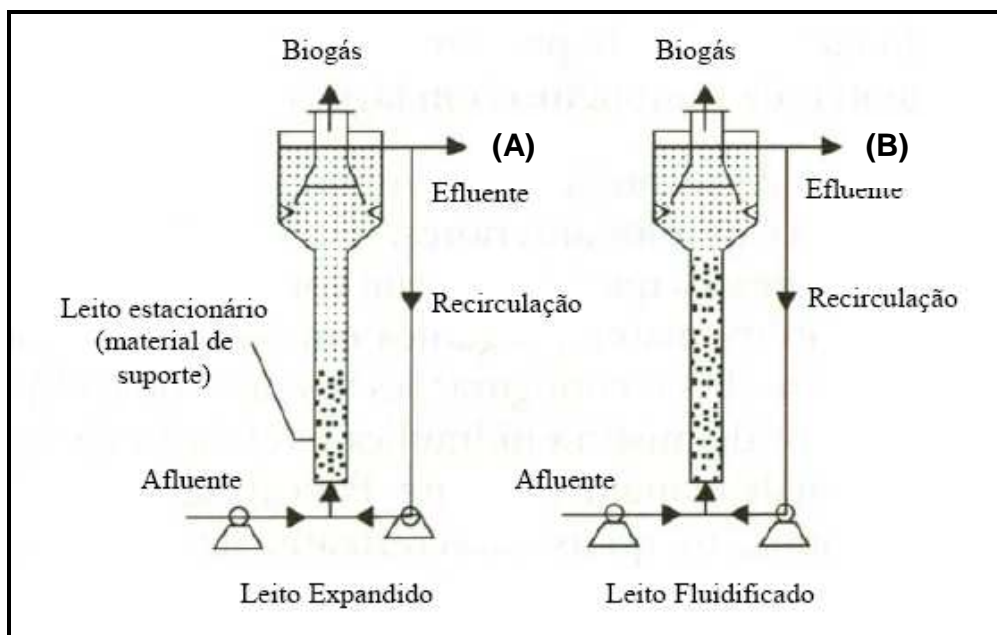


Figura 3.2: Exemplo de reatores de alta taxa. (A) crescimento bacteriano aderido; (B) crescimento bacteriano disperso.

3.2.1 – Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB)

Pesquisas de aplicação do reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo para tratamento de esgotos domésticos foram iniciadas na década de 70 pelo Prof. Gatzke Lettinga e sua equipe na Universidade de Wageningen – Holanda. O

reator UASB é o sistema mais utilizado de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário a taxa elevada.

Esse reator é dotado de um sistema de separação das fases líquida, sólida e gasosa e o fluxo do esgoto no reator é ascendente, denominado “Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB”. Por apresentar simplicidade operacional e ser econômico, reatores UASB vêm sendo implantados em países em desenvolvimento, principalmente os de clima quente como Brasil, Colômbia, México e Índia. No Brasil, podem ser vistas unidades, nos estados do Paraná, São Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo, e muitos outros.

O sucesso da concepção do reator UASB está fundamentado no estabelecimento de uma densa manta de lodo no fundo do reator, na qual todos os processos biológicos anaeróbios acontecem. Essa manta de lodo é formada basicamente pela acumulação dos sólidos suspensos e crescimento dos microrganismos.

Dessa forma, os reatores UASB apresentam características hidrodinâmicas favoráveis à formação de grânulos, possibilitando elevado tempo de retenção celular e acomodando, portanto, altas cargas orgânicas volumétricas, com tempo de detenção hidráulica curto, da ordem de grandeza de horas, dependendo das condições operacionais e das características dos afluentes, sendo possível desvincular o tempo de retenção celular do tempo de detenção hidráulica (FORESTI, 1994).

Em sistemas UASB, podem ser aplicadas taxas mais altas de carregamento orgânico, do que em processos aeróbios. Por essa razão, necessita-se de volume menor para os reatores anaeróbios, e, ao mesmo tempo, alto grau de energia pode ser produzido como biogás nesses sistemas (SEGHEZZO *et al.*, 1998)

Segundo Van Haandel e Lettinga (1994), o funcionamento do reator UASB pode ser descrito, da seguinte forma:

- A água residuária entra pelo fundo do reator por uma série de tubos de alimentação e, imediatamente, em contato com a zona de lodo, sofre a degradação dos seus componentes biodegradáveis que são convertidos em biogás.
 - Os flocos de lodo são levados pelas bolhas de gás, em corrente ascendente através do digestor, até as placas defletoras que formam o decantador. A desgasificação ocorre quando a mistura líquida – lodo é forçada a passar através das placas. Nessa zona quiescente, o lodo desgasificado e de características floculentas, sedimenta facilmente, retornando a câmara de digestão e assegurando tempo de detenção e altas concentrações do lodo ativo no reator. O fluxo em movimento descendente do lodo desgasificado opera em contra-corrente ao fluxo hidráulico dentro do digestor e serve para promover a mistura necessária para um contato eficiente entre bactérias e águas residuárias homoganeamente distribuída.
 - A fração líquida do substrato continua em fluxo ascendente através do decantador, sendo retirada do reator mediante o dispositivo de coleta do efluente instalado. As bolhas de gás, uma vez separadas do lodo, são direcionadas pelas placas defletoras até canalização de saída, onde pode ser queimado, ou utilizado como combustível”
-

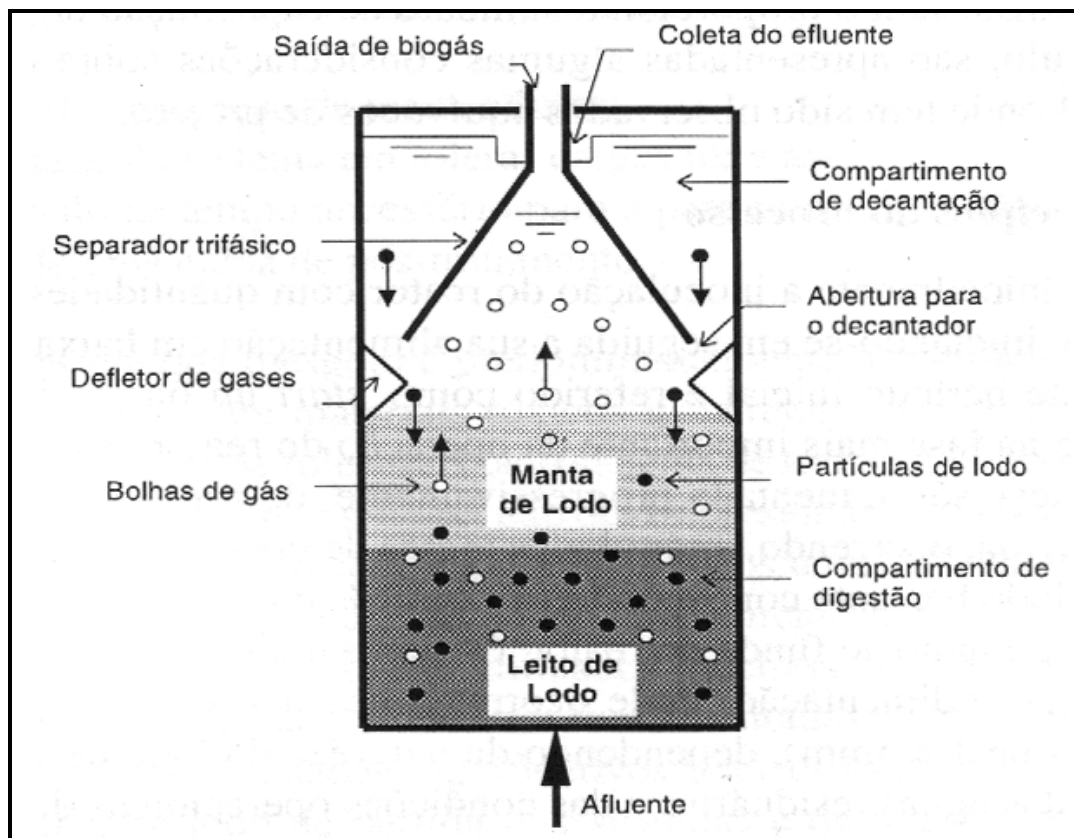


Figura 3.3: Desenho esquemática do reator UASB (CHERNICHARO, 1997).

3.3 – Digestão anaeróbia

A decomposição é um processo de oxidação biológica que pode ser realizado em presença de oxigênio livre ou na sua ausência. Na presença de O_2 , a oxidação realizada é completa. Sendo assim, a molécula orgânica totalmente quebrada, cedendo toda sua energia potencial disponível e formando como produto carbonáceo final o CO_2 desprovido de energia útil. Já nas reações anaeróbias, a oxidação é apenas parcial, levando a formação de produtos carbonáceos finais tais como CH_4 , álcoois ou ácidos graxos ainda com energia potencial disponível.

No processo de digestão anaeróbia, a conversão de substratos orgânicos em uma mistura de gases (Tabela 3.3), principalmente metano, é um processo biogênico complexo que envolve um número de populações microbiológicas ligados por

substratos individuais e produtos específicos (MALINA; POHLAND, 1992). Entretanto, outros microrganismos como protozoários (flagelados, amebas e ciliados), fungos imperfeitos e leveduras também podem estar presentes (SILVA, 1993).

Tabela 3.3: Composição do biogás formado na digestão anaeróbia.

Gases	Porcentagem no Biogás
Metano (CH ₄)	50% a 75%
Dióxido de Carbono (CO ₂)	25% a 40%
Hidrogênio (H ₂)	1% a 3%
Nitrogênio (N ₂)	0,5% a 2,5%
Oxigênio (O ₂)	0,1% a 1%
Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)	0,1% a 0,5%
Amônio (NH ₃)	0,1% a 0,5%
Monóxido de carbono (CO)	0% a 0,1%
Água (H ₂ O)	Variável

Fonte: Pires (2000).

3.3.1 – Cinética de consumo de substrato e formação de produto

Segundo Shieh *et al.* (1986), na década de 80, o grande avanço no desenvolvimento de sistemas anaeróbios para tratamento de águas residuárias, levou ao aprofundamento do conhecimento sobre os fenômenos fundamentais das reações de conversão biológica da matéria orgânica e despertou um grande interesse em desenvolvimentos e aplicações práticas de modelos cinéticos.

A cinética bioquímica estuda as velocidades de crescimento de organismos, do consumo de substratos e de formação de produtos. Foresti *et al.* (1999) sugerem que tais velocidades devam ser expressas, em termos matemáticos, por modelos que representem adequadamente à dinâmica dos processos.

O conhecimento dos parâmetros cinéticos são de extrema importância para a modelação do processo bioquímico, pois permite avaliar as velocidades de utilização de substrato e de crescimento de biomassa, em condições estabelecidas, de acordo com Zaiat *et al.* (1997).

Diversos parâmetros poderão influenciar na cinética de populações microbianas. Por exemplo, a cinética pode ser afetada pela composição da água residuária, pelo pH, temperatura do meio, por controles internos, pela adaptabilidade ou mesmo pela heterogeneidade das populações celulares. Além disso, as interações entre massa celular e o ambiente (meio), como transferências de nutrientes, de produtos e de calor, podem influenciar na cinética. Entretanto, Bailey e Ollis (1986) citam que não é prático, ou possível, formular um modelo cinético que inclua todos os aspectos e detalhes envolvidos na relação meio/biomassa, mas que devem ser feitas simplificações que tornem o modelo aplicável.

Os dados cinéticos, além de fornecerem informações sobre o crescimento e utilização do substrato por diversas culturas, podem ser úteis para a análise do sistema de tratamento e o aumento de escala dos reatores. Dessa forma, os parâmetros cinéticos e operacionais podem ser equacionados para a verificação das relações existentes entre tais parâmetros e, conseqüentemente, da influência da cinética sobre a operação. Foresti *et al.* (1999) sugerem que essa análise pode ser obtida através de balanços de materiais em reatores bioquímicos utilizados para o tratamento de águas residuárias. Shieh *et al.* (1986) citam que há necessidade de estabelecerem-se procedimentos experimentais que permitam elucidar as etapas envolvidas no processo de conversão biológica.

Uma vez que os parâmetros cinéticos são dependentes não só das características do lodo e da composição do substrato, como também das condições ambientais, necessitam ser calculados especificamente para cada tipo de biomassa, de água residuária, e nas condições ambientais de trabalho. Segundo Viera *et al.* (1996), é

desejável que um modelo simples e rápido esteja disponível para executar estudos cinéticos, para cada condição específica.

McCarty e Lawrence (1970) desenvolveram duas equações básicas para descrever a cinética do processo anaeróbio. A primeira descreve a relação entre a velocidade de crescimento líquido de biomassa e a velocidade de utilização de substrato:

$$\boxed{\frac{dX}{dt} = Y \times \frac{dS}{dt} - b \times X} \quad (3.1)$$

onde:

dX/dt – representa a velocidade de crescimento líquido de biomassa por unidade de volume de reator, ($M.L^{-3}.T^{-1}$);

Y – coeficiente de produção celular, dX/dS , adimensional;

dS/dt – representa a velocidade de utilização de substrato por unidade de volume de reator, ($M.L^{-3}.T^{-1}$);

b – coeficiente de decaimento celular, [T^{-1}];

X – concentração de biomassa, [$M.L^{-3}$].

A segunda equação relaciona a velocidade de utilização de substrato com as concentrações de microorganismo e substrato presentes no meio:

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = -\frac{r_{max} \times S \times X}{K_s + S}} \quad (3.2)$$

onde:

dS/dt – representa a velocidade de utilização de substrato por unidade de volume de reator, ($M.L^{-3}.T^{-1}$);

r_{max} – velocidade máxima específica de utilização de substrato, (T^{-1});

S – concentração de substrato, ($M.L^{-3}$);

K_S – constante de meia velocidade, numericamente igual à concentração de substrato quando $dS/dt = \frac{1}{2} r_{max}$, $[M.L^{-3}]$.

Para os casos extremos de S muito alto ($S \gg K_S$) e S muito pequeno ($S \ll K_S$), a Equação 3.2 pode ser simplificada às seguintes funções descontínuas:

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = r_{max} \times X} \quad (S \gg K_S) \quad (3.3)$$

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = r'_{max} \times X \times S} \quad (S \ll K_S) \quad (3.4)$$

Onde:

$$\boxed{r'_{max} = \frac{r_{max}}{K_S}} \quad (3.5)$$

onde:

r'_{max} – constante cinética de primeira ordem, numericamente igual a r_{max}/K_S , ($L^3.M^{-1}.T^{-1}$);

A Equação 3.3 representa uma equação de Ordem Zero com relação à concentração de substrato, enquanto que a Equação 3.4 representa uma equação de Primeira Ordem.

Alguns métodos foram apresentados na literatura para estimativa dos parâmetros cinéticos no tratamento anaeróbio de águas residuárias.

Shieh *et al.* (1986) desenvolveram uma metodologia utilizando um reator cujo biofilme cresce sobre um disco rotativo. As velocidades de rotação (v) do disco

variaram na faixa de 30 a 150 rpm, para minimizar a condição de resistência à transferência externa de massa. Em experimentação preliminar, com o biofilme delgado, as limitações à transferência de massa externa foram desprezíveis para $(v) = 150$ rpm, sendo que, a partir dessa velocidade rotacional, não houve aumento da velocidade de utilização de substrato. A resistência interna à transferência de massa foi avaliada pela variação da espessura do biofilme. Quando a velocidade de utilização de substrato permaneceu constante, com o decréscimo da espessura do biofilme, os parâmetros cinéticos aparentes foram considerados intrínsecos.

Kus e Wiesmann (1995) determinaram os parâmetros cinéticos de crescimento e a constante cinética de inibição para degradação anaeróbia de acetato e propionato, operando simultaneamente dois reatores, contendo cultura mista de células imobilizadas em espuma de poliuretano, com temperatura controlada a 35°C. A resistência à transferência de massa foi avaliada experimentalmente, empregando-se matrizes de espuma de poliuretano. Em um reator, foram utilizadas partículas cúbicas da espuma, em 1 cm de lado, no outro reator, as espumas foram utilizadas na forma de discos com 1 cm de diâmetro e 0,4 cm de altura, ambos com a mesma concentração de biomassa imobilizada. Os autores consideraram a resistência externa desprezível, pois as velocidades de utilização do substrato foram iguais em ambos os reatores e concluíram que o tamanho das partículas não influenciou o processo.

Vieira *et al.* (1996) apresentaram um método para estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos, em sistemas contendo biomassa anaeróbia imobilizada em espuma de poliuretano, com temperatura controlada de 30°C. Para avaliar e minimizar a resistência externa à transferência de massa, uma incubadora rotativa orbital ("Shaker") foi utilizada, com velocidades de rotação entre 50 e 300 rpm. Conclui-se que a resistência à transferência de massa foi minimizada com velocidades de rotação iguais ou maiores que 150 rpm. Para minimizar a resistência à transferência de massa intraparticular, foram utilizadas relações de

DQO/SSV (Sólidos Suspensos Voláteis), que resultassem em velocidades de reação muito baixas. Nessas condições, a cinética bioquímica foi considerada a etapa limitante do processo. Devido à alta velocidade de agitação, a conformação prévia da biomassa, no interior das matrizes de poliuretano, foi destruída. Mesmo assim, o método garantiu a minimização das resistências à transferência de massa. No entanto, o método proposto é aplicável à estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos de lodo anaeróbio firmemente aderido ao suporte, ou de lodo granular, caso a integridade dos grânulos possa ser mantida nas condições experimentais impostas pelo método.

Zaiat *et al.* (1997) desenvolveram um método para estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos da expressão de Monod, r_{max} e K_S e, para avaliação dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida, utilizando reator diferencial, com volume de 10mL, temperatura a 30°C, com substrato sintético à base de glicose, e lodo anaeróbio imobilizado em espuma de poliuretano. A resistência à transferência de massa decresceu à medida que a velocidade superficial do líquido foi aumentada, resultado atribuído ao decréscimo da camada de líquido estagnada ao redor das biopartículas. Através dos perfis temporais, para cada velocidade superficial do líquido aplicada ao reator diferencial, foram estimados os parâmetros cinéticos aparentes e, aplicando-se um método de extrapolação gráfica, foram determinados os parâmetros cinéticos intrínsecos.

3.3.2 – Etapas da digestão anaeróbia

Para maior compreensão das reações bioquímicas e da microbiologia envolvida, esse processo biológico de tratamento foi dividido em 5 etapas: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese, Metanogênese e Sulfetogênese, sendo a última etapa mais detalhada devido ao enfoque deste trabalho.

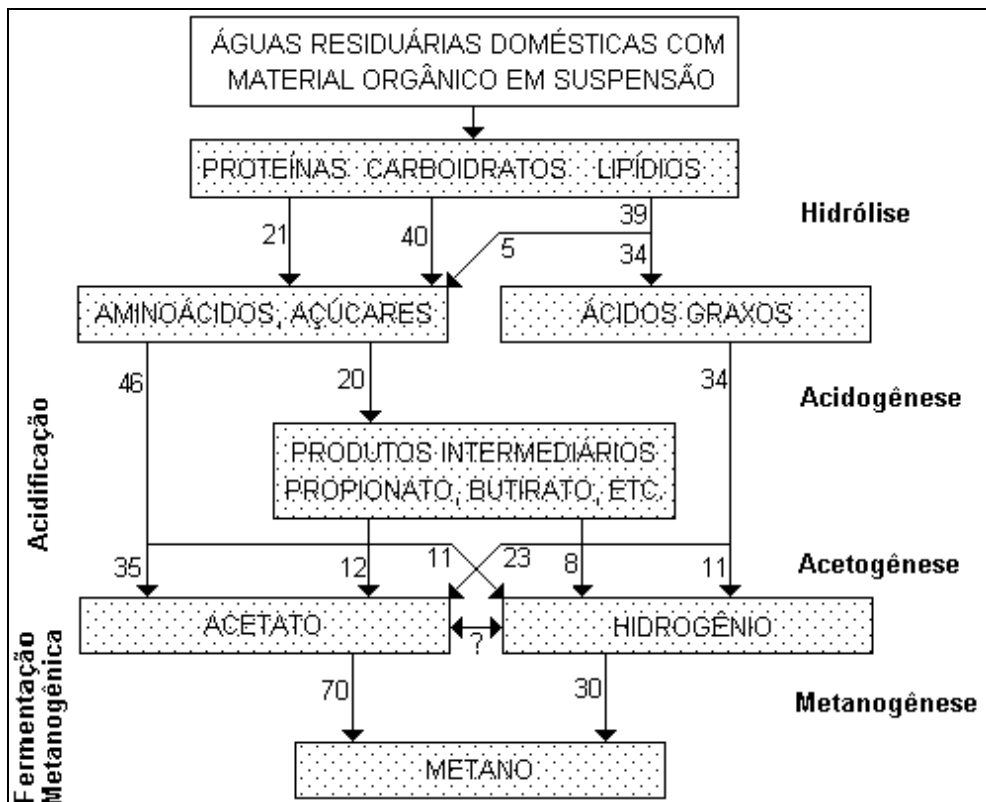


Figura 3.4: Seqüência de processos na digestão anaeróbia de macromoléculas complexas, onde os números referem-se a percentagens, expressas como DQO.

