

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

Camylla Rachelle Aguiar Araújo Dantas

**APLICAÇÃO DA MICROAERAÇÃO EM REATOR UASB NA REMOÇÃO DE
SULFETOS DO EFLUENTE E DO BIOGÁS**

**Maracanaú, Ceará
2018**

Camylla Rachelle Aguiar Araújo Dantas

APLICAÇÃO DA MICROAERAÇÃO EM REATOR UASB NA REMOÇÃO DE
SULFETOS DO EFLUENTE E DO BIOGÁS

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em energias renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva

Maracanaú, Ceará

2018

Catálogo na Fonte

D192 Dantas, Camylla Rachelle Aguiar Araújo.
Aplicação da microaeração em reator UASB na
remoção de sulfetos do efluente e do biogás /
Camylla Rachelle Aguiar Araújo Dantas -- 2018.
101 f.

Dissertação (Programa de Pós-graduação em
Engenharias Renováveis) -- Instituto Federal de
Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, campus
Maracanaú, 2018.

Orientador: Profº. Dr. Marcos Erick Rodrigues
da Silva.

1. TRATAMENTO DE BIOGÁS. 2. TRATAMENTO DE
EFLUENTE. 3. REATOR UASB - MICROAERAÇÃO. I. Título.

628.35

CAMYLLA RACHELLE AGUIAR ARAÚJO DANTAS

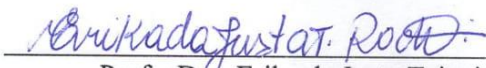
APLICAÇÃO DA MICROAERAÇÃO EM REATOR UASB NA REMOÇÃO DE
SULFETOS DO EFLUENTE E DO BIOGÁS

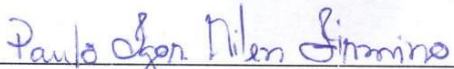
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 16 / 02 / 2018.

BANCA EXAMINADORA


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


Profa. Dra. Erika da Justa Teixeira Rocha
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará- IFCE


Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino
Universidade Federal do Ceará - UFC

*Dedico esse trabalho a Deus e
a minha família.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por me proporcionar saúde e perseverança para alcançar todos os objetivos da minha vida.

Aos meus pais, Eudes e Leorne, que me ensinaram tudo na vida e me fizeram ser tudo o que sou hoje.

Ao meu esposo, Allberson, por todo amor, carinho, apoio, paciência e confiança irrestrita em todos os momentos.

Aos meus avós, irmão, cunhada, sobrinhos, tios, sogros, primos e amigos, que tanto torceram por mim nesta empreitada.

Ao meu orientador, Marcos Erick, por ser um exemplo de professor, pesquisador e pessoa para mim. E também por todo conhecimento compartilhado e orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A minha excelentíssima banca examinadora: Profa. Erika da Justa Teixeira Rocha e Prof. Paulo Igor Milen Firmino, por aceitar o convite desta defesa e se dispor a avaliar o meu trabalho de dissertação, dando contribuições importantes para aprimoramento desta obra.

Ao Prof. André Bezerra, coordenador do Laboratório de Saneamento – LABOSAN/UFC, por fornecer a estrutura necessária para o desenvolvimento desta pesquisa, pelos seus ensinamentos e pela colaboração na realização deste trabalho.

Ao time H₂S/LABOSAN, em especial, minha amiga e parceira Jéssyca Freitas, por todo apoio, carinho, incentivo e compreensão em todos os momentos, e aos outros integrantes, Gabriel, Amanda e Misael, pela importante colaboração nas análises realizadas.

Aos amigos do LABOSAN/UFC: Gilmar, Plínio, João Paulo, Carol, Ricardo, Luciane e Geisa que fizeram esta caminhada ser marcada por momentos de aprendizado, apoio, conversas, discussões e risos.

Ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis pela oportunidade da realização do Mestrado.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.

Albert Einstein

RESUMO

A etapa na qual ocorre a produção de sulfetos nos reatores anaeróbios, intitulada de sulfetogênese, é um processo que causa danos à saúde humana e ao meio ambiente, uma vez que essa substância provoca mau cheiro, contaminação, deterioração do desempenho energético, toxicidade e corrosão. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da microaeração em um reator UASB, em escala laboratorial, alimentado com efluente sintético, na remoção de sulfeto do efluente e do biogás produzido. Para isso, foi avaliado o efeito da microaeração no *headspace* e na manta de lodo no reator UASB em termos de eficiência de remoção do sulfeto gasoso e dissolvido. Foi também testada uma etapa com a adição do nitrato de sódio em condições microaeróbias, com o objetivo de remover esses compostos do líquido e do biogás. O reator foi alimentado com efluente sintético, em fluxo contínuo, e com tempo de detenção hidráulica de 8 horas. A pesquisa consistiu em quatro etapas operacionais: na primeira, o sistema foi operado sob condições anaeróbias; na segunda, foi instalado a microaeração no *headspace* do reator, com vazão de 0,1 mL ar.min⁻¹; na terceira, a microaeração foi transferida para a manta de lodo do reator; e na quarta, por fim, o ponto de aplicação de injeção de ar foi o mesmo da terceira etapa, com a adição de nitrato de sódio na alimentação do reator, a fim de comparar a eficiência na remoção dos compostos de enxofre no efluente e no biogás nas quatro etapas operacionais. Foi observado, em todas as etapas, que o reator apresentou boa estabilidade em termos de remoção de DQO (> 85%) e remoção de sulfato (> 50%). Em relação ao biogás, notou-se que o percentual de metano no sistema diminuiu quando o reator passou a ser microaerado nas etapas II, III e IV, apresentando percentuais de 83,5%, 77,8% e 74,5%, respectivamente. A microaeração no *headspace* (etapa II) apresentou o melhor resultado em termos de remoção do sulfeto na fase gasosa. Já a microaeração na manta de lodo com a adição de nitrato (etapa IV) mostrou-se a alternativa mais eficiente para remoção do sulfeto na fase líquida. De uma forma geral, o reator com a microaeração se mostrou bastante atrativo, tanto nos aspectos de engenharia e como economicamente, apresentando estabilidade operacional em todas as etapas do experimento.