Fonte: Van Haandel e Lettinga (1994).

• Hidrólise

Uma vez que as bactérias não são capazes de assimilar matéria orgânica particulada, a matéria orgânica complexa é transformada em compostos solúveis mais simples (menor massa molar), através de enzimas extracelulares excretadas pelas bactérias fermentativas. Os aminoácidos são formados pela hidrólise das proteínas, enquanto que os carboidratos são hidrolisados em açúcares simples e os lipídios solúveis em ácidos graxos.

Os fatores que afetam o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado são: temperatura operacional do reator, tempo de residência do substrato, tamanho da população bacteriana, pH (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

- **Acidogênese**

Os compostos dissolvidos gerados na hidrólise são assimilados nas células das bactérias fermentativas e convertidos em compostos orgânicos simples, ácidos, álcoois e compostos minerais. Os principais produtos formados são ácido propiônico, ácido butírico, ácido acético, ácido láctico, ácido valérico, dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfídrico (H₂S), hidrogênio (H₂) e novas células microbianas. Em virtude da grande quantidade de ácidos gerados, essa etapa é denominada fase ácida.

A fermentação acidogênica é efetuada por um diverso grupo de bactérias, em que a maioria é anaeróbia estrita. No entanto, cerca de 1% consiste de bactérias facultativas que podem oxidar o substrato orgânico por via oxidativa. Isso é particularmente importante, uma vez que as bactérias anaeróbias estritas devem ser protegidas contra a exposição ao oxigênio eventualmente presente no meio (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). Segundo OLIVA (1997), a população acidogênica é a maior dentre as populações presente na digestão anaeróbia e consiste em cerca de 90% da população total dos digestores.

- **Acetanogênese**

Os produtos formados na acidogênese são transformados em substratos apropriados para as bactérias metanogênicas, acetato, H₂ e CO₂. No mínimo 50% da matéria orgânica carbonácea biodegradável é transformada em propionato e butirato, que são convertidos a acetato e hidrogênio pelas bactérias acetogênicas (CHERNICHARO, 1997). Cerca de 70% da DQO originalmente presente se converte em ácido acético (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Poucos estudos foram realizados visando identificar bactérias do grupo das acetogênicas. Esse grupo é provavelmente composto de muitas espécies bacterianas, possuindo diferentes fontes de energia.

- **Metanogênese**

As Arqueas Metanogênicas (AM) são as responsáveis por esta etapa do processo de digestão anaeróbia, sendo que esses microrganismos apresentam baixa taxa de crescimento e são mais suscetíveis a alterações ambientais, como choques de temperatura, oscilações do pH, altas concentrações de ácidos orgânicos e presença de material tóxico no meio reacional.

Segundo OLIVA (1997), 70% do metano produzido em um reator é produto da degradação do acetato pelas bactérias metanogênicas acetotróficas. Nesse processo o grupo carboxila do acetato é convertido em CO₂ e o grupo metil incorporado como metano. Ainda segundo este autor, o segundo grupo das bactérias metanogênicas chamadas de hidrogenotróficas é aquela capaz de produzir metano a partir de H₂ e CO₂.



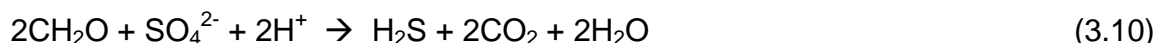
Conforme mostram as equações 3.5 – 3.9, grande parte da energia acumulada nas ligações químicas, disponível no substrato, é transformada em metano que é liberado para fase gasosa e não mais utilizado como fonte de energia pelos microrganismos.

Além dessas quatro etapas descritas anteriormente, o processo de digestão anaeróbia pode incluir, ainda, uma quinta fase, dependendo da composição química do despejo a ser tratado. Águas residuárias que contenham compostos de enxofre são submetidos à fase sulfetogênese, ou seja, redução de sulfato e formação de sulfeto.

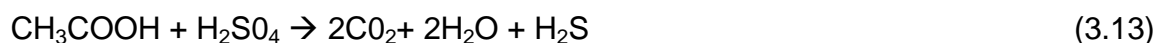
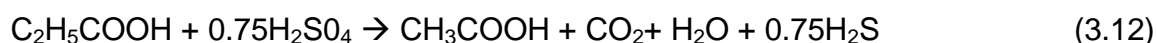
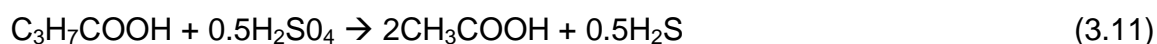
3.3.3 – Sulfetogênese

Os reatores para tratamento anaeróbio de águas residuárias contêm ecossistemas complexos nos quais há numerosas espécies de microrganismos. Em tais culturas mistas, com a presença de sulfato na água residuária, muitos dos compostos intermediários, formados através das rotas metabólicas passam a ser utilizados pelas Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), provocando uma alteração das rotas metabólicas no digestor anaeróbio (Figura 3.5) (CHERNICHARO, 1997).

O processo de redução global do sulfato, segundo Gibert *et al.* (2002), pode ser representado pela equação 3.10, onde CH₂O representa um composto orgânico.



Segundo KALYUZHNYI e FEDOROVICH (1998), a extensão das seqüências de reações para o processo de redução de sulfato pode ser feita pela incorporação das seguintes equações:



Assim, de acordo com o esquema estequiométrico proposto pelas equações 1 – 4, o processo de redução de sulfato ocorre com 4 diferentes substratos orgânicos: a

equação 3.11 representa o butirato; 3.12, o propionato; 3.13, acetato; e 3.14, hidrogênio.

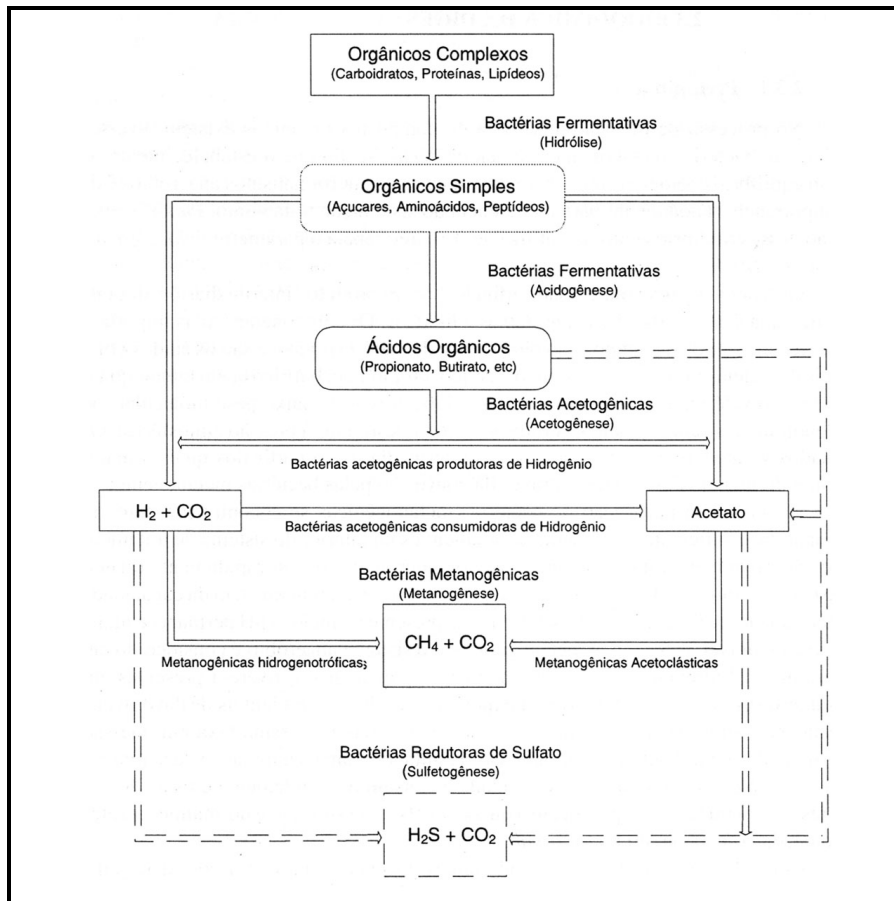


Figura 3.5: Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato.

Fonte: Chernicharo (1997).

Devido à espontaneidade do processo de redução de sulfato em reatores anaeróbios, alguns autores têm-se dedicado ao estudo desse processo quando os efluentes são provenientes de drenagem de mina ácida, lavagem de chaminé de gás, entre outros. LENS *et al.* (2002) comentam que o interesse por reatores com altas taxas de redução de sulfato começou, principalmente, a partir de 1990. KALYUZHNYI *et al.* (1997) estudaram a redução de sulfato em reator UASB utilizando o etanol como doador de elétron. Os resultados destes autores

demonstraram uma taxa acima de 80% de remoção de sulfato quando o reator operou com uma taxa de carga de sulfato acima de $6 \text{ g SO}_4^{2-}/(\text{L}\cdot\text{dia}^{-1})$.

Mas, em geral, a redução de sulfato em bioreatores anaeróbios tratando água residuária é um processo considerado indesejado dado que a produção de H_2S causa uma série de problemas, como toxicidade (O'FLAHERTY; COLLERAN, 2000), corrosão (VINCKE *et al.*, 2001), odor (LENS *et al.*, 2001), aumento da DQO no efluente líquido bem como reduz a qualidade e a quantidade de biogás (LENS *et al.*, 1998).

3.3.3.1 – Microbiologia e ecologia da redução de sulfato em reatores anaeróbios

Os Microrganismos Redutores de Sulfato (MRS) representam um grupo heterogêneo compreendendo o domínio das bactérias e o das arqueas. Por isso, alguns autores as classificam como procariontes redutores de sulfato (HANSEN, 1994). A classificação desses microorganismos atualmente baseia-se em análise de seqüência de 16S rRNA. Este método é normalmente relevante para a definição refinada do táxon, gênero e espécies de microorganismos redutores de sulfato (RABUS *et al.*, 2000).

Segundo Rabus *et al.* (2000), as Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) se agrupam em três principais linhagens, a subclasse Delta das Proteobactérias, com mais de vinte e cinco gêneros, as bactérias Gram-positivas como os gêneros *Desulfotomaculum* e *Desulfosporosinus*, e a divisão formada pelas *Thermodesulfobacterium* e *Thermodesulfovibrio*. Resumem-se a gêneros atualmente conhecidos de bactérias e arqueas redutoras de sulfato.

A característica principal das BRS é a utilização do sulfato como aceptor de elétrons terminal, reduzindo-o a sulfeto, no entanto, algumas poucas espécies, por exemplo, a *Desulfuromonas acetoxidans*, em vez de reduzir o sulfato reduz o

enxofre a sulfeto. Nesse caso, segundo Hamilton (1985), como a produção de sulfeto é o evento mais significativo em termos da ecologia dessa bactéria, sugere-se que é mais correto referenciar esta bactéria específica como geradora de sulfeto ou sulfetogênica.

As BRS são consideradas um grupo muito versátil de microrganismos, capazes de utilizar uma ampla gama de substrato. Muitos dos substratos das bactérias e arqueas redutoras de sulfato são produtos típicos da fermentação e produtos intermediários da degradação de certos aminoácidos, glicerol e ácidos graxos (HANSEN, 1993).

Nielsen e Hvitved-Jacobsen (1988) conduziram um estudo sobre o impacto do composto orgânico selecionado na produção de H_2S num reator composto por biofilme. Quatro substratos foram usados para o crescimento do biofilme: (A) água residuária doméstica; (B) água residuária rica em compostos de proteína; (C) água residuária rica em carboidratos; (D) água residuária sintética com lactato. Algumas observações importantes podem ser feitas sobre os resultados obtidos por esses autores:

- Na maioria dos casos a taxa de redução de SO_4^{2-} para uma fonte específica de carbono é muito menor do que na presença de substratos diversificados. A redução de sulfato procedeu otimamente na presença de substratos orgânicos diversificados usados para o crescimento do biofilme.
 - No caso de uma água residuária com características particulares (ex. rica em carboidratos), o composto orgânico selecionado com as mesmas características (ex. glucose) teve um impacto mais pronunciado sobre a redução de sulfato.
 - Hidrogênio teve um impacto drástico sobre a redução de sulfato, indicando que a atividade enzimática da *hydrogenase* deve ser incluída nos cálculos de formação de H_2S .
-

Na ausência de um aceptor de elétrons, as BRS são capazes de crescer mediante uma reação acetogênica ou fermentativa, usando piruvato, lactato ou etanol como substratos orgânicos. Em culturas mistas, como as existentes em biorreatores para tratamento de esgotos, as BRS passam a competir com outras bactérias por substratos comuns. Em geral, a competição de substrato em sistemas anaeróbios é possível em 3 níveis: entre BRS e bactérias fermentativas (acidogênese) por açúcar e aminoácidos; entre BRS e Bactérias Acetanogênicas (BA) por substratos sintróficos, como ácidos graxos voláteis e etanol; e entre BRS e Bactérias Metanogênicas (BM) por substratos metanogênicos diretos (acetato e hidrogênio). A importância desta competição determina o grau de produção de metano e sulfeto, sendo um dos fatores chave para essa competição a relação DQO/sulfato (LENS *et al.*, 1998).

De acordo com Hulshoff Pol *et al.* (2001), em ambientes onde o sulfato está presente, as BRS irão competir contra o consórcio metanogênico por substratos comuns como hidrogênio, acetato e metanol. Comparadas com as bactérias metanogênicas, as BRS são muito mais versáteis. Compostos como propionato e butirato, os quais requerem consórcios sintróficos em ambientes metanogênicos, podem ser degradados discretamente por espécies simples de BRS. As propriedades cinéticas das BRS, BM e BA podem ser usadas para prever as conseqüências da competição por estes substratos comuns (LOVLEY *et al.*, 1982).

Afirmaram Hulshoff Pol *et al.* (2001) que, em bioreatores anaeróbios geralmente as *Methanosaeta sp.*, são consideradas as mais importantes arqueas metanogênicas acetoclásticas. Estas têm uma afinidade pelo acetato mais elevada que a *Methanosarcina sp.*; seu K_s está em torno de 0,4 mM (JETTEN *et al.*, 1992). Duas espécies de BRS abundantes e degradadoras de acetato, *Desulfohabdus amnigenus* e *Desulfobacca acetoxidans*, possuem propriedades cinéticas apenas ligeiramente melhores do que as *Methanosaeta sp.* (OUDE ELFERINK *et al.*, 1999).

Juntando as informações cinéticas, parece que a taxa de crescimento das BRS degradadoras de acetato é apenas ligeiramente maior do que as BM. Portanto, pode-se esperar que o número de células inicial relativo afete o resultado dos experimentos de competição (OMIL *et al.*, 1998). Esse é em particular o caso do lodo metanogênico de bioreatores, onde a maior parte da biomassa microbiana pode consistir de *Methanosaeta*. Quando bioreatores metanogênicos são alimentados com sulfato, as poucas BRS degradadoras de acetato iniciais têm de competir contra imensos números de espécies de *Methanosaeta* acetoclásticas. Visser (1995) simulou a competição entre as BM e BRS com um valor de K_s para acetato de 0,08 e 0,4 mM respectivamente, e diferentes relações iniciais de microrganismos. Iniciando com uma relação de BM/BRS de 10^4 , já seria necessário um ano para que o número de BRS degradadoras de acetato e o número de BM degradadoras de acetato se tornasse o mesmo. Contudo, os experimentos de Visser (1995) em reatores UASB por um período longo, mostraram que as BRS são capazes de vencer a competição.

Sekiguchi *et al.* (1999) constataram, a partir de estudos realizados através da técnica F.I.S.H.-16S rRNA por Oligonucleotídeos Marcados que, em grânulos de lodo mesofílico e termofílico provenientes de reatores UASB, estavam presentes bactérias da espécie *Desulfobulbos*, sendo que as células detectadas estavam localizadas nas camadas externas das seções dos grânulos mesofílicos examinados. A água residuária utilizada no experimento continha aproximadamente 300 mg/L de propionato e 80 mg/L de sulfato, sendo que cerca de 3% da DQO global removida teria sido oxidada via redução de sulfatos. Por conseqüência, conclui-se que as células detectadas contribuíram para a oxidação do propionato associada à redução de sulfato.

3.3.3.2 – Influência da relação DQO/Sulfato

A extensão na qual a redução de sulfato pode ser a principal rota na mineralização da matéria orgânica depende de diversos fatores, tais como: a relação DQO/SO_4^{2-} ,

a concentração de sulfato, a composição da água residuária afluyente e fatores ambientais como temperatura e pH (VISSER, 1995).

A relação DQO/SO_4^{2-} tem sido considerada um dos fatores-chave na competição entre Bactérias Metanogênicas (MM) e Bactérias Redutores de Sulfato (BRS) (COLLERAN *et al.*, 1995). Até recentemente, considerava-se que uma relação DQO/SO_4^{2-} maior que 10 fosse um pré-requisito para o sucesso do tratamento anaeróbio, pois acreditava-se que relações mais baixas seriam prejudiciais a metanogênese porque produziriam concentrações excessivas de sulfeto no reator. Entretanto, Hilton e Archer (1988) e Méndez *et al.* (1989) relataram sobre tratamentos bem sucedidos sob relações DQO/SO_4^{2-} de 8, 5 e 3, respectivamente.

Teoricamente, uma determinada água residuária com relação DQO/SO_4^{2-} de 0,67 pode ter a quantidade de matéria orgânica completamente oxidada via redução de sulfato, pois um mol de oxigênio pode receber quatro moles de elétrons, o que significa que a capacidade de receber elétrons por 1 mol de SO_4^{2-} equivale a capacidade de 2 moles de O_2 , ou 0,67 gramas de O_2 por grama de SO_4^{2-} . Quando a relação DQO/SO_4^{2-} for superior a 0,67, a remoção de matéria orgânica só poderá ser completa se, além da redução de sulfato, ocorrer a metanogênese (LENS *et al.*, 1998).

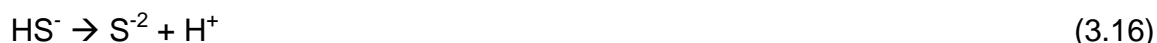
Estudos conduzidos por Hilton e Oleszkiewicz (1998) demonstraram a importância da relação DQO/Sulfato, e observaram que, sob valores maiores que 1,6, o lactato foi degradado principalmente por via metanogênica, enquanto que, sob valores menores que 1,6, a sulfetogênese tornou-se o processo dominante. De fato, as Bactérias Metanogênicas Acetotróficas (BMA) predominam nas relações DQO/sulfato que excedem a 2,7, ao passo que as Bactérias Redutoras de Sulfato Acetotróficas (BRSA) tornam-se os organismos predominantes nas relações DQO/Sulfato abaixo de 1,7 (CHOI e RIM, 1991). Em relações DQO/Sulfato intermediárias (entre 1,7 e 2,7), as BMA e as BRSA competem entre si ativamente pelos substratos disponíveis.

Tabela 3.4: Resumo das relações DQO/Sulfato estudada por diferentes autores

AUTOR	RELAÇÃO DQO/SULFATO
HILTON e OLESZKIEWICZ (1988)	> 1,6 : Lactato foi degradado vi MM < 1,6 : Sulfetogênese foi dominante
HILTON e ARCHER (1988)	8,0 (tratamento bem sucedido)
MÉNDEZ (1989)	5,0 (tratamento bem sucedido)
CHOI e RIM, (1991)	1,7 a 2,7 (tanto as BRS como as BM forma muito competitivos)

3.4 – Características físico-químicas do sulfeto

O sulfeto produzido em reator anaeróbio é distribuído entre S^{-2} , HS^{-} e H_2S_{aq} em solução, H_2S no biogás e sulfetos metálicos insolúveis de acordo com equilíbrio químico e físico. O sulfeto de hidrogênio em solução é um ácido fraco e se dissocia como descrito nas Reações 3.15 e 3.16.



O valor de pKa para o primeiro equilíbrio de dissociação do H_2S é de 6,9 à temperatura de 30°C (LIDE, 1993). Conseqüentemente, pequenas variações de pH na faixa entre pH = 6,0 e pH = 8,0 podem afetar significativamente a concentração de H_2S . O equilíbrio entre o H_2S em solução e o H_2S na fase gasosa é governado pela lei de Henry (Equação 3.6)



O coeficiente de absorção α do H_2S está em torno de 1,99 à temperatura de 30°C (WILHELM *et al.*, 1997). Portanto, o *stripping* do H_2S pelo biogás produzido pode diminuir significativamente a concentração de H_2S na fase líquida.

Pode-se observar que a dissociação está relacionada com o pH e a temperatura. As espécies HS^- e S^{2-} são altamente solúveis em água (2800 ml.L^{-1} a 30°C). O H_2S pode estar presente na fase gasosa ou dissolvida, enquanto que sob um pH 5,0, somente 1% está na forma de HS^- . Se o pH está acima de 8,0 não se encontra na forma não dissociada (H_2S). Já em pH 7,0, 50% do sulfeto encontra-se na forma não dissociada (H_2S).

O H_2S tem massa molecular de 34 g e é encontrado, em condições normais, em estado gasoso (daí ser chamado também de gás sulfídrico), liquefazendo-se a -62°C sob pressão de uma atmosfera ou a 25°C sob pressão de 25 atmosferas. A temperatura de 25°C e a pressão atmosférica, 1 litro de H_2S pesa 1,40 g dos quais 1,32 g em enxofre, isto quer dizer uma concentração de 1 (um) mil PPM (partes por milhão), em volume, pesa 1,32 mg em enxofre por litro.

Uma característica importante é a seguinte: sendo a pressão parcial do H_2S na atmosfera normalmente desprezível, qualquer agitação no meio líquido provoca seu desprendimento na mesma proporção anterior, em função do pH, pois o equilíbrio é estabelecido, por si, quase instantaneamente.

3.5 – Problemas Relacionados com Formação de Sulfetos em Sistemas Anaeróbios

A produção de sulfetos é o maior problema associado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias contendo sulfato. De acordo com Cadavid (1997), a redução do sulfato pode causar variados problemas nos processos de tratamento anaeróbios. O biogás produzido contém, normalmente, altos teores de H_2S , um gás altamente tóxico, malcheiroso e corrosivo, cuja remoção do biogás é bastante dispendiosa. A formação do sulfeto pode, também, induzir a precipitação de metais não alcalinos, e reduzir a sua disponibilidade para os microrganismos, resultando em quedas na produção do biogás (ISA *et al.*, 1986). Além disso, os sulfetos são fortemente

inibidores da metanogênese e exercem alta demanda de oxigênio no efluente (GALAVOTI, 2005).

A produção de sulfeto pode causar os seguintes problemas técnicos ao processo anaeróbio:

- O sulfeto é tóxico aos Microrganismos Produtores de metano (MPM), Microrganismos Acetogênicos (MA) e as BRS. Sob condições anaeróbias, é altamente reativo, corrosivo e tóxico para microrganismos, plantas, animais e para o homem (WIDDEL, 1988).
- No caso do tratamento anaeróbio de águas residuárias contendo o íon sulfato, parte dos compostos orgânicos existentes nessas águas é usada pelas BRS preferencialmente em relação aos MPM, e por isso não sofrem conversão a metano. Isto resulta num baixo rendimento na produção de metano por unidade de despejo orgânico e, conseqüentemente, afeta de modo negativo o balanço energético global do processo. Além disso, a qualidade do biogás é reduzida, bem como parte do sulfeto produzido termina como H_2S no biogás. A remoção do H_2S no biogás é, portanto, usualmente necessária.
- Parte do sulfeto está presente no efluente do reator anaeróbio. Isso resulta numa diminuição da eficiência global de tratamento do sistema, com o sulfeto contribuindo também para a DQO das águas residuárias, já que são requeridos dois moles de oxigênio por mol de sulfeto oxidado completamente a sulfato. Além do mais, o sulfeto pode prejudicar a eficiência do sistema de pós-tratamento aeróbio, causando, por exemplo, a fluorescência de algas em lagoas, ou o intumescimento do lodo ativado. Desse modo, pode ser necessário um sistema extra de pós-tratamento com finalidade de remover o sulfeto das águas residuárias.

Todavia, Hulshoff Pol *et al.* (2001) relatam medidas que podem ser tomadas para reduzir a concentração de sulfeto no reator, as quais permitem a integração de metanogênese e redução de sulfato (Tabela 3.5).

Tabela 3.5: Medidas para redução de sulfeto no reator.

MEDIDA	PROCEDIMENTOS
A) Diluição da concentração Afluente de H ₂ S	A1 - Águas de processo isentas de sulfato A2 - Recirculação do efluente após um procedimento de Remoção do sulfeto por: A2.1) "Stripping" do sulfeto A2.2) Precipitação de sulfeto A2.3) Oxidação biológica do sulfeto a enxofre elementar Com oxigênio, nitrato ou luz solar. A2.4) Oxidação química a enxofre elementar A3 - Sulfato férrico, quelado. A4 - Sulfato férrico, reator de membrana extratora.
B) Diminuição da concentração de H ₂ S não-ionizada	B1 - Elevação do pH do reator B2 - Elevação da temperatura do reator B3 - Precipitação do sulfeto, por exemplo, com sais de ferro B4 - "Stripping" de líquido do reator utilizando: B4.1) Alto grau de mistura interna no reator B4.2) Recirculação do biogás após lavagem do mesmo B5 - Outro gás de "stripping" (por exemplo, N ₂ ou ar)
C) Separação da produção de H ₂ S e metanogênese	C1 - Digestão anaeróbia em 2 estágios C2 - Reator USSB (Upflow Staged Sludge Bed Reactor)
D) Inibição Seletiva de BRS	D1 - Análogos de sulfato (por exemplo: MoO ₄ ⁻²) D2 - Elementos de transição (por exemplo: Cu, Co, Zn ou Ni) D3 - Antibióticos

Fonte: Hulshoff Pol *et al.* (2001)

Além dos problemas citados anteriormente, deve-se ressaltar a problemática do odor causa pela formação de sulfeto na forma não ionizada (H₂S) nos sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos (Figura 3.6). A existência de odores associada às ETE tem sido responsável, pela rejeição que a comunidade manifesta à instalação dessas unidades. O H₂S tem um odor característico de ovo podre e é altamente tóxico. De acordo com os limites estabelecidos pela Environmental Protection Agency (U.S. EPA 1974) para o controle de sulfeto em sistemas de tratamento de esgoto, o H₂S a uma concentração de 300 ppm no ar já apresenta possibilidade de ser letal. Quando essa concentração é relacionada ao tempo de exposição do homem, observa-se que o limite de toxidez para o indivíduo da espécie humana é de 0,07% por 2 minutos.

A sensibilidade olfativa de um indivíduo diminui com o tempo de exposição ao gás sulfídrico. Assim a presença do H₂S pode, por hipótese, não ser mais percebida após algum tempo de exposição. Contudo, o que torna o sulfeto mais perigoso é o efeito anestésico acima de 400 ppm o que, segundo a Water Pollution Control

Federation (1976) citado por Takahashi (1983), provoca a insensibilidade ao seu odor rapidamente, justamente no ponto de risco da possibilidade da concentração letal.

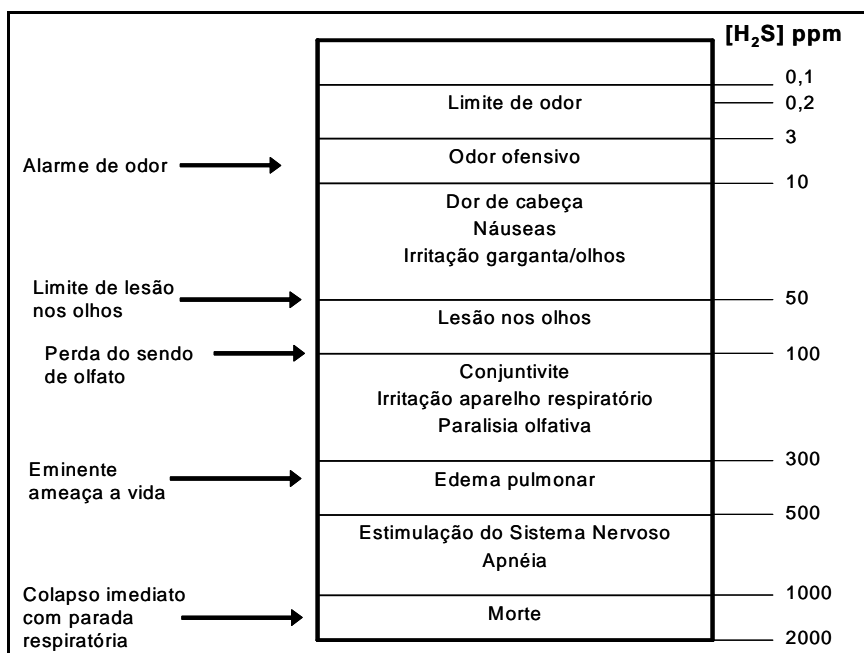


Figura 3.6: Toxicidade do Sulfeto de Hidrogênio (EPA, 1985)

3.6 – Remoção Biológica de Sulfeto em Águas Residuárias

Efluentes líquidos contendo sulfeto são gerados por inúmeras atividades industriais, além de efluentes de processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias. O sulfeto pode ser oxidado, empregando-se sistemas de aeração não catalisados ou biocatalisados, eletroquimicamente, ou quimicamente, utilizando-se cloro, ozônio, permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio, com produção de enxofre elementar, tiosulfato ou sulfato, dependendo do pH. Outros métodos considerados convenientes para remoção de sulfeto são: precipitação com íons metálicos e o *stripping* do H₂S. Entretanto, os consumos de substâncias e de energia, além da geração de resíduos constituem em desvantagens da utilização desses processos (LENS *et al.*, 1998).

Silva *et al.* (2002) observaram em reator operado sob condição sulfetogênica, em pontos de amostragem expostos a luz, o crescimento de bactérias que utilizam o íon sulfeto como doador de elétrons e realizam fotossíntese na ausência de oxigênio. A análise por meio de fluorescência de Raios X com dispersão de energia (EDXRF) revelou que o precipitado formado sobre o material suporte utilizado para imobilização de BRS continha 74% de elemento enxofre, sendo que dessa porcentagem, 87% correspondiam à forma elementar de S⁰.

A oxidação biológica de sulfeto a enxofre elementar pode ocorrer em condições aeróbias, anóxicas ou anaeróbias. Sob essas condições, oxigênio, nitrato ou dióxido de carbono, respectivamente, são usados como aceptores de elétrons. Em condições anaeróbias, microrganismos dos gêneros *Chlorobiaceae* e *Chromatiaceae* utilizam os elétrons do sulfeto para redução e assimilação de CO₂ e obtém energia a partir da luz solar. A utilização desses microrganismos no processo pode requerer iluminação artificial para compensar a perda de luminosidade devida ao aumento da turbidez. Buisman *et al.* (1991) relataram sobre remoção de sulfeto em reatores de biofilme pelas sulfobactérias incolores, as quais convertem sulfeto a enxofre elementar. Esses autores reportaram que foram obtidas eficiências de remoção acima de 90 %, sob tempos de retenção hidráulica de 19 minutos.

Outros microrganismos, não fotossintetizantes, oxidam sulfeto a enxofre ou a sulfato, reduzindo oxigênio e nitrato à H₂O e N₂, respectivamente. Nesses processos, CO₂ é a principal fonte de carbono, *Thiobacillus sp.* Tem alta afinidade por sulfeto, permitindo que sua utilização seja competitiva com os processos químicos oxidativos. Enxofre pode ser produzido mediante a oxidação incompleta de sulfeto por *Thiobacillus sp.* É importante ressaltar que, sob condições limitadas de oxigênio (OD ≤ 0,1 mg.L⁻¹) S⁰ é o principal produto final da oxidação de sulfeto. Sua formação requer quatro vezes menos oxigênio, comparado com a oxidação completa, consumindo menos energia, sendo que o enxofre residual pode ser recuperado por sedimentação.

4 - MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) localizada no campus universitário da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) durante o período de 30/01/2007 a 07/03/2007, sendo as análises desenvolvidas no Laboratório de Saneamento (LABSAN), situado no Centro Tecnológico da mesma universidade.

Neste tópico descreve-se o procedimento experimental, a ETE – UFES, com ênfase ao reator UASB; os locais de amostragem, os métodos utilizados para determinação da DQO, Sulfato, Sulfeto e BRS, além dos testes estatísticos realizados.

4.1 – Descrição da ETE – UFES

A ETE - UFES foi concebida sob a orientação do Professor Ricardo Franci Gonçalves entrando em operação a partir de 1997 (D'AL COL *et al.*, 2001). Essa ETE é destinada ao tratamento de esgotos sanitários oriundos do bairro Jardim da Penha (Vitória-ES), localizado nas proximidades do Campus Universitário. Ela foi projetada para atender uma população de 800 habitantes, sendo composta por um sistema de tratamento de esgoto do tipo UASB + BFA, que consiste na associação de um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) com pós-tratamento do seu efluente em um Biofiltro Aerado Submerso.

Parte do esgoto do bairro Jardim da Penha é recalçada para elevatória da ETE-UFES, através de uma bomba submersível posta no interior da elevatória operada pela Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN). Na ETE – UFES o esgoto bruto, bombeado da elevatória de Jardim da Penha, passa por um gradeamento na entrada da elevatória (Figura 4.1 – A). Do interior da elevatória, o esgoto é bombeado até a caixa de areia (Figura 4.1 – B) no ponto do reator UASB, sendo o efluente do mesmo encaminhando ao BFA (Figura 4.1 – C) e, em seguida, dirigido para o decantador (Figura 4.1 – D).

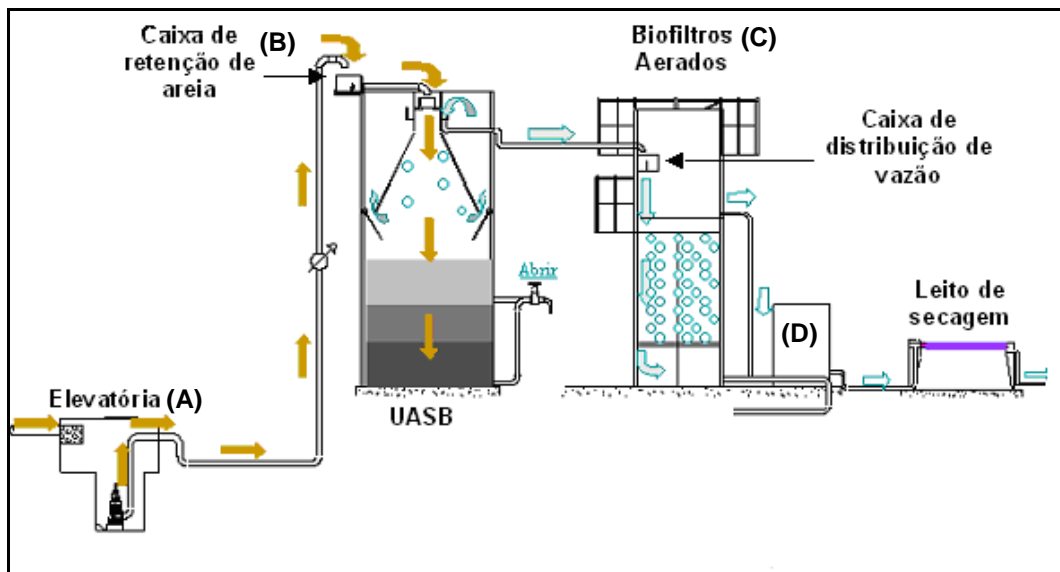


Figura 4.1: Fluxograma com as principais estruturas da estação de tratamento de esgoto da UFES. Adaptado de LOPES, 2006.

4.1.1 – Característica do reator UASB

O reator UASB, alvo desta pesquisa, possui seção quadrada de 2,3m de lado e 5,3 m de altura, com 12 torneiras acopladas, sendo 6 de cada lado ao longo da altura, para avaliação do perfil de lodo, com um volume útil de aproximadamente 28,0 m³ (Figura 4.2).

O reator operou com uma vazão afluente média de aproximadamente (Q_A) 1,0 L/s e tempo de detenção hidráulica de 8,0 (oito) horas. O reator UASB da ETE – UFES funciona de forma similar aos outros UASB onde, por gravidade, o esgoto escoar por tubos de aço para a base do reator, sendo distribuído uniformemente pelo fundo do mesmo. Após passar pela manta de lodo estabilizado, rico em bactérias anaeróbias, sofre degradação e o efluente tratado é recolhido em canaletas no topo do reator.

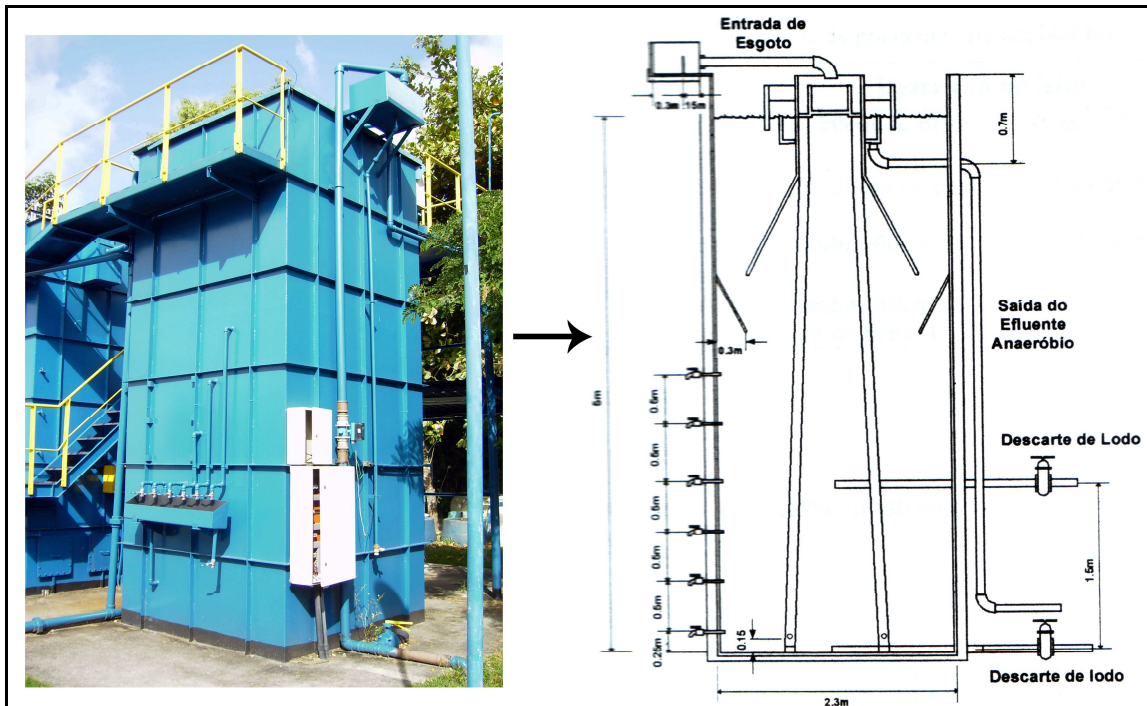


Figura 4.2: Reator UASB utilizado no estudo com suas principais características.