Palavras chave: Microaeróbio, sulfeto, tratamento anaeróbio, biogás.

ABSTRACT

The stage in which sulphide production occurs in anaerobic reactors, called sulphotogenesis, is a process that causes damage to human health and to the environment, since this substance causes bad smell, contamination, deterioration of energy performance, toxicity and corrosion. In this sense, the present work had as objective to evaluate the influence of the microaeration in a UASB reactor, in laboratory scale, fed with synthetic effluent, in the sulfide removal of the effluent and biogas produced. For this, the effect of the microaeration on the headspace and the sludge blanket in the UASB reactor, in terms of the removal efficiency of the dissolved and gaseous sulfide, was evaluated. An additional step was also performed with the addition of sodium nitrate under microaerobic conditions, in order to remove these compounds from the liquid and biogas. The reactor was fed with synthetic effluent, in a continuous stream, and with hydraulic holding time of 8 hours. The research consisted of four operational steps: in the first, the system was operated under anaerobic conditions; in the second, the microaeration was installed in the headspace of the reactor, with a flow rate of $0.1 \text{ mL Ar} \cdot \text{min}^{-1}$; in the third, the microaeration was extended to the sludge blanket of the reactor; and in the fourth, finally, the point of application of air injection was the same as that of the third step, with the addition of sodium nitrate in the reactor feed, in order to compare the efficiency in the removal of the sulfur compounds in the effluent and in the biogas in the four operational stages. It was observed at all stages that the reactor showed good stability in terms of removal of COD ($> 85\%$) and removal of sulphate ($> 50\%$). In relation to biogas, it was observed that the percentage of methane in the system decreased when the reactor was microaerated in stages II, III and IV, presenting percentages of 83.5%, 77.8%, 74.5%, respectively. The headspace microaeration (step II) presented the best result in terms of sulfide removal in the gas phase. The microaeration in the sludge blanket with the addition of nitrate (step IV) proved to be the most efficient alternative for the removal of sulfide in the liquid phase. In general, the reactor with the microaeration was very attractive, both in engineering and economical aspects, presenting operational stability in all stages of the experiment.

Key words: Microaerobic, sulfide, anaerobic treatment, biogas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução das usinas de biogás na Alemanha até 2009.	24
Figura 2: Representação esquemática de um reator UASB.....	26
Figura 3: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia da matéria orgânica (com redução de sulfato).	30
Figura 4: Formas de sulfeto para diferentes valores de pH.....	35
Figura 5: Representação esquemática do sistema experimental.	49
Figura 6: Configuração do sistema com os respectivos pontos de microaeração testados.....	50
Figura 7: Medidor de biogás MilliGascounter® MGC-1.	51
Figura 8: Resumo das etapas da pesquisa.	52
Figura 9: Boxplot das eficiências de remoção de DQO ao longo da pesquisa.	64
Figura 10: Balanço de massas de DQO em g.d^{-1} : DQO _{afluente} (■); DQO _{SO₄²⁻} (□); DQO _{CH₄ biogás} (■); DQO _{CH₄ dissolvido} (■); DQO _{efluente} (■), entrada e saída (Etapas I, II, III e IV) do sistema.	67
Figura 11: Boxplot da remoção de sulfato durante a pesquisa.....	70
Figura 12: Boxplot da concentração de sulfeto dissolvido durante as etapas operacionais.	72
Figura 13: Balanço de massas de Enxofre em mg.d^{-1} : S-SO ₄ ²⁻ _{afluente} (■); S-SO ₄ ²⁻ _{efluente} (□); S-S ²⁻ (■); S-H ₂ S ⁻ (■), entrada e saída (Etapas I, II, III e IV) do sistema...	74
Figura 15: Variação do percentual de sulfeto no biogás.	83
Figura 16: Variação da concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás durante as etapas do experimento.	84
Figura 17: Produção média de biogás em $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ nas quatro etapas do experimento.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energia primária no Brasil e no mundo em 2003, total e parcelas conforme dados da Agência Internacional de Energia (IEA).....	21
Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos sistemas anaeróbios (Reator UASB).	26
Tabela 3: Tecnologias utilizadas nos sistemas operados pela CAGECE.	31
Tabela 4: Pesquisas que utilizaram a microaeração para remoção do sulfeto de hidrogênio produzido em reatores anaeróbios.	40
Tabela 5: Solução de macronutrientes.	48
Tabela 6: Solução de micronutrientes.	48
Tabela 7: Características principais do reator anaeróbio utilizado na pesquisa.	50
Tabela 8: Parâmetros operacionais do reator com efluente sintético.	53
Tabela 9: Parâmetros físico-químicos monitorados durante a operação do reator...	54
Tabela 10: Condições cromatográficas do GC/TCD utilizadas nos experimentos....	55
Tabela 11: Parâmetros medidos e calculados no balanço de massa de enxofre.	57
Tabela 12: Parâmetros e fórmulas utilizadas para cálculo do balanço de massa de DQO.	58
Tabela 13: Variação do poder calorífico em relação à composição do biogás.	60
Tabela 14: Desempenho operacional do reator UASB durante o experimento.	61
Tabela 15: Espécies da DQO convertida para as etapas I, II, III e IV.....	68
Tabela 16: Desempenho operacional do reator durante o experimento.	69
Tabela 17: Espécies do enxofre convertido para as etapas I, II, III e IV.	76
Tabela 18: Concentrações das espécies de nitrogênio no afluente e efluente do reator UASB.	77
Tabela 19: Valores médios das concentrações e vazões dos gases.....	79
Tabela 20: Potencial de produção de biogás em todas as etapas do experimento. .	87