4.2 – Procedimento Experimental

As amostras coletadas derivaram de 5 diferentes pontos do reator UASB, sendo estes: Afluente (Caixa de Areia - CA); Lodo anaeróbico de 3 diferentes alturas (0,25 m - UASB1; 1,25 m - UASB2; 2,25 m - UASB3) e efluente do reator (Figura 4.3). Como o objetivo deste trabalho era avaliar a produção de sulfeto no reator UASB, foi necessário considerar a variação temporal dos parâmetros. Dessa forma, para cada ponto, estimou-se um tempo t (horas) determinado a partir do Tempo de Detenção Hidráulica do reator.

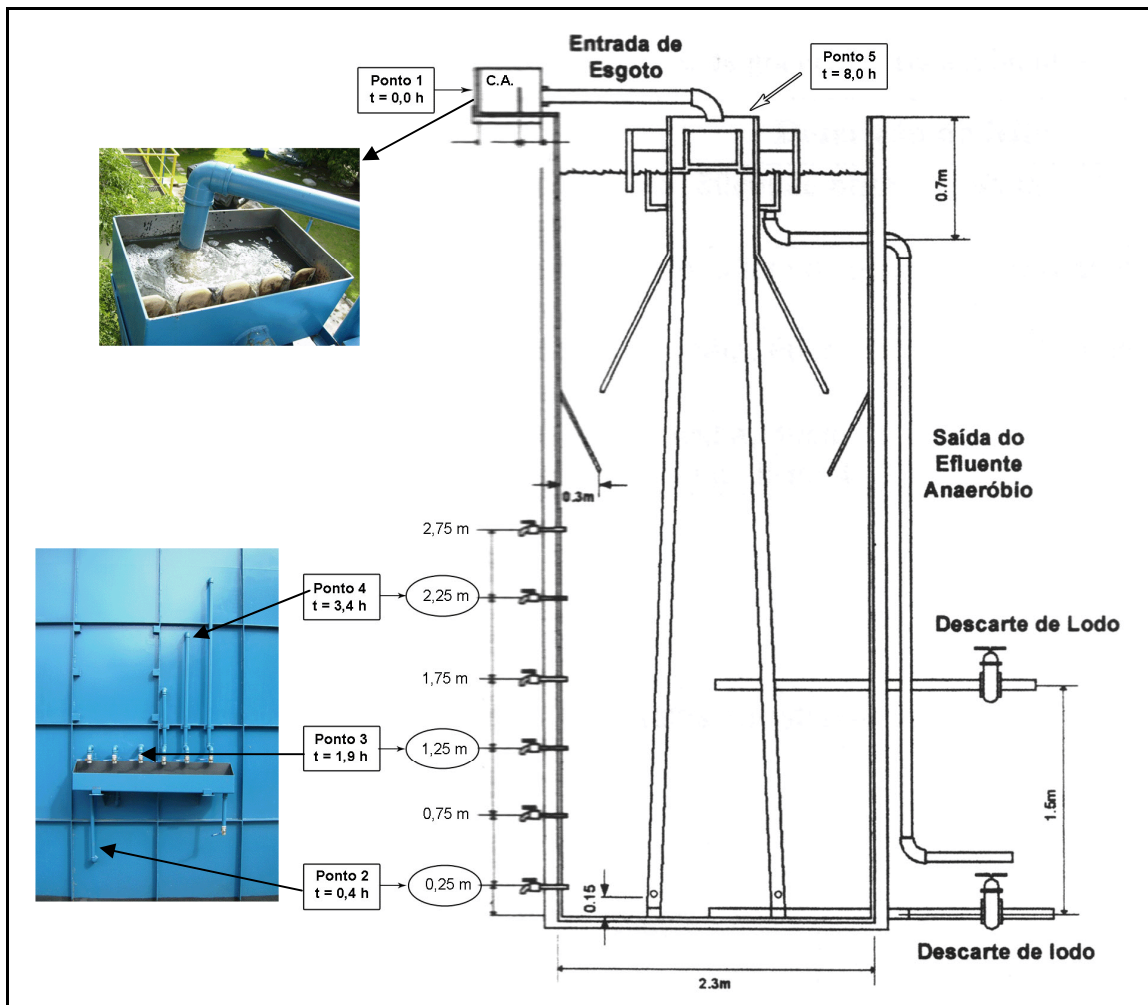


Figura 4.3: Vista em corte do reator UASB com os locais de amostragem e seus respectivos tempos.

Os parâmetros analisados em cada local estão apresentados na Tabela 4.1. Cabe ressaltar que as amostragens de Bactérias Redutoras de Sulfato não seguiram um tempo pré-estabelecido, ou seja, as amostras foram coletadas todas ao mesmo tempo. Para a determinação da concentração dos parâmetros DQO, Sulfato e Sulfeto, as amostras foram coletadas em duplicatas (duas amostras ao mesmo tempo), utilizando-se frascos apropriados, sendo as análises realizadas imediatamente após a coleta das amostras. Ao todo, realizaram-se 20 campanhas para análise dos parâmetros DQO, sulfato e sulfeto e 11 campanhas para BRS.

As campanhas de monitoramento foram feitas em dias onde não houve registros de chuvas, pois as chuvas poderiam afetar diretamente a qualidade do esgoto afluente a ETE-UFES, como verificado por Sá (2004), em função da elevação do nível do lençol freático e conseqüente infiltração de água salina na rede coletora que abastece a ETE localizada em região vizinha ao manguezal.

Tabela 4.1: Pontos de coleta com seus respectivos parâmetros analisados.

Pontos de coleta	Tempo (horas)	Parâmetros analisados
Afluente (*CA)	t = 0,0	T°C; pH; DQO _{total} , DQO _{filtrada} , Sulfato, Sulfeto e BRS*
UASB1	t = 0,4	T°C; pH; Sulfato, Sulfeto e BRS*
UASB2	t = 1,9	T°C; pH; Sulfato, Sulfeto e BRS*
UASB3	t = 3,4	T°C; pH; Sulfato, Sulfeto e BRS*
Efluente	t = 8,0	T°C; pH; DQO _{total} , DQO _{filtrada} , Sulfato, Sulfeto e BRS*

* Não se referenciam pelo tempo pré-estabelecido.

4.3 – Métodos Analíticos

As seções seguintes descrevem os procedimentos analíticos usados para monitorar as concentrações de DQO, Sulfato e Sulfeto dissolvido. O procedimento para determinar o número mais provável de BRS no reator também está descrito nessa seção.

4.3.1 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO total e DQO filtrada foram determinadas partindo-se de 2 mL de amostra diluída que foi transferida para frascos de reação (tipo Hach), aos quais foram adicionados 2 mL de solução de dicromato de potássio e 3,5 mL de ácido sulfúrico concentrado contendo o catalisador sulfato de prata (5,5 g $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kgH}_2\text{SO}_4$). No entanto, as amostras para DQO solúvel, foram filtradas em membranas de 0,45 μm .

Após a adição dos reagentes os tubos de reação eram tampados e levados para a digestão, por duas horas, em termoreator (Hach) mantido a 150 C. Após a digestão, as amostras eram resfriadas e a leitura da absorbância feita a 600 nm, conforme descrito no *Standard Methods* (APHA, 1995). A concentração de DQO foi calculada a partir de curva de calibração feita com uma solução padrão.

4.3.2 – Sulfato

A concentração de sulfato foi medida utilizando o método turbidimétrico (4500 – D) (APHA, 1995). O princípio desse método baseia-se na oxidação do íon SO_4^{2-} em meio ácido acético com cloreto de bário (BaCl_2), formando cristais uniformes de sulfato de bário (BaSO_4) (Reação 4.1). A absorbância da suspensão de BaSO_4 é medida com espectrofotômetro e a concentração de SO_4^{2-} determinada segundo uma curva padrão.



Devido à presença de interferentes, principalmente nas amostras de lodo, as amostras eram filtradas previamente em membranas de 0,45 μm . O que passava pela membrana era submetido à análise descrita anteriormente.

4.3.3 – Sulfeto

Na determinação da concentração de sulfeto dissolvido, o método utilizado foi o iodométrico (4500 – F). Entretanto, a menos que a amostra esteja inteiramente livre de sólidos suspensos, o sulfeto dissolvido é igual ao sulfeto total. Dessa forma, para medir a concentração do sulfeto dissolvido, foi necessário remover a matéria insolúvel. Isso foi feito utilizando o método 4500 – B do *Standard Methods* (APHA, 1995).

O referido método determina que a remoção da matéria insolúvel pode ser feita produzindo um floco de hidróxido de alumínio que é sedimentado, deixando o sobrenadante clarificado para análise. Em seguida, após transferir o sobrenadante para outro frasco, adicionam-se nas amostras as soluções de acetato de zinco e hidróxido de sódio 6N, o que conduz a formação de um precipitado branco, sulfeto de zinco (Figura 4.4 – B; D).



Figura 4.4: Análise de sulfeto dissolvido segundo os métodos 4500 – B e 4500 – F (APHA, 1995).

A reação 4.2 representa o processo descrito anteriormente, com a formação do precipitado sulfeto de zinco.



O tempo mínimo recomendado para a formação do precipitado é de trinta minutos, depois de decorrido o tempo recomendado as amostras são então submetidas à filtração a vácuo. O filtrado juntamente com a membrana são então transferidos para um erlenmeyer onde recebem adição de água, iodo 0,025N, ácido clorídrico 6N e amido. Em seguida, procede-se a titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,025N.

Para determinação da concentração de sulfeto dissolvido em amostras de esgotos sanitários, utilizou-se a Equação (4.1).

$$\text{mg/L} = \frac{[(A.B) - (C.D)].1600}{\text{Volume da amostra}} \quad (4.1)$$

Onde:

- A = Volume (mL) da solução de iodo;
- B = Concentração (N) da solução de iodo;
- C = Volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio;
- D = Concentração (N) da solução de tiosulfato de sódio.

4.3.4 – Número Mais Provável (NMP) de BRS

Para estimar o NMP de BRS utilizou-se a técnica de diluição em série. O método empregado foi o proposto por Lima (2006), o qual é baseado em microdiluições seriada em microplacas de 96 poços. O procedimento de diluição iniciou-se a partir da coleta da amostra, quando foi inserido 5 mL da amostra no frasco tipo penicilina, capacidade de 50 mL, contendo 45 mL de solução redutora, este passo representou a primeira diluição e foi realizado em campo. Já em laboratório, realizaram-se as diluições sucessivas na microplaca, sendo o volume de capa poço de 300 µL. Após esse procedimento a microplaca era acondicionada em estufa a 25°C durante um período de 7 dias.



Figura 4.5: Microplaca com resultado após 7 dias de incubação. Sendo à esquerda microplaca com resultado positivo.

4.5 – Análises estatísticas

Neste trabalho foram utilizados testes paramétricos e não paramétricos. Para verificar diferenças significativas entre as concentrações das variáveis sulfato e sulfeto em cada ponto de coleta, realizou-se a Análise de Variância (ANOVA) ($p < 0,05$) através do *software R* e o teste de Tukey aos pares (DALGAARD, 2002). Já para o NMP de BRS realizou-se ANOVA não paramétrica por meio do teste de *Kruskal-Wallis* ($p < 0,05$) e o teste de *Wilcoxon* com a correção de *Bonferroni* para comparação duas a duas.

Além da análise de variância, foi utilizada análise de regressão linear simples para verificar a influência e relação entre as variáveis.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Monitoramento da DQO

Os valores das concentrações de DQO total e DQO filtrada, afluente e efluente ao reator UASB são apresentados na Figura 5.1. Percebe-se que a DQO afluente, tanto total quanto filtrada, apresentaram sempre maiores valores em relação à DQO efluente.

As concentrações médias de DQO total e DQO filtrada no afluente foram de 235 ± 27 mg O₂/L e 168 ± 20 mg O₂/L respectivamente. No caso da matéria orgânica avaliada por meio da variável DQO, de acordo com METCALF & EDDY (2003), o esgoto afluente apresentou características de esgoto fraco, pois segundo este mesmo autor o valor da DQO para esse tipo de esgoto é de até 250 mg O₂/L.

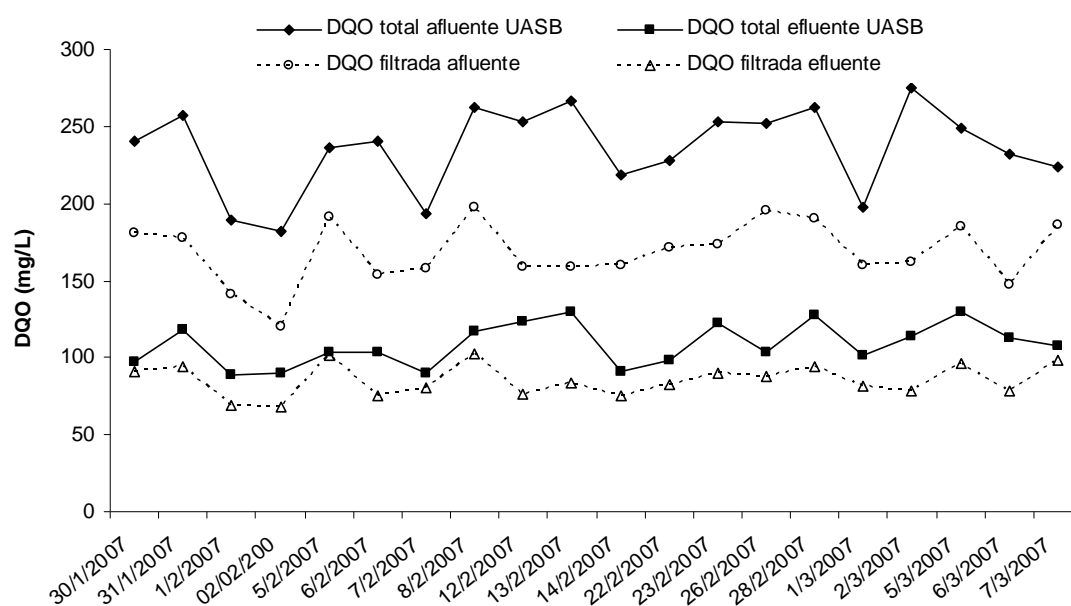


Figura 5.1: Variação temporal da DQO total e DQO filtrada no afluente e efluente do reator UASB.

Em relação à eficiência média de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO total foi de 54% e DQO filtrada 49%, sendo que esses valores correspondem a uma concentração efluente de 108 ± 13 mg O_2/L e 85 ± 10 mg O_2/L respectivamente. Pelo gráfico da Figura 5.2, observa-se que existe uma relação entre a remoção de DQO total e DQO filtrada.

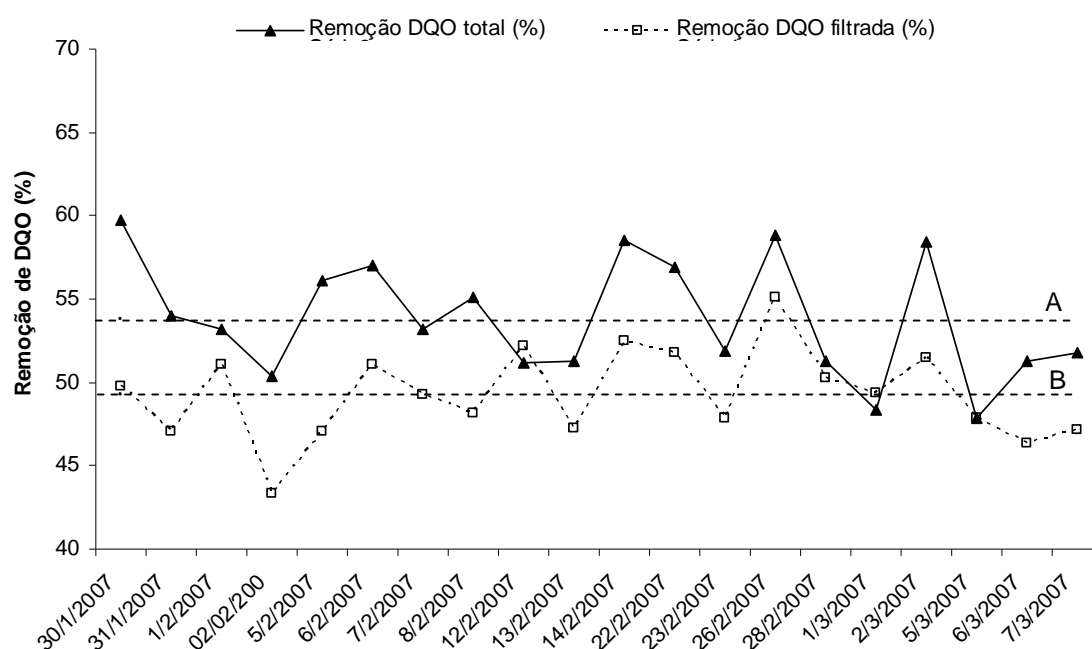


Figura 5.2: Variação temporal da remoção de DQO total e DQO filtrada no reator UASB. Onde as linhas A e B representam as médias de remoção da DQO total e DQO filtrada respectivamente.

Os resultados da estatística descritiva da DQO total e DQO filtrada podem ser vistos na Tabela 5.1. Para melhor visualização desses dados, foram utilizados gráficos do tipo boxplot, conforme apresentado na Figura 5.3. Para este tipo de apresentação gráfica, é correto afirmar que quanto maior o comprimento do *box* interior maior será a heterogeneidade da amostra, dito em outras palavras, maior será o desvio-padrão.

Tabela 5.1: Estatística descritiva dos parâmetros DQOtotal e DQOfiltrada .

Parâmetro	Estatística descritiva	Afluente	Efluente	Remoção (%)
DQO total	N	20	20	20
	Média	235,52	108,55	53,82
	DP	27,39	13,82	3,57
	Máx.	274,79	129,74	59,72
	Mínimo	181,80	88,68	47,90
	CV (%)	11,63	12,73	6,63
DQO filt.	N	20	20	20
	Média	168,46	85,30	49,29
	DP	20,11	10,40	2,70
	Máx.	195,90	102,37	55,10
	Mínimo	120,53	68,27	43,36
	CV (%)	11,94	12,19	5,48

De acordo com a Figura 5.3, o efluente do reator UASB não apresentou faixas amplas na ordem de grandeza dos dados de DQO total e DQO filtrada avaliados, indicando a capacidade de amortecimento das variações afluentes pelo reator UASB. Entretanto é importante ressaltar que não foram realizadas coletas em dias de chuvas, sendo que se espera maior variação dos dados.

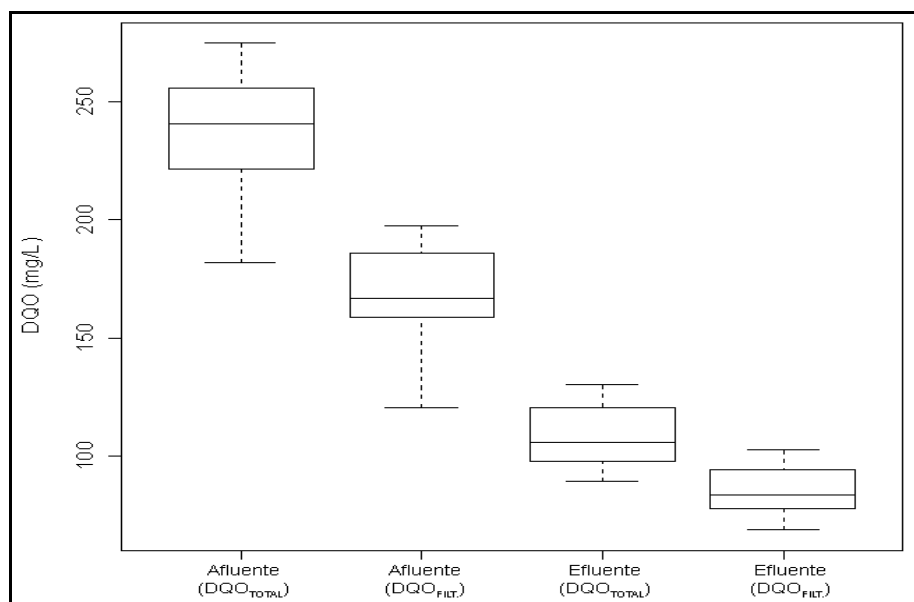


Figura 5.3: Boxplot mostrando a mediana, quartis 25 % e 75 % e observações máxima e mínima dos dados sobre DQOtotal e DQOfilt, no afluente e efluente do reator UASB.

Os valores observados para a DQO efluente no reator UASB estão próximos de outros estudos realizados na ETE-UFES. Louzada (2006) encontrou concentrações no efluente do reator UASB de 180 mg DQO_{total}/L e 86 mg DQO_{filtrada}/L com uma eficiência média de remoção de 52%. Já Chiabai (2005), relatou um valor médio de 124 mg DQO_{total}/L no efluente do reator UASB e uma eficiência média de 63%.

No entanto, os resultados obtidos no reator UASB vêm a corroborar com necessidade de tratamento complementar de reatores anaeróbios visando à remoção da parcela de matéria orgânica remanescente, que, no caso da ETE-UFES, já é realizada com pós-tratamento do efluente do reator UASB em um biofiltro aerado submerso.

5.2 – Monitoramento da Concentração de Sulfato

A concentração do íon SO_4^{2-} foi monitorada em cinco pontos ao longo do reator, conforme descrito no tópico 4.2. Os resultados obtidos para cada campanha podem ser observados pelo gráfico da Figura 5.4. Nesse gráfico, observa-se que a concentração efluente ao reator esteve sempre menor que a concentração afluente indicando que houve redução de sulfato no reator.

A estatística descritiva da variável sulfato está mostrada na Tabela 5.2. O afluente do reator UASB apresentou um valor médio de 151 ± 13 mg SO_4 /L. METCALF & EDDY (1991) relatam que esgotos tipicamente domésticos contêm sulfato em concentrações que variam entre 20 mg/L e 50 mg/L. SOUZA *et al.* (2006) reportaram um valor médio da concentração de sulfato em esgoto sanitário tratado por um reator UASB, localizado na Universidade Federal de Minas Gerais, de aproximadamente 40,0 mg SO_4 /L. Dessa forma, pode-se afirmar que o valor médio da concentração de sulfato encontrado é relativamente mais elevado do que para esgotos tipicamente domésticos.

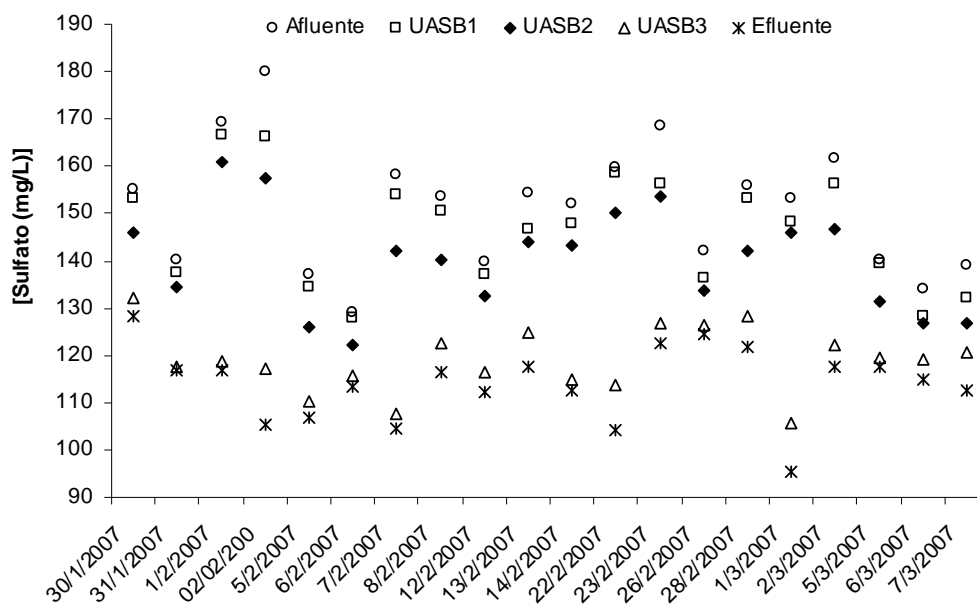


Figura 5.4: Variação temporal da concentração de sulfato nas 20 campanhas realizadas.

Segundo LENS *et al.* (2002), as maiores concentrações de sulfato para águas residuárias encontra-se na produção industrial, principalmente indústrias produtoras de ácidos graxos, álcool a base de melaço de cana-de-açúcar e papel, onde a concentração desse íon no efluente dessas indústrias pode chegar até 50 g SO₄/L.

O fato da concentração de sulfato no esgoto bruto afluente do reator UASB ser elevada pode ser explicado levando-se em consideração as características peculiares da cidade de Vitória, por ser tratar de uma cidade litorânea. Sabe-se que o íon sulfato está presente na água do mar em uma concentração média de aproximadamente 2,7 g/L, exercendo uma contribuição significativa para águas residuárias de cidades costeiras, principalmente quando estas estão praticamente em nível com o mar (VACCARI *et al.*, 2006). Dessa forma poderá ocorrer infiltração do lençol freático na rede de coleta e transporte de esgotos. De fato, como verificado por Sá (2004), em dias de chuva ocorre à infiltração de água salina em função da elevação do nível do lençol freático e conseqüente na rede de coleta e transporte de esgotos que é localizada em região vizinha ao manguezal.

Tabela 5.2: Estatística descritiva do parâmetro sulfato obtido nas 20 campanhas realizadas.

Estatística descritiva	Afluente	UASB1	UASB2	UASB3	Efluente	Remoção (%)
N	20	20	20	20	20	20,00
Média	151,14	146,55	140,32	119,01	114,06	23,97
DP	13,19	11,79	10,89	6,86	7,87	8,43
Máx.	179,85	166,11	160,92	132,30	128,16	41,40
Mínimo	129,12	127,96	122,02	105,69	95,35	12,17
CV (%)	8,73	8,05	7,76	5,76	6,90	35,17

A Figura 5.5 fornece o acompanhamento, ao longo do tempo a concentração de sulfato no afluente e no efluente do reator, além das eficiências de remoção atingidas. As eficiências de redução dos íons sulfato foram calculadas segundo a equação 5.1.

$$Ef.remo.SO_4^{2-} = \left(\frac{[SO_4^{2-}]_A - [SO_4^{2-}]_E}{[SO_4^{2-}]_A} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Onde:

$Ef.remo.SO_4^{2-}$ = Eficiência de remoção de sulfato (%);

$[SO_4^{2-}]_A$ = Concentração de sulfato no afluente do reator;

$[SO_4^{2-}]_E$ = Concentração de sulfato no efluente do reator.

O reator UASB apresentou uma eficiência média de 24 % na redução do íon sulfato, demonstrando sua potencialidade de aplicação quando a finalidade do tratamento é a remoção desse íon. Os resultados indicam que durante todo o período de monitoramento do reator ocorreu redução de sulfato, no entanto a intensidade da redução variou, flutuando entre uma eficiência de redução máxima de 41% e mínima de 12%.

Contudo, segundo Lens (2001), até o momento pouco tem sido conhecido acerca dos parâmetros ótimos de processos que permitam a redução de sulfato em alta taxa em reatores anaeróbios. De fato, Isa *et al.* (1986) afirmam que a maioria das configurações de reatores anaeróbios de altas taxas podem ser empregadas em

processos que visam a remoção de compostos de enxofre, principalmente de sulfato.

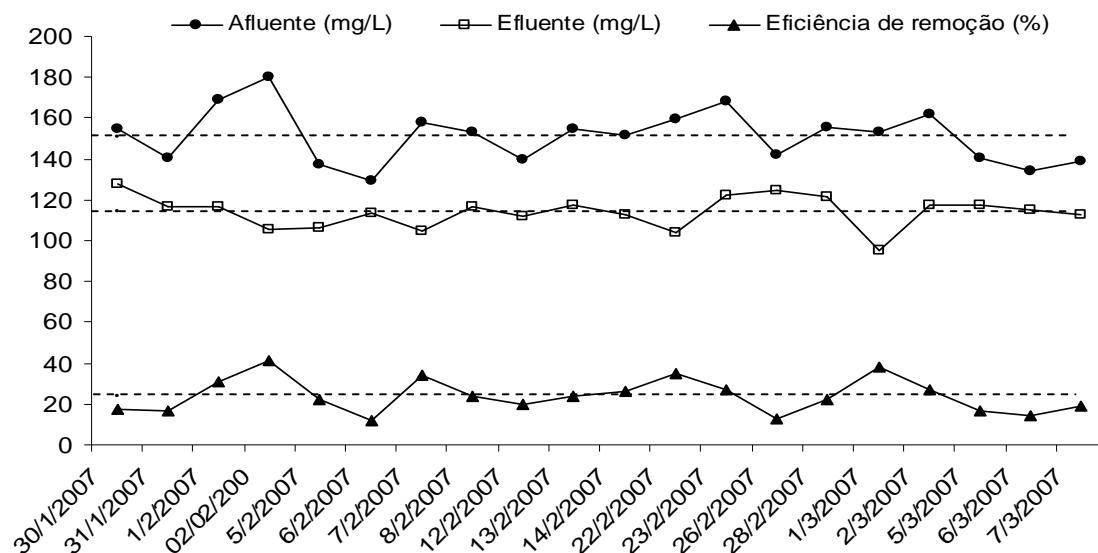


Figura 5.5: Gráfico com as concentrações de sulfato afluente e efluente ao longo do tempo e a eficiência de remoção. Onde a linha pontilhada representa a média aritmética para cada variável.

5.3 – Monitoramento da Concentração de Sulfeto

Semelhantemente ao monitoramento da concentração de sulfato, a concentração de sulfeto dissolvido foi realizada em 5 diferentes pontos do reator. A Figura 5.6, ilustra a variação de sulfeto ao longo do tempo nos 5 diferentes locais de coleta. Nota-se um aumento da concentração no efluente do reator em relação ao afluente, como já era esperado, indicado pela redução de sulfato.

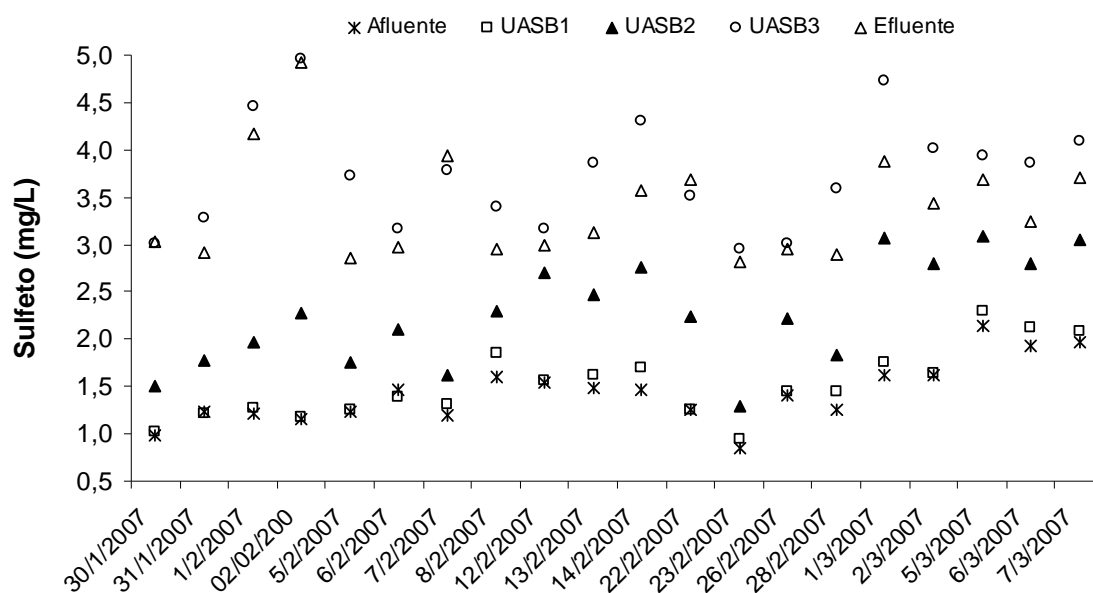


Figura 5.6: Variação temporal da concentração de sulfeto nas 20 campanhas realizadas.

As concentrações médias para cada local estão apresentadas na Tabela 5.3. O ponto UASB3 foi o que apresentou a maior média ($3,7 \pm 0,58$ mg/L), em contraste, a menor concentração foi obtida no afluente com uma média de $1,4 \pm 0,33$ mg/L. Neethling *et al.* (1989), reportaram uma concentração média de sulfeto dissolvido em esgoto sanitário variando de 1,30 até 4,40 mg/L. Pomeroy *et al.* (1977) avaliaram que, em concentrações de sulfetos dissolvidos em esgotos sanitários acima de 0,1 mg/L, já são evidentes problemas de corrosão e odor nos sistemas de esgotamento sanitário.

Tabela 5.3: Resultado do parâmetro sulfeto obtido nas 20 campanhas realizadas.

Estatística descritiva	Afluente	UASB1	UASB2	UASB3	Efluente
N	20	20	20	20	20
Média	1,43	1,52	2,28	3,74	3,39
DP	0,33	0,37	0,55	0,58	0,55
Máx.	2,15	2,29	3,08	4,96	4,93
Mínimo	0,84	0,94	1,29	2,95	2,82
CV (%)	22,86	24,13	24,05	15,44	16,37

Comparando os valores encontrados no ponto UASB3 com o efluente, nota-se que há uma diminuição da concentração de sulfeto no efluente. Isso provavelmente ocorre devido ao *stripping* do H₂S, além da conversão de sulfeto causada por microrganismos oxidantes de sulfeto na superfície do reator, como relatado por Souza *et al.* (2006).

De fato, Speece (1996) cita que é muito difícil “fechar” o balanço de massa para o enxofre no processo anaeróbio de tratamento de esgoto sanitário, principalmente devido ao problema do desaparecimento de sulfeto, que pode ser causado pela síntese microbiana de enxofre e precipitação interna do sulfeto produzido.

Em termos de toxicidade ocasionada pelo sulfeto aos MPM e as BRS, observa-se que a concentração no reator UASB esteve sempre abaixo do que é citado pela literatura. McCARTNEY e OLESZKIEWICS (1991) observaram valores para 50% de inibição das atividades de MPM de 83 mg H₂S/L. Já MAILLACHERUVU *et al.* (1995), reportaram sobre valores variando entre 60 – 75 mg H₂S/L para 50% de inibição da atividade das MPM e BRS.

5.4 – ANOVA dos Parâmetros Sulfato e Sulfeto

Com o objetivo de verificar possíveis diferenças significativas entre os diversos tratamentos, os quais correspondem aos diferentes locais de amostragem, realizou-se o teste da ANOVA para o parâmetro Sulfato e Sulfeto.

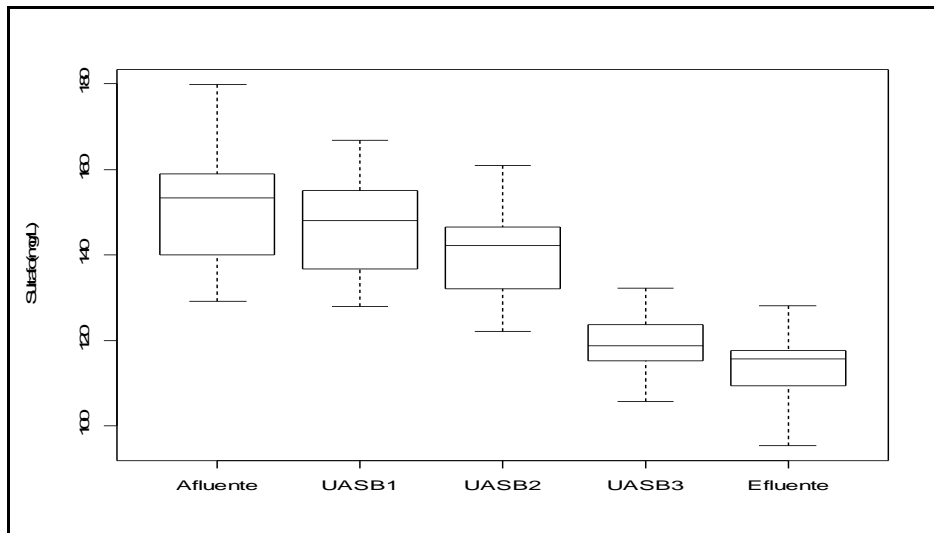


Figura 5.7: Boxplot mostrando a mediana, quartis 25 % e 75 % e observações máxima e mínima dos dados sobre Sulfato nos 5 pontos de amostragem.

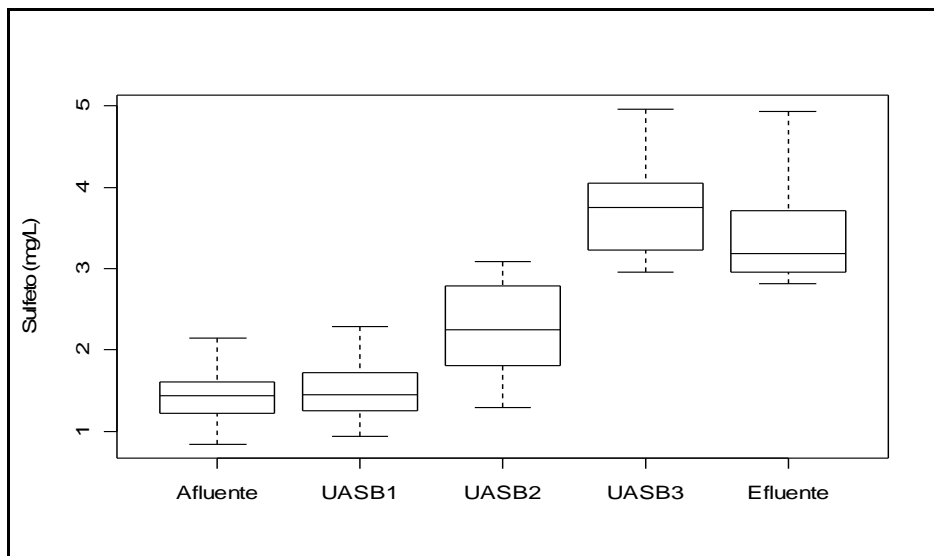


Figura 5.8: Boxplot mostrando a mediana, quartis 25 % e 75 % e observações máxima e mínima dos dados sobre Sulfeto nos 5 pontos de amostragem.

Os gráficos das Figuras 5.7 e 5.8, os quais correspondem a gráficos do tipo *boxplot*, demonstram a variação dos parâmetros sulfato e sulfeto em cada ponto de amostragem. Dessa forma, para verificar se existiam diferenças na concentração entre cada local por meio da ANOVA, foi necessário verificar a normalidade dos dados, para isto aplicou-se o teste de Shapiro-Wilk, sendo seu resultado apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados do teste de Shapiro-Wilk para o parâmetro sulfato e sulfeto ($p < 0,05$).

Local	Sulfato		Sulfeto	
	W	Valor p	W	Valor p
Afluente	0.9622	0.5885	0.9578,	0.5016
UASB1	0.9511	0.3839	0.959	0.5244
UASB2	0.9694	0.7427	0.953	0.4155
UASB3	0.9873	0.9923	0.9555	0.4575
Efluente	0.9635	0.6153	0.8937	0.059118

Conforme os resultados do teste de *Shapiro-Wilk*, é possível afirmar que os dados possuem tende para uma distribuição normal. Dessa forma, prosseguiu-se com ANOVA e seus resultados indicam que as diferenças entre as médias são altamente significativas (Tabela 5.5).

Tabela 5.5: Resultados da ANOVA para o parâmetro sulfato e sulfeto ($p < 0,05$).

Parâmetro	Causa da variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	Pr(>F)
Sulfato	Tratamentos	4	22267.6	5566.9	51.469	< 2.2e-16
	Resíduos	95	10275.2	108.2		
Sulfeto	Tratamentos	4	93.359	23.340	92.057	< 2.2e-16
	Resíduos	95	24.086	0.254		

Entretanto, foi necessário verificar entre exatamente quais pares de amostras ocorrem tais diferenças significativas. Para fazer essa verificação, utilizou-se o teste de Tukey HSD ($p < 0,05$), e seus resultados foram apresentados graficamente, conforme Figura 5.9.