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

Ar	Argônio
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
BOS	Bactérias oxidantes de sulfeto
Ca (OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CH ₄	Metano
CH ₄ BIOG.	Metano no biogás
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Molécula de dióxido de carbono
COV	Carga orgânica volumétrica
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará
DEHA	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EGG	Lei das Energias Renováveis
EGSB	<i>Expanded granular sludge bed</i> (reator de lodo granular expandido)
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FeCl ₂	Cloreto de ferro (II)
Fe (OH) ₃	Hidróxido de óxido de ferro (III)
FeS	Sulfeto de ferro
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografia gasosa)
GEE	Gases do efeito estufa
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Molécula de água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HS ⁻ , S ₂ ⁻	Sulfeto dissolvido
IFCE	Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará
N ₂	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₃	Amônia
NO ₂ ⁻	Nitrito

NO_3^-	Nitrato
NO_x	Óxidos de nitrogênio
O_2	Oxigênio
p	Significância de teste estatístico
pH	Potencial hidrogênico
ppb	parte por bilhão
ppm _v	parte por milhão em volume
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i>
RAFC	Reator anaeróbio de fluxo contínuo
RALF	Reator anaeróbio de leito fluidizado
RSD	Remoção de sulfeto por desnitrificação
S_0	Enxofre elementar
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato
SO_4^{2-}	Sulfato
SST	Sólidos suspensos totais
SSF	Sólidos suspensos fixos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i>
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TRS	Tempo de retenção de sólidos
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i> (reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)
UFC	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
3.1	Evolução do uso dos recursos energéticos	20
3.2	Geração de energia a partir da biomassa	21
3.3	Produção de metano no tratamento anaeróbio	24
3.4	Fundamentos da digestão anaeróbia	27
3.5	Fatores intervenientes na produção de energia nos sistemas anaeróbios...	31
3.6	Produção do biogás	33
3.7	Formação do sulfeto de hidrogênio e obstáculos associados	34
3.8	Técnicas de tratamento do biogás	36
3.8.1	Remoção de H ₂ S	36
3.8.1.1	<i>Precipitação e oxidação química</i>	36
3.8.1.2	<i>Microaeração</i>	37
3.8.1.2	<i>Desnitrificação e oxidação de sulfetos</i>	42
3.8.2	Remoção de CO ₂	45
3.9	Aspectos dos componentes gasosos em reatores UASB	45
3.10	Aproveitamento do biogás proveniente dos reatores UASB	46
4	METODOLOGIA	48
4.1	Composição do afluente sintético	48
4.2	Lodo de Inóculo	49
4.3	Reator	49
4.4	Procedimento Experimental	51
4.5	Monitoramento do reator	53
4.6	Determinação do metano dissolvido no efluente	55
4.7	Balanços de massas de enxofre e de DQO	56
4.8	Equivalência entre o potencial de biogás e energia elétrica em kWh	58
4.9	Análise Estatística	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61

5.1	Efeito da microaeração em diferentes pontos de aplicação para a remoção de sulfeto	61
5.1.1	Remoção de DQO e estabilidade operacional do reator	61
5.1.2	Balanço de DQO	66
5.1.3	Redução do sulfato	68
5.1.4	Oxidação do sulfeto dissolvido	71
5.1.5	Balanço de massa do enxofre	74
5.1.6	Espécies de nitrogênio	77
5.2	Efeito da microaeração sobre a qualidade do biogás.....	79
5.2.1	Avaliação do potencial do biogás e sua conversão em energia elétrica.....	86
6	CONCLUSÕES	90
7	RECOMENDAÇÕES	91
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

Os processos de industrialização e crescimento econômico são fatores que influem diretamente na qualidade de vida da humanidade. No entanto, estes acarretam um maior consumo de energia como um caminho essencial para o seu desenvolvimento. Dessa maneira, possuem uma grande parcela de culpa pelas modificações relacionadas às concentrações dos gases do efeito estufa, fato que torna necessário avaliar as razões que causaram as agressões ao meio ambiente (IPEA, 2010).

Observa-se também que em decorrência do crescimento populacional e da demanda por processos agroindustriais, houve um aumento significativo no volume de efluentes, que, em sua composição, apresentam altas taxas de matéria orgânica. Esse fato traz impactos negativos ao meio ambiente, principalmente para os corpos hídricos, que podem sofrer o processo de eutrofização (CHERNICHARO, 2007).