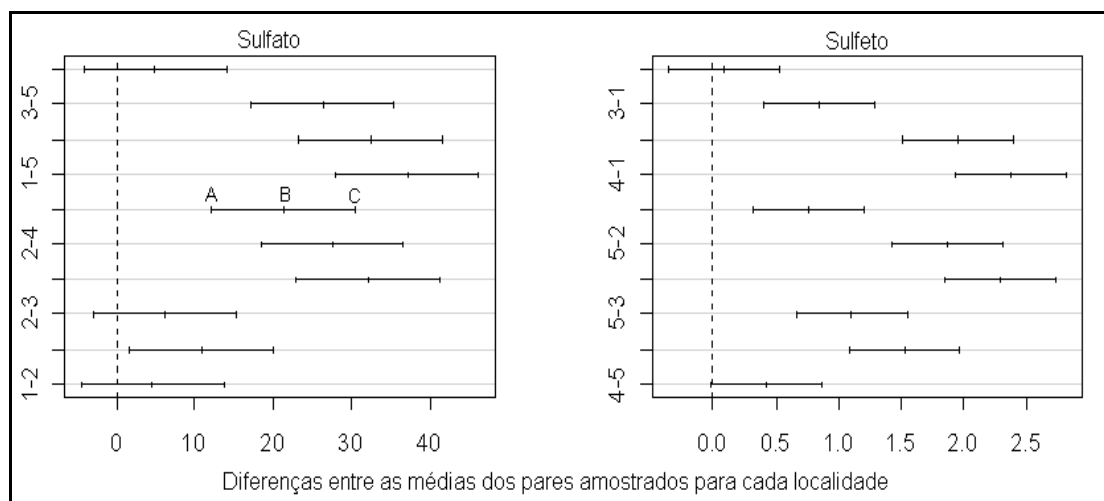


Figura 5.9: Diferenças significativas do teste de Tukey para os parâmetros Sulfato e Sulfeto, sendo A = limite inferior, B = média entre as diferenças dos pares amostrados, C = limite superior; onde 1 = Afluente, 2 = UASB1, 3 = UASB2, 4 = UASB3 e, 5 = Efluente.

Os gráficos da Figura 5.9 demonstram as diferenças entre as médias dos pares de amostras com o intervalo de confiança de $\pm 95\%$. Os pares com diferenças significativas são aqueles com limites inferiores positivos, no caso representado pela letra A. Assim tanto para a variável sulfato como sulfeto, percebe-se que a concentração afluente e efluente ao reator foram diferentes indicando, assim, que de fato ocorreu redução de sulfato e produção de sulfeto.

5.5 – Monitoramento do NMP de BRS

O monitoramento do NMP de BRS foi feito em 11 campanhas. A figura abaixo (FIGURA 5.10) apresenta os resultados em gráficos do tipo boxplot referente aos diferentes pontos de amostragem. Pelo gráfico, observa-se que há diferença entre o NMP de BRS ao longo do reator. No entanto, não é possível afirmar se esta diferença é significativa. Desta forma, realizou-se o teste de *Kruskal-Wallis*, conhecido também como ANOVA não paramétrica, para verificar se havia diferenças do valor médio de BRS entre cada ponto de amostragem.

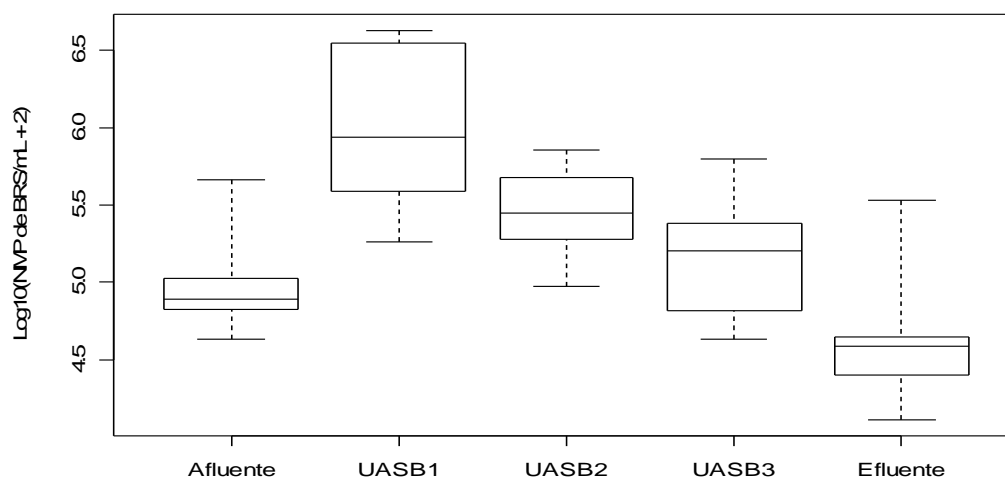


Figura 5.10: Boxplot mostrando a mediana, quartis 25 % e 75 % e observações máxima e mínima dos dados sobre NMP de BRS nos 5 pontos de amostragem.

O teste de *Kruskal-Wallis* revelou que as diferenças são significativas ($p < 0,05$) entre os diferentes pontos de amostragem. Contudo, foi necessário identificar entre quais pontos ocorria tal diferença. Para isso, aplicou-se o teste de *Wilcoxon* aos pares com a correção de *Bonferroni* a um nível de significância de 5%. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.6. Dessa forma, percebe-se que o NMP de BRS entre os pares Afluente – UASB1; UASB1 – UASB3; UASB1 – Efluente e UASB2 – Efluente foram os que apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$).

Tabela 5.6: Resultado da comparação em pares do teste não paramétrico de Wilcoxon com a correção de Bonferroni realizados para os dados de NMP de BRS nos diferentes locais do reator ($p < 0,05$)

	Afluente	UASB1	UASB2	UASB3
UASB1	0.002*	----	----	----
UASB2	0.025*	0.254	----	----
UASB3	1.000	0.008*	0.441	----
Efluente	0.104	0.002*	0.007*	0.069

* Locais com diferenças significativas.

Neste trabalho, o valor médio encontrado para a biomassa de BRS no reator UASB ($7,6 \times 10^5$ NMP/mL), encontra-se próximo aos de outros estudos. Viera *et al.* (1998) estudando a população microbiana em um reator UASB tratando efluentes da indústria de gelatina, encontraram um valor médio de 9×10^5 NMP BRS/mL. Já Lima Rizzo *et al.* (2004), relataram um valor médio de BRS em reator UASB tratando esgoto sanitário em escala experimental de $1,5 \times 10^5$ NMP BRS/mL.

Quanto à distribuição das BRS no reator UASB, pode-se observar que o ponto UASB1 a 0,25 m do fundo do reator foi o que apresentou maior média ($1,7 \times 10^6$ NMP BRS/mL), no entanto foi também o que apresentou a maior variação. Em contraste, menor variação foi constatada no ponto UASB2. Isto pode ser interpretado como melhor adaptação das BRS nessa altura, o que pode resultar em maior atividade dessas bactérias nesse ponto do reator. Os resultados obtidos do perfil de sulfato vêm a corroborar esse fato, já que foi constatada maior redução entre os pontos UASB2 – UASB3.

Silva *et al.* (2002) avaliaram a Atividade Metanogênica Específica (AME) da biomassa do reator UASB em três alturas do reator (0,25; 0,75 e 1,25m do fundo do reator), por meio de um respirômetro automatizado. O estudo revelou que o lodo situado a 0,75 m do fundo do reator apresenta melhor potencial de produção de metano e o lodo situado a 0,25m apresenta baixo potencial de produção de metano. De fato, as BRS conseguem utilizar diversos substratos provenientes da digestão anaeróbia atuando principalmente na fase acidogênica e acetanogênica competindo diretamente por substratos comuns as BPM (LENS *et al.*, 2001).

No reator UASB, a biomassa bacteriana fica concentrada na região mais baixa devido ao maior adensamento do lodo nesse local, o que pode explicar o maior número de BRS no ponto UASB1. Os resultados obtidos por LOUZADA (2006) confirmam esta hipótese. Este autor avaliou a Atividade Metanogênica Específica (AME) dos lodos provenientes das alturas 0,25 m e 1,25 m do reator UASB, e

verificou que o lodo da altura 0,25 é mais concentrado (47860 mg/L ST) em relação ao lodo da altura 1,25 m (12252 mg/L ST). Quanto a grande variação nesse mesmo ponto UASB1, esta pode estar relacionada com o fato de que essa região é o local de entrada do esgoto no reator, sendo por isso, o primeiro ponto a sentir um possível choque de carga orgânica, vazão ou substâncias tóxicas.

Santegoeds *et al.* (1999) ressaltam que estudos sobre a distribuição e atividades específicas de populações de bactérias fermentativas, metanogênicas e sulfetogênicas em lodo granular anaeróbio são escassos, dado que a medição de atividades *in situ* requer ferramentas específicas, por exemplo, microsensores.

5.6 – Avaliação do processo de Redução de Sulfato e Produção de Sulfeto no Reator UASB

5.6.1 – Estimativa da DQO total utilizada via Sulfetogênese

A predominância de BRS em sistemas anaeróbios pode ser indicada pelo elevado percentual de substrato consumido por este grupo de bactérias, em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), comparado com o consumido pelo grupo das BPM.

Isa *et al.* (1986) introduziram o conceito de *fluxo de elétrons* para quantificar a extensão da competição entre as BRS e as BPM, que nada mais é do que o percentual da DQO consumido por cada um dos dois grupos microbianos. O *fluxo de elétrons* pode ser calculado da seguinte forma:

Reações de formação de metano a partir de H₂ e CO₂ (Reação 5.1) e de acetato (Reação 5.2):

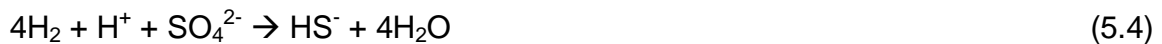


A reação de oxidação do metano (CH₄) é dada por:



Assim, 1 mol de CH₄ produzido equivale a 2 moles de O₂ consumidos na sua oxidação total ou a 64 g de DQO utilizada na oxidação. Logo, a DQO orgânica utilizada pelas BPM é igual ao n^o de moles de CH₄ produzidos vezes 64 g = **A g de DQO**.

Reações de redução de sulfato empregando como substrato H₂ (reação 5.4) e acetato (reação 5.5):



A reação de oxidação completa do sulfeto de hidrogênio (H₂S) é dada por:



Assim, 1 mol de SO₄²⁻ reduzido equivale a 1 mol de H₂S produzido e 2 moles de O₂ consumidos na sua oxidação total ou a 64 g de DQO utilizada. Logo, a DQO orgânica utilizada pelas BRS é igual ao n_o de moles de SO₄²⁻ reduzido x 64 g = **B g de DQO**.

A porcentagem da DQO consumida no processo anaeróbio pelas BRS e pelas BPM, é dada pelas equações 5.2 e 5.3

$$\% DQO_{BRS} = \left(\frac{B}{DQO_{total.Re mov.}} \right) \times 100 \quad (5.2)$$

$$\% DQO_{BPM} = \left(\frac{A}{DQO_{total.Re mov.}} \right) \times 100 \quad (5.3)$$

Convém destacar que, no cálculo do fluxo de elétrons consideram-se de forma genérica somente os dois grupos bacterianos que compreendem as Bactérias Redutoras de Sulfato e as Bactérias Produtoras de Metano. As demais, bactérias hidrolíticas-fermentativas, bactérias homoacetogênicas, bactérias acetogênicas, são responsáveis por estágios preliminares do processo de digestão anaeróbia como um todo, os quais são imprescindíveis e igualmente importantes tanto às BRS quanto às BPM.

Dos resultados médios obtidos, verifica-se que cerca de $24,4 \pm 8,3$ mg/L de sulfato foram reduzidos durante o período de operação do reator, equivalendo a cerca de $0,26$ mmoles SO_4^{2-} /L. Verifica-se também que, durante o mesmo período, em média $126,9 \pm 18,3$ mg/L de DQO_{total} foram consumidos. Empregando-se a equação 5.2, conclui-se que cerca de 13 % da DQO_{total} consumida foi empregada na redução dos íons sulfato, isto é, pelas BRS. Os 86,8 % restantes correspondem aos consumido por outros grupos de microrganismos, que neste estudo foi atribuído as BPM presentes no lodo anaeróbio.

HARADA *et al.* (1994) estudando as interações entre as BRS e as BPM em reatores UASB, alimentados com meio sintético contendo amido e sacarose (500 mg DQO/L) e diferentes teores de sulfato, encontraram os resultados apresentados a seguir na Tabela 5.6, onde são apresentados também os resultados obtidos no presente estudo.

A razão molar média $DQO:SO_4^{2-}$ no presente estudo foi de 1:0,43 e a Carga Orgânica Aplicada de $0,73$ Kg DQO/m³.d. Estas condições são intermediárias aos dois últimos resultados apresentados na Tabela 5.6, em termos de razão molar, uma vez que a carga orgânica aplicada é inferior. Pode-se afirmar que houve uma predominância da população BPM sobre as BRS, inclusive superior ao encontrado

por HARADA *et al.* (1994), o que demonstra não haver inibição da atividade metanogênica em relação à população de BRS, nas condições deste estudo.

Tabela 5.7: Fluxo de elétrons em função da razão molar e da carga orgânica aplicada ao sistema.

Razão Molar DQO:SO ₄ ²⁻	COV* (KgDQO/m ³ .d)	Fluxo de elétrons	
		BRS	BPM
1:0,04	1,0	5,8	94,2
	3,0	4,8	95,3
1:0,20	1,0	22,8	77,2
	3,0	26,8	73,7
1:0,43**	0,73	13,9	86,1
1:0,80	1,0	38,9	61,1
	3,0	74,9	25,1

Fonte: Harada *et al.* (1994)

* Carga Orgânica Volumétrica

** resultado obtido nesse trabalho

5.6.2 – Redução de sulfato e produção de sulfeto

A redução da concentração dos íons sulfato no reator UASB é um indicativo da geração de íons sulfeto em solução. Sabe-se que, sob condições de anaerobiose, as BRS, presentes no lodo, metabolizam compostos orgânicos simples, genericamente representados como “CH₂O”, produzidos durante a decomposição dos substratos orgânicos, e reduzem os íons sulfato, presentes no meio, gerando sulfeto em solução.

Na Figura 5.11 pode-se observar o perfil da concentração de sulfato e sulfeto no reator ao longo do tempo. Como citado, existe uma relação entre essas variáveis, à medida que a concentração de sulfato diminui no reator, ou seja, consumo de substrato, ocorre um aumento na concentração de sulfeto (formação de produto).

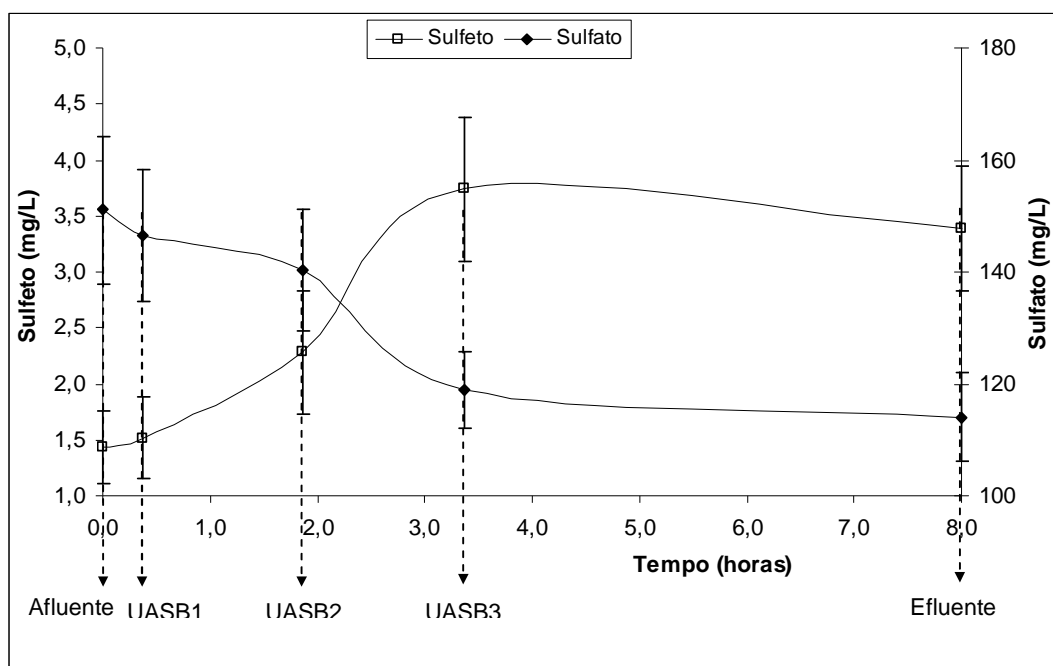


Figura 5.11: Perfil temporal da concentração média de sulfato e sulfeto ao longo do reator UASB.

De fato, a redução de sulfato aparenta ser mais acentuada entre as alturas 1,25 m (UASB2) e 2,25 m (UASB3), sendo que o sulfeto atinge sua concentração máxima justamente na altura 2,25 m. Embora o aumento da concentração de sulfeto tenha sido aparentemente linear com o aumento da redução de sulfato (Figura 5.12), a produção de sulfeto medida experimentalmente difere significativamente do valor teórico, no caso de que todo sulfato reduzido tenha sido convertido a sulfeto em solução, haja vista que a conversão total de sulfato a sulfeto apresenta um coeficiente estequiométrico de 0,33 mg Sulfeto/mg SO_4^{2-} reduzido e o coeficiente determinado experimentalmente por regressão linear da conversão de sulfato a sulfeto dissolvido foi de 0,031 mg Sulfeto/mg SO_4^{2-} .

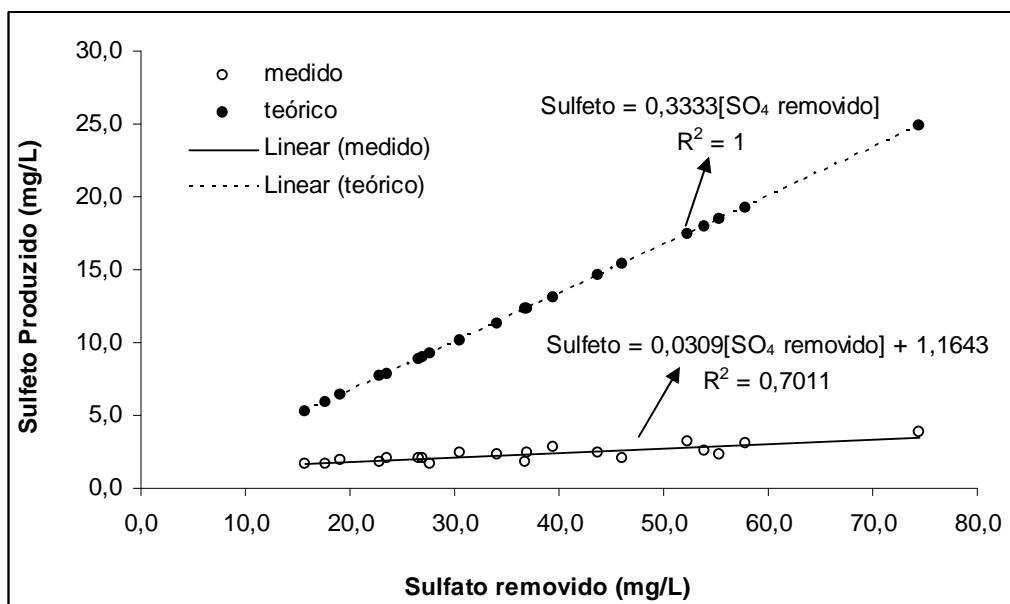


Figura 5.12: Relação entre a redução de sulfato e a produção líquida de sulfeto dissolvido no decorrer do experimento.

Entretanto, a discrepante observação experimental reside no fato de que o sulfato e o sulfeto dissolvido no reator UASB podem seguir diferentes rotas culminando no seu “desaparecimento”. No caso do sulfato, este pode ser reduzido a sulfeto de forma assimilativa, tornando-se parte da biomassa (enxofre orgânico), ou desassimilativa, sendo excretado para o meio. Desta forma, o sulfeto excretado pode ser precipitado com metais e acumular no lodo (JONG *et al.*, 2003), utilizado como fonte de energia (VARESCHE *et al.*, 1997) ou escapar para fase gasosa (*stripping* do H₂S).