Assim, como forma de tratamento de efluente, a disseminação dos reatores anaeróbios tem sido uma realidade cada vez mais próxima e viável para o tratamento das águas residuárias, especificamente o esgoto doméstico, pois está diretamente ligada a definição de desenvolvimento sustentável. Conforme Lettinga (2004), os sistemas de tratamento anaeróbio são tecnologias bem estabelecidas responsáveis de transformar uma grande parte da matéria orgânica em uma fonte de energia renovável: o biogás. Ao longo do tempo, serão instituídos como soluções de desenvolvimento sustentável, visto que esse tratamento se fundamenta na autossuficiência.

O biogás produzido no interior do reator UASB pela degradação da matéria orgânica é composto por uma mistura de gases, dentre eles o metano (CH_4), que tem alto poder calorífico e pode ser utilizado para a geração de energia (CHERNICHARO, 2007). Para obter a melhor eficiência desse biogás, é necessário que ele esteja purificado. Dessa maneira, é preciso aplicar métodos que visem a retirada dos gases que são produzidos juntamente com o metano, para que estes não interfiram em sua eficiência. Assim, o biogás poderá ser canalizado e queimado em motores geradores de energia, reduzindo os impactos ambientais, mostrando-se, portanto, uma alternativa de energia renovável e limpa.

Outro gás que pode ser encontrado no biogás em baixas concentrações é o sulfeto de hidrogênio. A presença desse gás, contudo, é significativa do ponto de vista operacional na ETE, pois pode ocasionar problemas como a corrosão das estruturas de metal e concreto, toxicidade aos microrganismos responsáveis pela digestão anaeróbia, e maus odores sendo o sistema olfativo humano capaz de percebê-lo em baixas concentrações, cerca de 5 ppb (LUPATINI, 2007; CARVALHO, 2013).

Com o intuito de diminuir os gases odoríficos provenientes do tratamento anaeróbio, foram propostas diferentes técnicas por especialistas no assunto. Os principais métodos utilizados são baseados em princípios físico-químicos, tais como: precipitação, lavagem cáustica e adsorção por carvão ativado (CHEN, 2001; CHOI *et al.*, 2008). Essas aplicações são rápidas e eficazes, contudo possuem custos elevados, devido demandarem a adição de produtos químicos em grandes quantidades, além de produzirem resíduos secundários. Em contrapartida, nos últimos anos, observou-se um aumento no uso das tecnologias de tratamento biológico, devido a conseguirem obter altas taxas de remoção, apresentarem baixo custo operacional e ausência de subprodutos tóxicos (RAMIREZ *et al.*, 2009; ZHANG, 2012; 2013), como, por exemplo, a microaeração e a remoção de sulfeto desnitrificante.

A microaeração é uma técnica recente do tipo *in-situ* e consiste na aplicação de pequenas doses de oxigênio no digestor anaeróbio, em um processo conhecido como tratamento microaeróbio. Esse método biológico tem apresentado bom desempenho, além disso, menores custos operacionais, baseando-se na bioquímica da oxidação de sulfeto, tendo como subprodutos o sulfato, tiosulfato e, preferencialmente, o enxofre elementar (DIAZ, 2011; DIAZ *et al.*, 2011b. DIAZ *et al.*, 2011c).

Ao contrário de outros métodos biológicos, a microaeração não requer reator separado ou um sistema de controle complexo (JANSSEN *et al.*, 1995). É um método eficiente e estável para a remoção de sulfetos de hidrogênio em reatores anaeróbios (BOTHEJU ; BAKKE, 2011; DÍAZ ; FDZ-POLANCO, 2012; JENICEK *et al.*, 2008, 2010; RAMOS *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2009).

A remoção de sulfeto desnitrificante (RSD), visa à degradação simultânea de nitrogênio, enxofre e carbono. No processo RSD, o sulfeto (S^{2-}) pode ser removido

por oxidação para enxofre elementar (S^0) usando os desnitrificadores autotróficos sob fornecimento ilimitado de nitrato (REYES-AVILA *et al.*, 2004); por outro lado, a remoção de nitrato será realizada através da conversão de nitratos em nitrogênio usando os desnitrificadores autotróficos e / ou heterotróficos em um ambiente anaeróbio ou ambiente anóxico.

O processo RSD visa à conversão de sulfeto, nitrato e carbono (geralmente medido como demanda química de oxigênio) das águas residuárias para enxofre elementar (S^0), gás nitrogênio (N_2), e dióxido de carbono (CO_2) simultaneamente.

Essas tecnologias que tendem a ser mais eficientes nos sistemas de tratamento de efluentes devem ser empregadas para minimizar os efeitos causados. Além disso, o tratamento e a recuperação do biogás produzido a partir da digestão anaeróbia podem oferecer importantes vantagens nos diversos âmbitos: econômicos, ambientais, sociais e energéticos. Certamente, o maior benefício é na área ambiental, dado que se pode atuar reduzindo significativamente as emissões de metano. No que se referem os benefícios energéticos e econômicos, pode-se destacar que o metano gerado na ETE é uma fonte renovável, produzida continuamente e que pode ser utilizada para diferentes aplicações (USEPA, 1996; 2008b).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a tecnologia microaeróbia aplicada em reator UASB, em escala laboratorial, como alternativa para a remoção de sulfeto com vista ao aproveitamento energético do biogás gerado.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar o balanço de massa de DQO e de enxofre no reator UASB sob condições anaeróbias e microaeróbias;
- Avaliar o efeito da microaeração no *headspace* e na manta de lodo no reator UASB em termos de eficiência de remoção de sulfeto gasoso e dissolvido;
- Avaliar a eficiência de remoção de H_2S com a adição de nitrato de sódio em reator UASB sob condições microaeróbias;
- Avaliar a interferência da microaeração na estabilidade operacional do reator UASB em termos de: remoção de matéria orgânica e produção de metano;
- Avaliar as alternativas de recuperação de energia do biogás gerado em reatores UASB, com ênfase na cogeração de energia elétrica e térmica.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Evolução do uso dos recursos energéticos

Nos últimos anos, as políticas públicas estão impulsionadas por estratégias de reduzir o carbono com a finalidade de diminuir as emissões dos Gases do Efeito Estufa. Embora haja o desenvolvimento de tecnologias relacionadas a fontes de energia renováveis, as quais trazem benefícios em termos de redução de emissões dos GEE e, em geral, da qualidade ambiental, o impacto desse desenvolvimento no desempenho econômico ainda não é claro e merece uma análise mais teórica e empírica (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Dessa forma, as políticas internacionais e nacionais que promovem a mudança para uma economia com baixas emissões de carbono podem gerar efeitos econômicos importantes, em que devem ser contabilizados para garantir uma implementação global de estratégias coerentes e eficazes com o intuito de minimizar as emissões de carbono. (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

A capacidade de desenvolver energias renováveis pode estar associada a efeitos econômicos positivos, tais como, redução do deficit energético, minimizar a dependência energética e a exposição com relação aos preços dos combustíveis fósseis.

Entretanto, atrelados aos efeitos positivos estão os efeitos econômicos negativos, que podem resultar, por exemplo, em altos custos ao apoio às energias renováveis suportados pelos consumidores finais ou pelos contribuintes, bem como os custos relacionados com o desenvolvimento da rede, a capacidade de reserva, entre outros. No entanto, o impacto que as tecnologias de energias renováveis podem causar sobre as atividades econômicas pode ser mensurado a partir de uma medição prévia (GOLDEMBERG; COELHO, 2003).

As fontes de energia renováveis podem fornecer a energia necessária por períodos de tempo indefinidos e ainda poluem muito menos do que os combustíveis fósseis ou nucleares. Assim, as vantagens de utilizar essas fontes renováveis são bem conhecidas, pois à medida que se aumenta a diversidade no mercado de abastecimento de energia, reduzem-se as emissões atmosféricas e garante-se o fornecimento de energia sustentável em longo prazo (GOLDEMBERG; COELHO,

2003). Nesse aspecto, o Brasil retrata uma condição bastante vantajosa em relação ao resto do mundo. Observa-se na Tabela 1 qual a contribuição percentual das diferentes fontes de energia com relação à energia total consumida no Brasil e no mundo (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Tabela 1: Energia primária no Brasil e no mundo em 2003, total e parcelas conforme dados da Agência Internacional de Energia (IEA).

Energia primária				Brasil	Mundo
Total, bilhões de tep				0,193	10,7
Participação das fontes (%)	Não-renováveis	Fósseis	Petróleo	43,6	35,3
			Gás Natural	6,6	20,9
			Carvão	6,8	24,1
		Nuclear		1,8	6,4
		Subtotal		58,7	86,6
	Renováveis	Tradicionais	Biomassa tradicional	19,0	9,4
		Convencionais	Hidráulica	15,3	2,1
		Modernas, "novas"	Biomassa moderna	6,9	1,2
			Outras: solar, eólica etc.	<0,1	1,7
		Subtotal		41,3	14,4

Fonte: adaptado de Goldemberg e Lucon, (2007).

3.2 Geração de energia a partir da biomassa

De acordo com o relatório da Agência Internacional de Energia, mais de 1,3 bilhões de pessoas vivem sem acesso à eletricidade, e mais de 2,6 bilhões usam madeira, carvão vegetal ou esterco de animais como fonte térmica no cozimento dos alimentos diariamente. Dado que a energia moderna é vista como um elemento principal para reduzir a pobreza e permitir o desenvolvimento humano, vários programas internacionais centralizam-se agora na distribuição do acesso a formas de energia modernas adequadas a nível mundial. Uma das tecnologias promissoras é o digestor doméstico, o qual fornece biogás para cozinhar a partir da digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos e efluentes (HERRERO *et al.*, 2015).

No atual cenário em que vive a sociedade, hoje, ela necessita de uma quantidade considerável de energia, e para atender essa demanda busca-se explorar novas fontes de energia que são renováveis. Com base nisso, nos últimos anos, muitos Programas Nacionais de Biogás (PNB) foram desenvolvidos no Sul da Ásia, Índia e África, e mais de 45 milhões de sistemas foram instalados. Desde 1992, quando o primeiro programa começou no Nepal, todos os que foram lançados posteriormente focaram principalmente na produção do biogás, para substituir a madeira como um combustível de cozimento, melhorando a saúde das famílias através de um ambiente interno sem fumaça e reduzindo o desmatamento (OKEH *et al.*, 2014).

Dessa forma, só haverá a redução dos impactos ambientais se, juntamente com o envolvimento das políticas de recursos que estão diretamente interligadas com a produção de energia a partir de combustíveis fósseis, aumentarem as chances de desenvolvimento de energia renovável, como o biogás. Existem diversos aspectos ambientais benéficos que estão relacionados com a geração de energia a partir do biogás, como o tratamento dos resíduos e efluentes (HIJAZI *et al.*, 2016).