Neste trabalho, realizou-se um balanço de massa em termos das concentrações médias de enxofre, com estados de oxidação +6 e -2, afluentes e efluentes do reator UASB, onde as concentrações das espécies sulfato e sulfeto dissolvido foram determinados a partir das contribuições de cada composto presente na fase líquida. Na figura 5.13 apresenta-se o esquema do balanço de massa realizado com as possíveis rotas para o sulfato e sulfeto no reator UASB estudado.

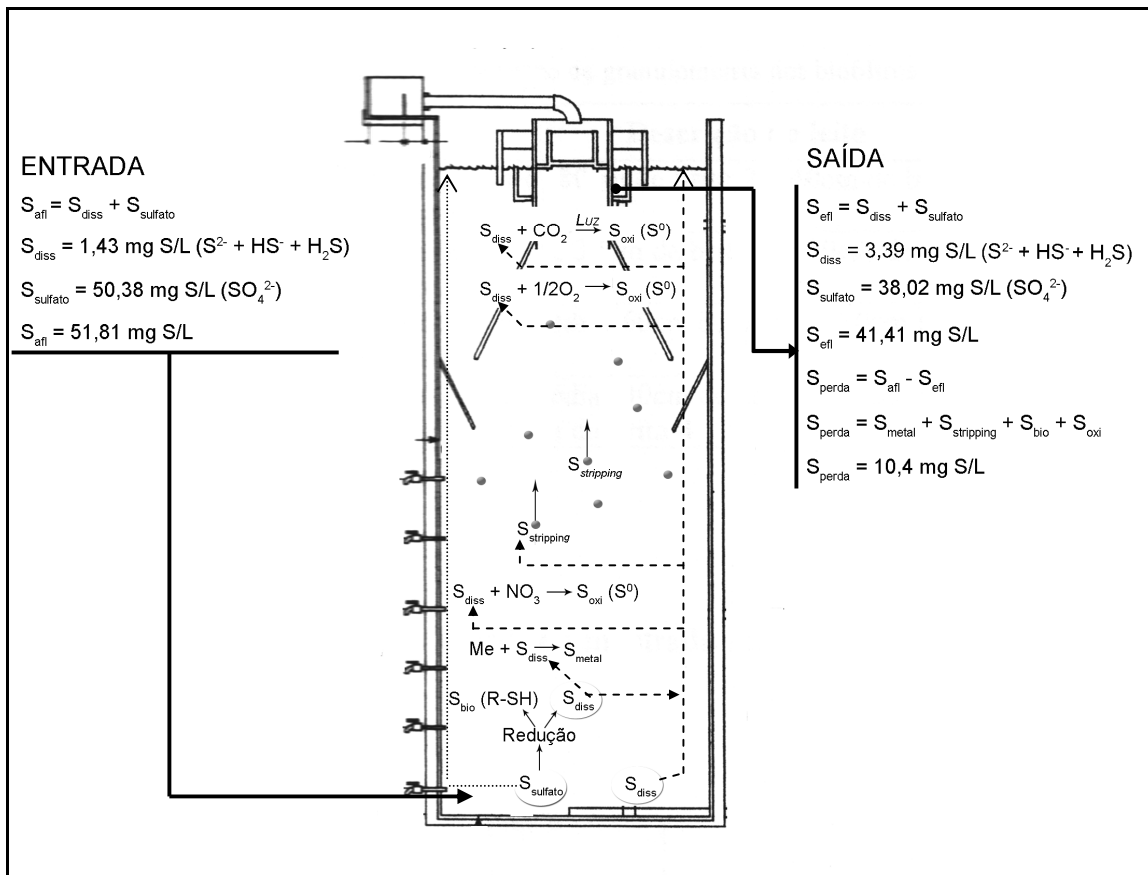


Figura 5.13: Balanço de massa em termos das concentrações médias de enxofre, com estados de oxidação +6 e -2, afluentes e efluentes do reator UASB, considerando as contribuições na fase líquida de sulfato e sulfeto dissolvido e as possíveis rotas desses compostos no reator.

Na Figura 5.13, onde são apresentados os resultados obtidos do balanço de massa realizado, verifica-se que o afluente do reator UASB apresentou uma concentração média de enxofre nos estados de oxidação +6 e -2 de 51,81 mg S/L (S_{afi}), onde 50,38 mg S/L na forma de sulfato (S_{sulfato}) e 1,43 mg S/L na forma de sulfeto dissolvido (S_{diss}). No entanto, o efluente do reator apresentou uma concentração média de 41,41 mg S/L distribuída em 38,02 mg S- S_{sulfato} /L e 3,39 mg S- S_{diss} /L. Dessa forma, estima-se que a perda de enxofre (estado de oxidação +6 e -2) no sistema foi de 10,4 mg S- S_{perda} /L. De fato, como citado por SPEECE (1996), o balanço de massa para o enxofre em sistemas anaeróbios é difícil de ser fechado.

As principais causas para essa perda, estão esquematizadas na figura 5.13, onde a precipitação do sulfeto é representada por S_{metal} ; a redução assimilativa do sulfato por S_{bio} ; o *stripping* do H_2S pelo $S_{\text{stripping}}$ e a oxidação biológica e química por S_{oxi} . É importante ressaltar que, durante a realização do experimento o reator operou com a parte superior destampada, ou seja, exposto às trocas gasosas na superfície e a luminosidade, por isso sendo considerado o S_{oxi} . No entanto, acredita-se que a principal causa para o desaparecimento do enxofre na fase líquida para os estado de oxidação -2 esta relacionada com sua volatilização, ou seja, *stripping* do H_2S . De fato, o gráfico da Figura 5.12 vem apoiar esta suposição, pois o aumento da concentração de sulfeto dissolvido não foi proporcional ao aumento da redução de sulfato.

Todavia, o objetivo deste trabalho não foi caracterizar as diferentes vias do enxofre no reator, e sim a disponibilidade do sulfeto (S^{2-} ; HS^- , H_2S_{aq}) que pode causar problemas ao tratamento anaeróbio de águas residuárias. Assim, avaliou-se a influência das variáveis DQO e sulfato na redução de sulfato e produção líquida de sulfeto dissolvido.

Como já citado, sabe-se que a relação DQO/sulfato exerce um papel fundamental na redução de sulfato, sendo considerada como um fator chave no tratamento anaeróbio. O afluente do reator UASB apresentou uma relação DQO/sulfato média de $1,57 \pm 0,25$. A priori, águas residuárias tratadas por sistemas anaeróbios que apresentam relações DQO/sulfato menores que 10 podem ter o processo comprometido devido ao potencial de produção de sulfeto no reator, afetando diretamente a metanogênese (CHERNICHARO, 1997; LENS *et al.*, 1998;2001).

O gráfico da Figura 5.14 representa a correlação entre os parâmetros DQO/sulfato, sulfato removido e sulfeto produzido. O primeiro parâmetro é referente ao afluente do reator sendo a remoção de sulfato expressa em porcentagem e o sulfeto produzido calculado pela diferença entre a concentração desse íon no afluente e altura 2,25 m do reator (UASB3).

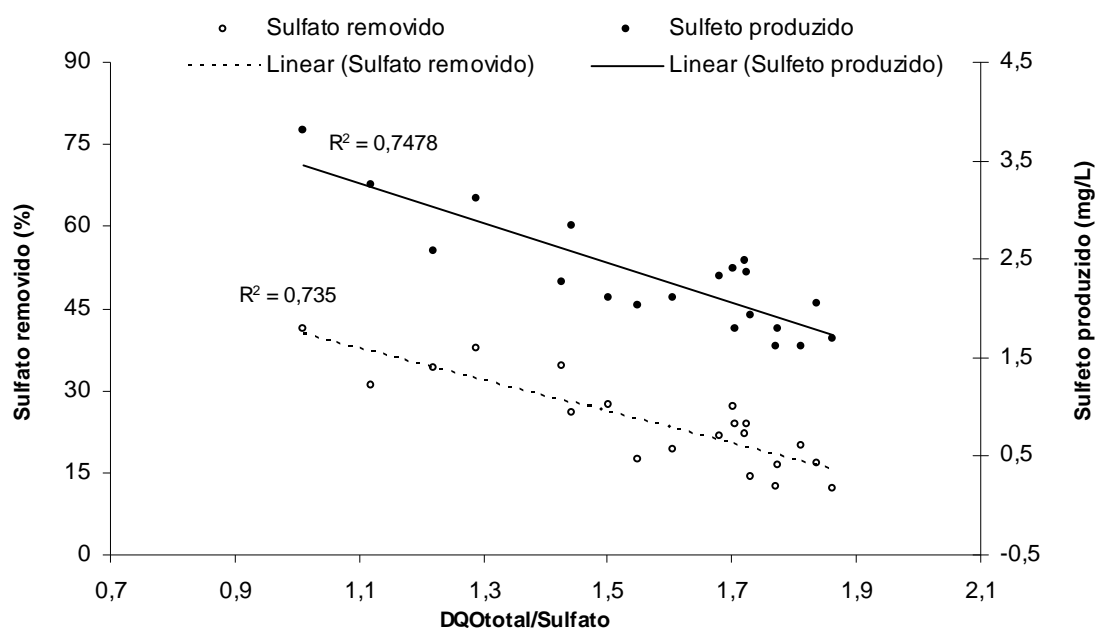


Figura 5.14: Gráfico representando a influência da relação DQO/sulfato na remoção de sulfato (%) e na produção líquida de sulfeto (mg/L).

Analisando o gráfico, percebe-se que a relação DQO/sulfato exerce um papel fundamental na redução de sulfato e conseqüentemente no sulfeto produzido, aparentando uma relação linear. O valor de R^2 para ambas as variáveis ficaram bem próximos, sendo de 0,74 para o sulfato removido e 0,75 para o sulfeto produzido. Observa-se também que pequenas variações na relação DQO/sulfato provocaram diferenças significativas nas duas variáveis, sendo máxima a remoção de sulfato e produção de sulfeto quando a relação DQO/sulfato apresentou seu valor mínimo (1,01).

No entanto, devido à baixa relação DQO/sulfato, era esperado que houvesse maior redução de sulfato no reator, ou seja, elevada remoção de DQO via sulfetogênese, já que, sob relação DQO/sulfato menores que 2,0 espera-se que os microrganismos redutores de sulfato tornem-se predominantes (ISA *et al.*, 1996; CHOI *et al.*, 1991). Acredita-se que mesmo com uma baixa relação DQO/sulfato, a quantidade de matéria orgânica disponível foi determinante para baixa redução de sulfato, já que esta apresentou um valor médio de 235,52 mg DQO_{total}/L. Caso o

afluente do reator apresentasse mais substrato orgânico, a porcentagem de íons sulfato reduzidos poderia vir a ser mais elevada.

De acordo com Vela *et al.* (1999), existem inúmeras controvérsias sobre a hipótese de que a relação DQO/sulfato por si só constitua um parâmetro determinante da sulfetogênese sobre a metanogênese, ou vice-versa. Cadavid (1997) afirmou também que os resultados apresentados na literatura acerca do efeito relações DQO/sulfato nos processos anaeróbios são contraditórios. Enquanto alguns autores reportaram competição entre as BRS e BPM, outros reportam relações sintróficas entre os dois grupos de bactérias.

5.6.3 – Estimativa dos parâmetros cinéticos da redução de sulfato e produção de sulfeto.

Para a obtenção de uma melhor expressão que representasse o comportamento das velocidades globais de consumo de substrato e formação de produto, utilizou-se um modelo cinético do tipo Monod, de Primeira Ordem. Os parâmetros cinéticos foram estimados utilizando as técnicas de Diferenciação e Integração de modelos reportados por SILVEIRA (1996).

A equação cinética que representa este modelo, no caso de consumo de um substrato, é expressa como:

$$\boxed{(-r) = -\frac{dC}{dt} = K_1 \cdot C} \quad (5.4)$$

Onde:

r = velocidade da reação (mg/L.h⁻¹);

C = concentração do reagente (mg/L);

t = tempo (horas);

K₁ = constante aparente de velocidade para reação de primeira ordem (h⁻¹).

Nessa equação, K_1 é a constante de velocidade para a reação de primeira ordem. Considerando uma concentração inicial C_0 em um tempo t igual a t_0 , a equação pode ser integrada entre esses limites.

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -K_1 \int_{t_0}^t dt \quad (5.5)$$

A equação integrada expressa em termos de concentração, pode ser escrita como:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_1(t - t_0) \quad (5.6)$$

ou

$$C = C_0 \cdot e^{-K_1(t-t_0)} \quad (5.7)$$

A Equação 5.7 indica que a concentração, durante uma reação química, que segue cinética de Primeira Ordem, varia exponencialmente com o tempo. Assim, a partir da Equação 5.6, pode-se representar graficamente $\ln(C/C_0)$ em função do tempo e obter o valor da constante de velocidade k_1 .

São apresentados a seguir os resultados experimentais obtidos e as estimativas dos parâmetros cinéticos para o modelo de Primeira Ordem para as variáveis sulfeto e sulfato.

Na Figura 5.15, encontram-se as curvas ajustadas para o modelo de Primeira Ordem dos parâmetros sulfeto e sulfato sem considerar os valores obtidos no efluente, pois, no reator UASB, a cinética de consumo de substratos e formação de produtos se processam basicamente nas mantas de lodo, sendo considerada

como zona de digestão (HAANDEL e LETTIGA, 1994). Além do mais, os resultados demonstrados pelo teste da ANOVA não indicaram haver diferença significativa entre o valor médio do efluente e o ponto UASB3.

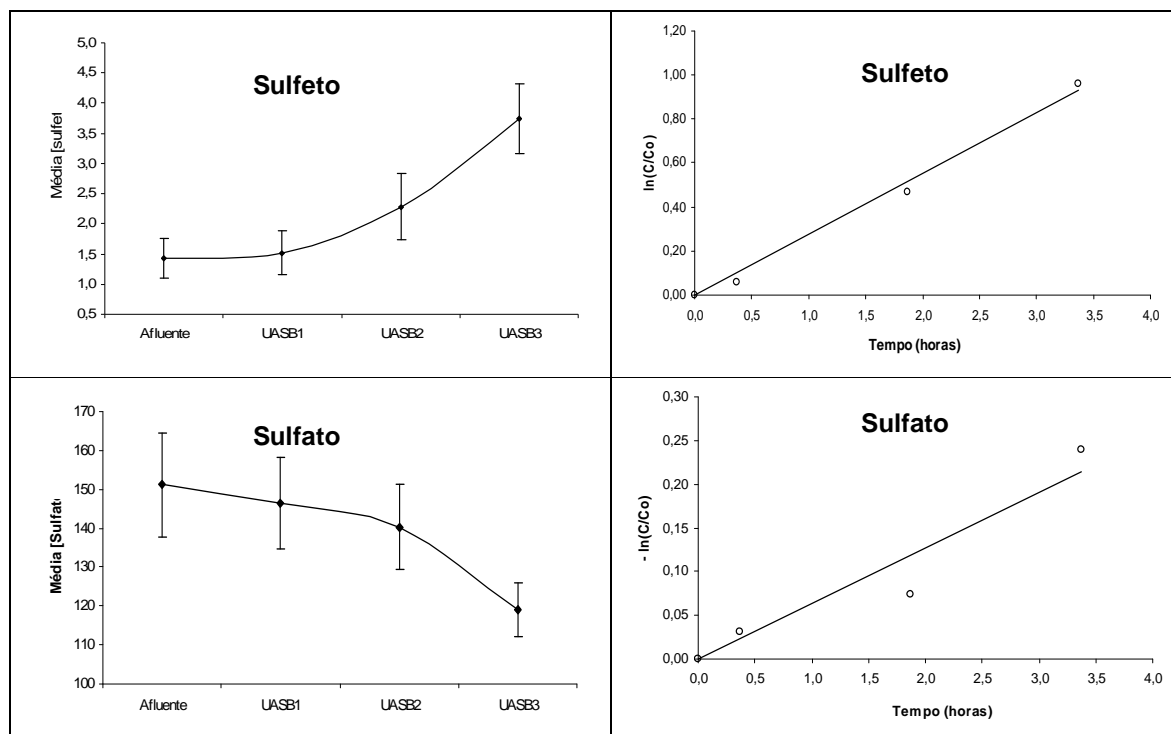


Figura 5.15: Curvas ajustadas para os parâmetros sulfeto e sulfato.

Dessa forma, os dados obtidos para a concentração de sulfeto e sulfato em função do tempo, são apresentados na tabela 5.8. Os resultados obtidos permitem afirmar que o modelo de primeira ordem apresentou-se bem ajustado para descrever o comportamento das variáveis em função do tempo. Principalmente para o sulfeto, onde o valor do R^2 foi de 0,9909.

Num processo de primeira ordem, a taxa é proporcional à concentração do substrato, e uma porcentagem constante de substrato é consumida ou produzida por unidade de tempo. Essa porcentagem constante para reação de Primeira Ordem é representada pela letra K^1 , sendo sua unidade $1/h$ ou h^{-1} . No caso do sulfato, o valor de K^1 foi de $-0,064 h^{-1}$. Dito de outra forma, a velocidade de

consumo de sulfato no reator é de 6,4% por hora. Já para o sulfeto, 27,6% são produzidos por hora.

Tabela 5.8: Resultados dos parâmetros cinéticos obtidos para as variáveis sulfato e sulfeto

	Sulfeto			Sulfato		
1º ordem	$C = 1,43.e^{0,2755(T)}$			$C = 151,14.e^{-0,0638(T)}$		
R²	0,9909			0,9218		
K₁	0,276 h ⁻¹			- 0,064 h ⁻¹		
r_{máx}	1,03 mg/L.h ⁻¹			- 9,67 mg/L.h ⁻¹		
Tempo (t)	Observado¹	Predito²	[1 - 2]	Observado¹	Predito²	[1 - 2]
0,0	1,43	1,43	0,00	151,14	151,14	0,00
0,4	1,52	1,59	0,07	146,55	147,61	1,06
1,9	2,28	2,40	0,12	140,32	134,14	6,18
3,4	3,74	3,62	0,12	119,01	121,90	2,89
8,0	3,39	12,97*	0,08±0,06**	114,06	90,72*	2,53±2,71**

* Valores não representativo, pois os resultados utilizados no modelo são referentes apenas às mantas de lodo.

** Média dos valores absolutos das diferenças entre os valores calculados por uma das equações e os correspondentes valores experimentais, não considerando a última observação.

Na figura 5.16, estão plotados os valores observados e os obtidos pelo modelo de Primeira ordem. Nota-se mais uma vez que os resultados para o sulfeto encontram-se melhor ajustados.

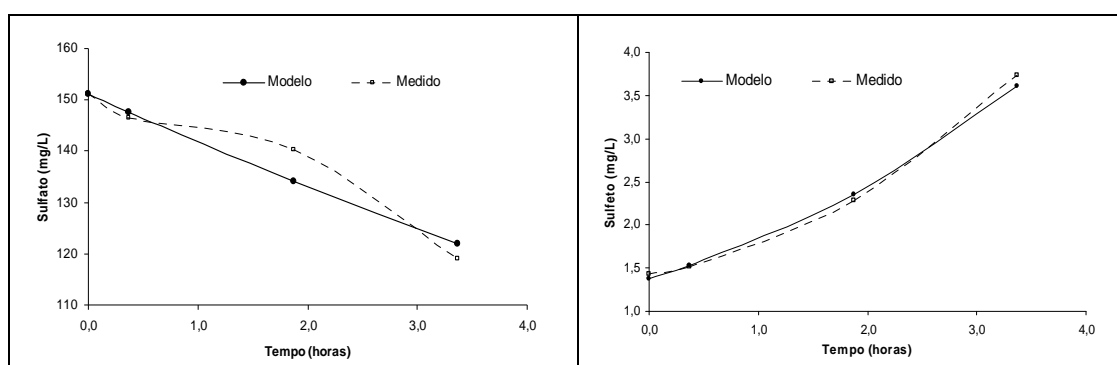


Figura 5.16: Gráficos com os resultados obtidos experimentalmente e os calculados pelo modelo cinético de primeira ordem para as variáveis sulfato e sulfeto.