A procura de energia está aumentando continuamente devido ao aumento da população e do desenvolvimento industrial. Atualmente, há uma diferença enorme no consumo e na disponibilidade dos recursos energéticos (MIRZA *et al.*, 2009). Os recursos energéticos tradicionais, como o carvão, petróleo e gás natural, estão cumprindo a maior demanda mundial de energia. Porém, o uso desses combustíveis representa dois problemas principais, suas reservas estão diminuindo e estão degradando o meio ambiente (LIU *et al.*, 2016).

Por sua vez, o biogás aparece nesse cenário como uma substituição eficiente de combustível, devido suas usinas funcionarem com diversas matérias-primas de alimentação, sendo elas: estrume animal, resíduos orgânicos, efluentes, etc (RASHEED *et al.*, 2016). A partir do grande aumento nos preços do petróleo, é fundamental considerar o biogás como um recurso energético sustentável (MIRZA *et al.*, 2009); (SHAH *et al.*, 2011). Além disso, deve-se considerar essa alternativa como uma fonte de energia limpa, favorável, rentável e que ainda possibilita benefícios ambientais e econômicos (BOND; TEMPLETON, 2011).

Os recursos de energias renováveis incluem energia de biomassa, energia solar, resíduos urbanos e biogás. Dentre estes recursos, o biogás é importante, pois

pode oferecer uma situação favorável para o planeta em busca de alcançar a segurança energética enquanto combate o acúmulo de resíduos. O biogás é o produto da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos e efluentes domésticos que pode ser utilizado para gerar eletricidade (AMJID *et al.*, 2011).

A utilização das energias renováveis é uma política incentivada e apoiada financeiramente na União Europeia, com o objetivo de reduzir as emissões de CO₂ e alcançar as mudanças climáticas necessárias para mudar o cenário atual (TROOST *et al.*, 2015).

Na Alemanha, a produção e utilização de biogás (e também de outras fontes de energia renováveis, como a energia eólica e solar) foram promovidas pela Lei das Energias Renováveis (Alemanha: Erneuerbare-Energien-Gesetz, EEG). O EEG foi aprovado em 1991 e, em seguida, reformulado em 2004 e 2008. Essa lei garante tarifas fixas para os produtores que geram eletricidade a partir do biogás, que, por sua vez, pagam tarifas menores comparados aos produtores de eletricidade a partir de combustíveis fósseis (LUPP *et al.*, 2014).

Dado que os subsídios oferecidos para a produção de biogás representam uma oportunidade nova, interessante e rentável para os agricultores (AMON *et al.*, 2005), a política de apoio à EEG resultou em um aumento considerável no número de unidades de biogás e também no tamanho médio das plantas (DELZEIT *et al.*, 2012). Verifica-se na Figura 1 que, de 2000 a 2009, o número das instalações de plantas de biogás na Alemanha teve um aumento notável de 200 para 5400, e a média de produção de energia elétrica por planta cresceu de 70 para 500 kW (PROBIOGÁS, 2010).

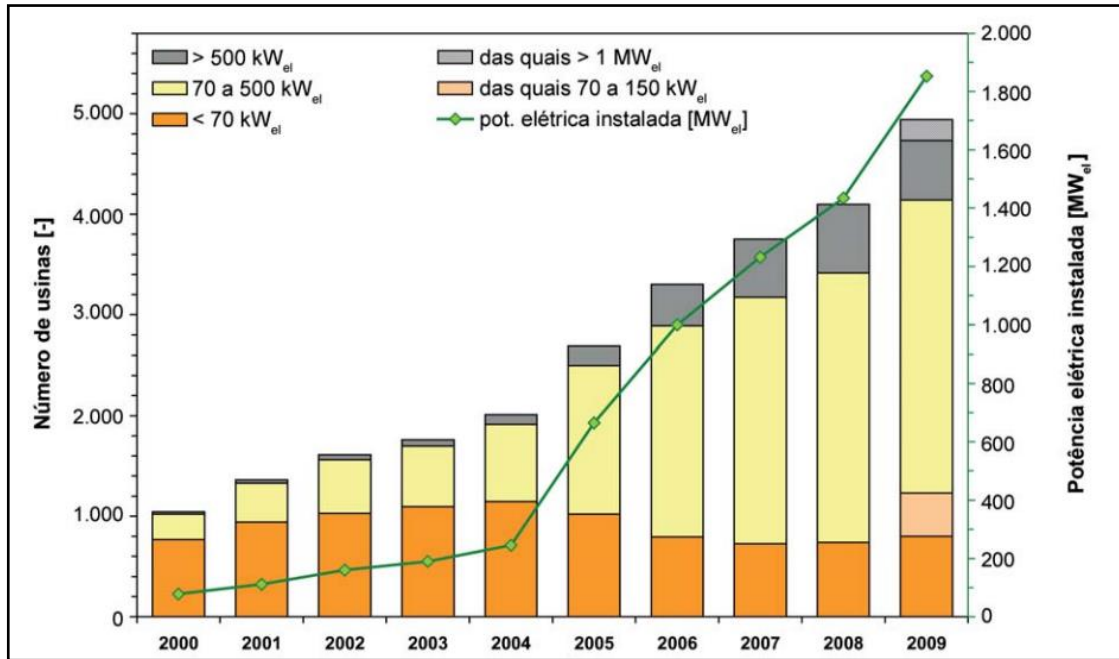


Figura 1: Evolução das usinas de biogás na Alemanha até 2009.

Fonte: Probiogás, (2010).