A partir dos valores de K^1 estimados pode-se determinar a velocidade máxima para o consumo de sulfato e produção de sulfeto, sendo estes respectivamente

iguais a $9,67 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ e $1,03 \text{ mg S}^{2-}/\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Moosa *et al.* (2002) estudaram a cinética de redução anaeróbia de sulfato em um reator de agitação contínua composto de células livres suspensas. Os resultados obtidos por esses autores demonstraram que a cinética de redução de sulfato foi dependente da concentração inicial de sulfato. Um aumento na concentração inicial de $1,0 - 5,0 \text{ g SO}_4/\text{L}$ aumentou a taxa de redução máxima de $0,007$ para $0,075 \text{ g SO}_4/\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Infelizmente, esses autores não reportaram nenhum dado sobre a concentração de sulfeto na fase líquida.

Contudo, uma avaliação e comparação precisa desses dados são bastante difíceis, pois existe uma grande variação na composição microbiana, condições experimentais como concentração de sulfato, pH, temperatura, concentração de metal, diferentes fontes de energias e as diferenças nas configurações empregadas nos reatores.

6–CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir que:

- Ocorreu redução de sulfato no reator durante todo o período experimental com uma redução média de aproximadamente 24% para um TDH de 8,0 horas, sendo mais acentuada entre as alturas 1,25 m e 2,25 m.
 - A concentração de sulfeto dissolvido foi máxima na altura 2,25 m do reator UASB com um valor de 5,0 mg/L, não causando inibição da atividade metanogênica, no entanto sua concentração pode ser responsável por problemas de corrosão e odor nesse sistema;
 - A quantidade de matéria orgânica, medida em termos de DQO total, removida via sulfetogênese foi de 13%, sendo o restante degradado principalmente pela rota metanogênica;
 - O esgoto sanitário afluente ao reator UASB apresentou uma baixa relação DQO/sulfato, com um valor médio de 1,57;
 - A relação DQO/sulfato exerceu grande influência na redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido com valores de R^2 maiores que 0,7. Entretanto, não deve ser o único parâmetro para avaliar a extensão em que a matéria orgânica será mineralizada via sulfetogênese.
 - O reator UASB apresentou um número médio de BRS de $7,6 \times 10^5$ NMP/mL, sendo a altura 0,25 m do reator com maior média e a altura 1,25 m com menor variação indicando que as condições nessa altura sejam mais favoráveis para a atividade das BRS;
-

- O balanço de massa realizado para o enxofre considerando os estados de oxidação -2 e +6, demonstrou uma perda para o sistema de aproximadamente 10 mg S/L;
 - O modelo cinético de primeira ordem apresentou-se bem ajustado para descrever o processo de redução de sulfato e produção de sulfeto com valores de R^2 acima de 0,9;
 - A constante cinética de primeira ordem para o sulfato foi de $-0,064 \text{ h}^{-1}$ e de $0,276 \text{ h}^{-1}$ para o sulfeto, sendo a taxa máxima de redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido no reator UASB, respectivamente, de $-9,67 \text{ mg/L.h}^{-1}$ e $1,03 \text{ mg/L.h}^{-1}$.
-

7 – RECOMENDAÇÕES

Com o objetivo de dar seguimento á investigação do tema objeto deste trabalho, seguem as seguintes recomendações:

- Verificar a composição microbiológica do lodo nas diferentes alturas estudadas quanto ao número de bactérias metanogênicas;
 - Analisar a disponibilidade de substratos que possam ser utilizados tanto pelas BRS e BPM;
 - Quantificar a concentração do H₂S no biogás do reator UASB ;
 - Estudar diferentes configurações de um reator UASB com a possibilidade de favorecer o desenvolvimento de bactérias que utilizem o sulfeto como doador de elétrons na presença de luz, o convertendo em enxofre elementar.
-

8-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. (1995). **Standar methods for examination of water and wastewater**. ed. 19. America Public Health Association, Washington.

BAILEY, J. E., OLLIS, D. F. (1986). **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2ed. New York: McGraw-Hill.

BITTON, G. (2005). **Wastewater Microbiology**. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc.

BUISMAN, C. N. J.; LETTINGA, G.; PAASSCHENS, C.W.M.; HABETS, L.H.A. (1991). **Biotechnological sulfide removal from effluents**. Water Science and Technology, 24, pp. 347-356.

CADAVID, D. E. L. (1997). **Avaliação do efeito da relação DQO/Sulfato no desempenho do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) tratando substrato sintético**. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 246p., 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. ; VAN HAANDEL, A.C.; FORESTI, E.; CYBIS, L.F. (2001). Aplicabilidade da tecnologia anaeróbia para o tratamento de esgotos domésticos. In: Pós-tratamento de efluentes anaeróbios. Belo Horizonte: PROSAB, Cap. 1, p. 19-34.

CHIABAI, R. (2005). **Remoção de O&G de esgotos sanitários nos seguintes tipos de processo: dispositivos separadores, reatores anaeróbios, biofiltro aerado submerso e lagoa de polimento**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

CHOI, E.; RIM, J. M. (1991). **Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment.** *Water Science and Technology*, 23, pp. 1259-1264.

COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. N. L. (1995). **Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams.** *Antonie van Leeuwenhoek* 67: 29–46

DALGAARD, P. (2002). **Introductory Statistics with R.** 1st ed. Springer.

FORESTI, E. (1994). **Fundamentos do processo de digestão anaeróbia.** São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VanHAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. (1999). Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: CAMPOS, J.R. (Coord.). **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo.** Rio de Janeiro: ABES, p. 29-52.

GIBERT *et al.* (2002). **Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to full-scale experiments.** *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*. v. 1, p. 327-333.

HAMILTON, W. A. (1985). **Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion.** *Ann. Rev. Microbiol.* v. 39, p. 195-217.

HANSEN, T. A. (1994). **Metabolism of sulfate-reducing prokaryotes.** *Antonie van Leeuwenhoek*. v. 66, p. 165-185.

HANSEN, T. A. (1993). Carbon metabolism of sulfate-reducing bacteria. In: Odom JM & Singleton R (Eds) **The sulfate reducing bacteria: contemporary perspectives** (pp21-40). Springer-Verlag, New York.

HARADA, H.; UEMURA, S.; MOMONOI, K. (1994) **Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate** *Water Research*. Vol. 28, no. 2, pp. 355-367.

HILTON, M. G.; ARCHER, D. B. (1988). **Anaerobic digestion of a sulfate rich-molasses wastewater: inhibition of hydrogen sulfide production.** *Biotechnology and Bioengineering*, 31, pp. 885-888, 1988.

HILTON B. L. AND OLESZKIEWIEZ J. A. (1988) **Sulfide induced inhibition of anaerobic digestion.** *Journal of Environmental Engineering*. 114: 1377-1391.

HULSHOFF-POL, L. W.; LENS, P. N. L.; WEIJMA, J.; STAMS, A. J. M. (2001). **New developments in reactor and process technology for sulfate reduction.** *Water Science and Technology*, Vol.44, N^o.8, pp. 67-76.

ISA, Z.; GRUSENMEYER, S. AND VERSTRAETE, W. (1986). **Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects.** *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 51. p. 572-579.

JETTEN, M. S. M.; STAMS, A. J. M.; ZEHNDER, A. J. B. (1992). **Methanogenesis from acetate: a comparison of the acetate metabolism in *Methanothrix soehngenii* and *Methanosarcina spp.*** *FEMS Microbiology Review*, 88, pp. 181-188.

JONG T.; PARRY D. L. (2003) **Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs.** *Water Research.* 37: 3379-3389.

KALYUZHNYI, S.; FEDOROVICH, V.; LENS, P.; HULSHOFF POL, L.; LETTINGA, G. (1998). **Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria.** *Biodegradation* 9: pp.187–199.

KALYUZHNYI S. V., DE FRAGOSO L. C., MARTINEZ R. J. (1997). **Biological sulfate reduction in a UASB reactor using ethanol as electron donor.** *Mikrobiologiya.* 66 (5): pp. 687-693.

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

KUS, F., WIESMANN, U. (1995). **Degradation kinetics of Acetate and Propionate by Immobilized Anaerobic Mixed Cultures.** *Water Research.* v.29(6), pp.1437- 1443.

LENS P. N. L., VISSER A., JANSEN A. J. H., HULSHOFF POL L. W. AND LETTINGA G. (1998). **Biotechnological treatment of organic sulphate-rich wastewaters.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 28: pp. 41-88.

LENS, P. N. L.; KUENEN, J. G. (2001). **The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology.** *Wat. Sci. Tech.* 44(8): pp. 57–66.

LENS, P. N. L.; VALLERO, M; ESPOSITO, G.; ZANDVOORT, M. (2002). **Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology.** *Environmental Science & Bio/Technology*. 1: 311–325.

LETTINGA, G.; HULSHOFF-POL, L. W. (1991). **UASB - Process design for various types of wastewaters.** *Water Science and Technology*, Kidlington, v.24, n.8, pp.87-107, 1991.

LIDE, D. R. (1993). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 73rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

LIMA RIZZO, A. C.; LEITE, S. G. F. (2004). **Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes.** Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 102 p.

LIMA, W. B. (2006). **Avaliação de metodologia para enumeração de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) em amostras ambientais utilizando microplacas de 96 poços.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

LOVLEY, D. R. et al. **Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria.** *Mar. Geol.* v. 113, pp. 41-53, 1993.

LOVLEY, D. R.; PHILLIPS, E. J. P. (1994). **Novel processes for anaerobic sulfate production from elemental sulfur by sulfate-reducing bacteria.** *Appl. Environ. Microbiol.* 60: pp. 2394–2399

LOVLEY, D. R. (1995). **Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction.** *J. Ind. Microbiol.* v. 14, p. 85-93.

LOPES, E. S. (2005). **Modelagem matemática da emissão de sulfeto de hidrogênio em ETE considerando os mecanismos de remoção por biodegradação e oxidação química**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

LOUZADA, A. G. (2006) **Avaliação da atividade metanogênica específica de lodos com condicionamento hidrolítico provenientes do sistema UASB-BFs**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. (1997). **Brook biology of microorganisms**. Prentice-Hall Inc.

MAILLACHERUVU K. Y. e PARKIN G. F. (1996) **Kinetics of growth, substrate utilization and sulphide toxicity for propionate, acetate and hydrogen utilisers in anaerobic systems**. *Water Environment Research*. 68, pp.1099-1106.

MALINA, J. F. e POHLAND, F. G. (1992). **Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes**. Lancaster; Technomic Publishing; 214 p.

McCARTNEY, D. M.; OLESZKIEWICZ, J.A. (1991). **Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate**. *Water Research*. 25: pp.203-209.

McCARTY, P. L., LAWRENCE, A.W. (1970). **Unified Basis for Biological Treatment Design and Operation**. *Journal of the Sanitary Engineering Division* v.7365(6), pp.757-775.

MÉNDEZ, R.; TEN-RUMMELER, E.; HULSHOFF POL, L.W. (1989). **Start-up of UASB reactors treating sucrose-containing substrate with a low COD/Sulfate ratio**. *Environmental Technology Letters*, 10, pp. 83-90.

METCALF e EDDY. (2003). Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. ed. NewYork, McGraw - Hill Book, 1815p.

METCALF & EDDY, (1991). INC. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 3ed. New York: Mc Graw-Hill, 1334p.

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

NEETHLING, J.B.; MAH, R.A.; STENSTROM, M.K. (1989). **Causes and control of concrete pipe corrosion**. Annual Report Submitted to the County Sanitation Districts of Los Angeles County. Los Angeles, CA.

NIELSEN, P.H.; HVITVED-JACOBSEN, T. (1988). **Effect of Sulfate and Organic Matter on Hydrogen Sulfide Formation in Biofilms of Filled Sanitary Sewers**. *Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 60:(5), pp. 627-634.

O'FLAHERTY, V.; COLLERAN, E. (2000). **Sulfur problems in anaerobic digestion**. In: Lens PNL & Hulshoff Pol L (Eds) Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution – Principles and Engineering (pp 467–489). International Water Association, London.

OLIVA, L. C. H. V. (1997). **Tratamento de esgotos sanitários com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB). Protótipo: desempenho e respostas dinâmicas às sobrecargas hidráulicas**. Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos – USP, São Carlos, SP.

OMIL, F.; LENS, P.; VISSER, A.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (1998). **Long term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids**. *Biotech. Bioeng.* 57: pp. 676–685.

OUDE ELFERINK, S.J.W.H.; MAAS, R.N.; HARMSSEN, H.J.M.; STAMS A.J.M. (1995). ***Desulforhabdus amnigenus* gen. nov. sp. nov., a sulfate reducer isolated from anaerobic granular sludge.** Arch. Microbiol. 164: 119–124

OUDE ELFERINK, S.J.W.H.; AKKERMANS-VAN VLIET, W.M.; BOGTE, J.J.; STAMS A.J.M. (1999). ***Desulfobacca acetoxidans* gen. nov. sp. nov., a novel acetate-degrading sulfate reducer isolated from sulfidogenic sludge.** Int. J. Syst. Bacteriol. 49, pp.345-350.

PIRES, N.J. **Biogás: o aproveitamento dos resíduos orgânicos.** Disponível em: <http://www.esb.ucp.pt/~bungah/pires/index.htm>. Acesso em: 20 mar. 2006.

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

POMEROY, R.D.; PARKHURST, J.D. (1977), **The Forecasting of Sulfide Buildup Rates in Sewers.** Prog. Water Technol., Vol. 9:621-628.

POSTGATE, J. R. (1984) **The sulphate reducing bacteria**, 2nd Edition. University press, Cambridge, UK.

RABUS, R. et al. **Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Prokaryotes.** in M. Dworkin et al., eds., *The Prokaryotes: An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community*, 3rd edition, Release 3.3, August 9, 2000, Springer-Verlag, New York, Disponível em: <http://141.150.157.117:8080/prokPUB/chaprender/jsp/showchap.jsp?chapnum=274>> Acesso em 26/10/06

RAWLINGS, D.E. **Heavy metal mining using microbes.** Annual Rev. Microbiol. v. 56, p.65-91, 2002.

SÁ, M. L. (2004). **Avaliação de Metodologias para a Quantificação da Emissão de Sulfeto de Hidrogênio Proveniente de Estações de Tratamento de Esgotos**; Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

SANTEGOEDS, C.M.; DAMGAARD, L.R.; HESSELINK, G.; ZOPFI, J.; LENS, P.; MUYZER, G.; DE BEER, D. (1999). **Distribution of sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB aggregates determined by microsensors and molecular techniques**. Appl. Environ. Microbiol. 65: 4618–4629

SILVA, A. J.; VARESCHE, M. B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2002). **Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor**. Process Biochemistry 37(9), p. 927-935.

SILVEIRA, B. I. (1996). **Cinética Química das Reações Homogêneas**. Curitiba. Editora Edgard Blucher Ltda. 172p.

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J.B.; HAMELERS, H.V.M.; LETTINGA G. (1998). **A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors**. Bioresource Technology, Vol.65, No.3, 175-190.

SEKIGUCHI, Y.; KAMAGATA, Y.; NAKAMURA, K.; OHASHI, A.; HARADA, H. (1999). **Fluorescence in situ hybridization using 16S rRNA-targeted oligonucleotides reveals localization of methanogens and selected uncultured bacteria in mesophilic and thermophilic sludge granules**. Appl. Environ. Microbiol. 65:1280-1288.

SHIEH, W. K., MULCAHY, L. **Experimental Determination of Intrinsic Kinetic Coefficients for Biological Wastewater Treatment Systems**. Water Science and Technology, v.18, p.1-10, 1986.

SOUZA C. L.; SILVA, S. Q.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. (2006). **Production and characterization of scum and its role in odour control in UASB reactors treating domestic wastewater.** Water Science and Technology, v. 54, p. 201-208.

SPEECE, R.E. (1996) **Anaerobic Biotechnology for Industrial WasteWaters.** EUA: Vanderbijl University, 394p..

STEUDEL, R. **The chemical sulfur cycle.** In: Lens PNL, Hulshoff Pol LW (eds). Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering. IWA publishing, London, UK, p.1-31, 2000.

TAKAHASHI, A. (1983). **Sulfetos em interceptadores de esgotos: ocorrência, medidas preventivas e corretivas.** Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

[U. S. EPA] U. S. Environmental Protection Agency. (1974). **Process design manual for sulfide control in sanitary sewerage systems.** Washington (DC); U. S. EPA – 625-1-74-005.

WIDDEL, F. (1988). **Microbiology and ecology of sulfate and sulfur reducing bacteria.** In: **Biology of Anaerobic Microorganisms.** Zehnder A.J.B. (ed.), John Wiley & Sons, New York, pp. 469-586.

VACCARI, D. A. et al. **Environmental biology for engineers and scientists.** A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION. 2006. New Jersey, 931 p.

VELA, F.J. (1999). **Influência da relação DQO/Sulfato e da velocidade superficial do líquido sobre a velocidade de degradação de matéria orgânica em Reatores Anaeróbios de Leito Fixo.** Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo. São Carlos.

VIEIRA, A. M. S.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M.L.; NAKAMURA, C. V.; DIAS FILHO, B. P. (2001). **Microbial populations of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor treating wastewater from a gelatin industry.** Environmental Technology, Vol.22, pp. 1477-1485.

VIEIRA, L.G.T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; HOKKA, C.O. **Estimation of Intrinsic Kinetic Parameters in Immobilized Cell Systems for Anaerobic Wastewater Treatment.** Biotechnology Techniques, v.10, n.9, p.635-638, 1996.

VINCKE, E.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. (2001). **Analysis of the microbial communities on corroded sewer pipes - case study.** Appl. Microbiol. Biotechnol. 57: 776–785

VISSER, A.; HULSHOFF-POL, L.W.; LETTINGA, G. (1996). **Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria.** Water Science and Technology. 33: 99-110.

VARESCHE, M.B.; ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; VAZOLLER, R.F.; FORESTI, E. (1997). **Microbial Colonization of Polyurethane Foam Matrices in Horizontal Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor.** Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 48, No. 4, pp. 538 - 543.

VALLERO, M.V.G.; LENS, P.; HULSHOFF-POL, L.W.; LETTINGA, G. (2003). **Effect of salinity on thermophilic (55 °C) methanol degradation in sulfate reducing reactors.** Wat. Res., in press.

VAN HAANDEL, U.M.C.; LETTINGA, G. (1994). **Tratamento de de Anaeróbio Esgotos: Um para Manual de de Regiões Clima Quente.** Epgraf, Campina Grande.

ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1997). **Method for Estimating the Kinetic of Substrate Degradation in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor.** Biotechnology Techniques, v.11, n.5, p.315-318.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E. (1997). **Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilizations by Immobilized Anaerobic Sludge.** Biotechnology and Bioengineering, v.53, p.220-225.

9 – ANEXO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, determinaram-se os parâmetros médios do afluente do reator e operacionais do reator UASB para que possam ser utilizados a título de comparação por outros trabalhos, conforme apresentado na tabela 5.9.

Tabela 5.9: Características médias do afluente, efluente e operacionais do reator UASB.

Parâmetro	Valor	Unidade
Temperatura*	31,08	°C
pH*	6,88	_____
DQO _{total} *	235,52	mg.L ⁻¹
DQO _{filtrada} *	168,46	mg.L ⁻¹
Sulfato*	151,14	mg.L ⁻¹
Sulfeto dissolvido*	1,43	mg.L ⁻¹
Sulfeto dissolvido**	3,39	mg.L ⁻¹
DQO/sulfato*	1,57	_____
Vazão média Afluente (Q _A)	86,4	m ³ .d ⁻¹
Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)	8,0	horas
Velocidade Ascensional (v)	0,30	m.h ⁻¹
Carga Hidráulica Volumétrica (CHV)	3,10	m ³ /m ³ .d
Carga Orgânica Volumétrica (DQO _{total})	0,73	Kg DQO _{total} /m ³ .d
Carga Orgânica Volumétrica (DQO _{filtrada})	0,52	Kg DQO _{filt.} /m ³ .d
Carga Volumétrica de Sulfato	0,47	Kg SO ₄ /m ³ .d
Eficiência de remoção DQO _{total}	53,28	%
Eficiência de remoção DQO _{filtrada}	49,29	%
Eficiência de remoção SO ₄ ²⁻	23,97	%

* Afluente

** Efluente