3.3 Produção de metano no tratamento anaeróbio

A água e a energia são dois recursos que estão extremamente interligados e que são altamente valorizados no planeta. A água é utilizada em cada etapa da produção de energia, e, inversamente, a energia é consumida na coleta, distribuição e tratamento da água e efluentes (MCCARTY *et al.*, 2011).

O tratamento aeróbio de águas residuárias consome aproximadamente 0,6 kWh/m³ de energia para tratar as águas residuárias (MCCARTY *et al.*, 2011). Em contrapartida, o tratamento anaeróbio de águas residuárias tem o potencial de ser neutro em consumo de energia, ou até mesmo produzir energia através do seu metabolismo, o qual converte a matéria orgânica em biogás, que contém metano. Essa conversão é realizada por bactérias anaeróbias, em que os rendimentos típicos de metano no tratamento anaeróbio com base nas reduções de demanda química de oxigênio (DQO) são 0,4 L CH₄/g DQO, dependendo da temperatura e da composição das águas residuárias (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003; GOUVEIA *et al.*, 2015).

O metano é um combustível primário, e pressupõe-se que 37% da energia presente no metano é convertida em eletricidade de rede, sendo o restante

principalmente desperdiçado como calor de baixa qualidade (KLASSEN, 2011). Do total de energia disponível para o tratamento de águas residuárias, o tratamento anaeróbio tem potencial para recuperar 53% como calor e 28% como eletricidade. O restante é perdido para atender as necessidades energéticas dos microrganismos e como entropia nos processos de produção de energia (MCCARTY *et al.* 2011).

Nos tratamentos anaeróbios, em alguns países que não possuem condições climáticas propícias para este tipo de tratamento, há a necessidade de se aquecer as águas residuárias para manter condições termófilas (50-57°C) ou mesofílicas (30-38°C), ou seja, esse tipo de tratamento acaba sendo um dos maiores consumidores de energia, necessitando aproximadamente de 1,16 kWh de calor/m³ de água para o aumento de 1°C na temperatura. Essa característica colaborou para que não houvesse a aplicação desse tratamento em regiões mais frias, como os Estados Unidos, onde a temperatura média anual é de 16°C (SMITH *et al.*, 2012).

A diminuição da temperatura no tratamento reduz a taxa de crescimento das bactérias anaeróbias, e a hidrólise dos sólidos (LETTINGA *et al.*, 2001). Isso levou ao desenvolvimento de processos de tratamento em que o tempo de detenção hidráulica (TDH) e o tempo de retenção de sólidos (TRS) são separados para reter as bactérias e os sólidos em suspensão, como forma de aumentar a taxa de consumo da DQO (BANDARA *et al.* , 2011).

O TDH e o TRS foram inicialmente separados usando um filtro anaeróbio, que utilizou um meio suporte de cascalho grosseiro, no qual a biomassa poderia ser fixada e ficar retida no reator (COULTER *et al.*, 1957; YOUNG;MCCARTY, 1969). Lettinga (1983) observou que, ao operar o reator anaeróbio, na granulação da biomassa, independente do meio suporte, os grânulos ficavam retidos por sedimentação, o que levou ao desenvolvimento do reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB).

O sistema UASB (Figura 2) é considerado passivo, já que não há mistura, e a biomassa é retida apenas pela gravidade. Apesar de ter baixa ou nenhuma necessidade de energia para operação, o reator UASB não pode ser um sistema de tratamento autônomo para águas residuárias, devido à sua baixa eficiência de remoção da matéria orgânica (remoção de DQO de 54-85%) e baixa eficiência de sedimentação dos sólidos em suspensão (LETTINGA, 1983). Como qualquer sistema biológico, a utilização dessa tecnologia possui vantagens e desvantagens

(Tabela 2), entretanto sua aplicação tem demonstrado que esse reator é o de maior eficiência entre os reatores anaeróbios, até então (KATO *et al.*, 1999).

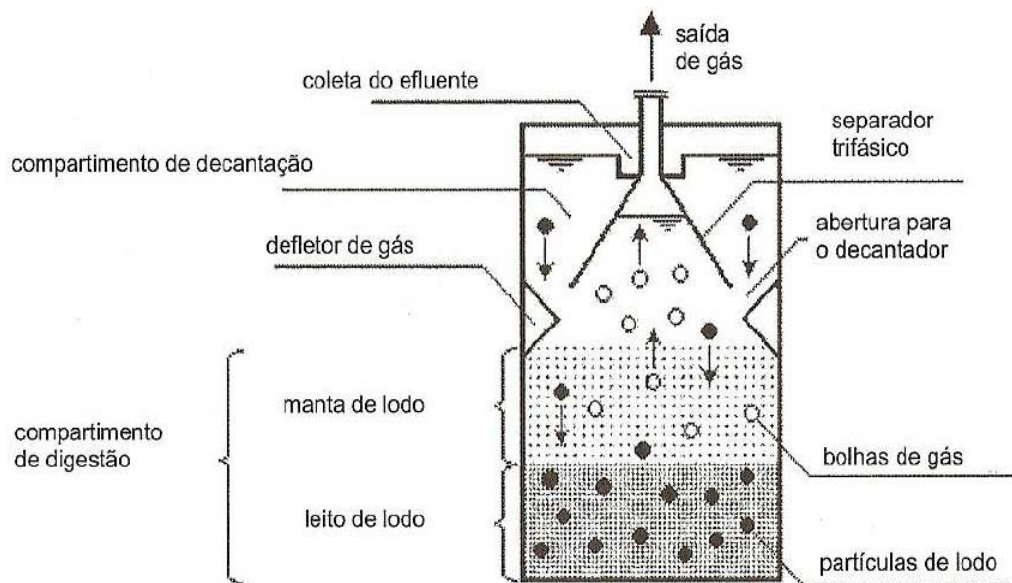


Figura 2: Representação esquemática de um reator UASB

Fonte: Chernicharo, (2007).

Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos sistemas anaeróbios (Reator UASB).

Vantagens	Desvantagens
- Boa eficiência de remoção mesmo com altas cargas e baixas temperaturas; - Simplicidade na operação e construção; - Flexibilidade, por serem facilmente utilizados em diferentes escalas; - Mínimos requisitos de área; - Menor consumo de energia; - Produção de energia na forma de metano; - Pouca produção de lodo.	- Intervalo longo para partida devido à baixa taxa de crescimento dos organismos metanogênicos; - Formação de maus odores; - Baixa capacidade de suportar cargas tóxicas; - Remoção de patógenos e de nutrientes ineficiente; - Necessita de pós-tratamento para atingir os padrões de lançamento em corpos receptores.

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

Ainda que haja vantagens para utilização do reator UASB, os efluentes oriundos dessa tecnologia não atendem aos requisitos de despejo final, sendo necessário passar por um pós-tratamento (CHERNICHARO, 2007). Apesar dessas limitações, o UASB e suas variantes representam 90% de todos os reatores anaeróbios de alta taxa atualmente em uso (VAN LIER, 2008). Uma vez que esses reatores são amplamente utilizados na recuperação de energia, essa tecnologia tem por finalidade contribuir para a redução do impacto ambiental.

3.4 Fundamentos da digestão anaeróbia

Segundo Chernicharo e Stuetz (2008), nos reatores anaeróbios são sucedidas diferentes etapas no processo da digestão anaeróbia. As etapas são realizadas devido à sucessão de ações que são efetuadas por um variado e grande grupo de microrganismos, nos quais cada grupo é responsável por uma etapa específica, porém independente. Assim, tem-se que a digestão anaeróbia pode ser dividida em quatro etapas principais, que são elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, sendo possível ainda ocorrer uma quinta etapa, que dependerá das características das águas residuárias, denominada de sulfetogênese (CHERNICHARO, 2007).

De acordo com Chernicharo (2007), as quatro etapas da digestão anaeróbia são definidas da seguinte maneira. Define-se também a quinta etapa caso haja a presença de sulfato. A Figura 2 ilustra as cinco etapas.

1. Hidrólise: É definida pela quebra de materiais particulados mais complexos, os polímeros, através da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolítica, que são transformados em moléculas menores, materiais dissolvidos mais simples, capazes de atravessar as paredes celulares desse grupo de bactéria. Entre os gêneros de bactérias que participam do processo, destacam-se: *Clostridium*, *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Bacteroides*, *Seletonas*, *Proteus*, *Peptococcus*, *Butyvirbio*, *Fusobacterium*, *Streptococos*, *Bacillus*, *Acetivibrio*, e *Eubacterium*;

2. Acidogênese: Os produtos solúveis resultantes da hidrólise são metabolizados, por intermédio do metabolismo fermentativo no interior das células, pelas bactérias fermentativas acidogênicas. Esse processo produz produtos mais simples como, as cetonas, os álcoois, o hidrogênio, o dióxido de carbono e em maior quantidade os ácidos orgânicos. Entre os gêneros de bactérias que participam deste processo, destacam-se: *Ruminococcus*, *Butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Clostridium*, *Bacteroides*, *Pseudomonas*, *Eubacterium*, *Escherichia*, *Desulfobacter*, *Bacillus* e *Micrococcus*;
3. Acetogênese: Nessa fase, a oxidação de ácidos orgânicos, como o butirato e o propionato, é realizada por meio das bactérias sintróficas acetogênicas, em substratos (hidrogênio, acetato e dióxido de carbono) propícios para os microrganismos metanogênicos. Entre os gêneros de bactérias que participam deste processo, destacam-se: *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas*;
4. Metanogênese: Consiste na etapa final do processo anaeróbio de conversão dos compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono, sendo dois grupos de arqueas metanogênicas responsáveis por esse processo. As metanogênicas acetoclásticas que utilizam o acetato como fonte de carbono e energia, produzindo gás carbônico e metano, são microrganismos dominantes no processo e responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda a produção de metano. As metanogênicas hidrogenotróficas utilizam o hidrogênio e gás carbônico para a produção do metano, gerando maior liberação de energia. Entre os gêneros de bactérias que participam do processo, destacam-se: *Methanosaeta* e *Methanosarcina* (metanogênicas acetoclásticas); *Methanospirillum*, *Methanobrevibacter*, *Methanobacterium*, *Methanocorpusculum* e *Methanoculleus* (metanogênicas hidrogenotróficas);
5. Sulfetogênese: Nesse processo, tem-se que sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, por meio de das bactérias redutoras de sulfato, obtendo como produto final o sulfeto

de hidrogênio. As bactérias sulforedutoras competem com as bactérias metanogênicas pelos mesmos substratos, que são hidrogênio e acetato. O que vai definir se esse processo irá ou não ocorrer será a presença de sulfato no meio. Entre os gêneros de bactérias que participam nesse processo, destacam-se: *Desulfomonas sp.*, *Desulfobulbus sp.*, *Desulfobacter*, *Desulfosarcina* e *Desulfonema*.

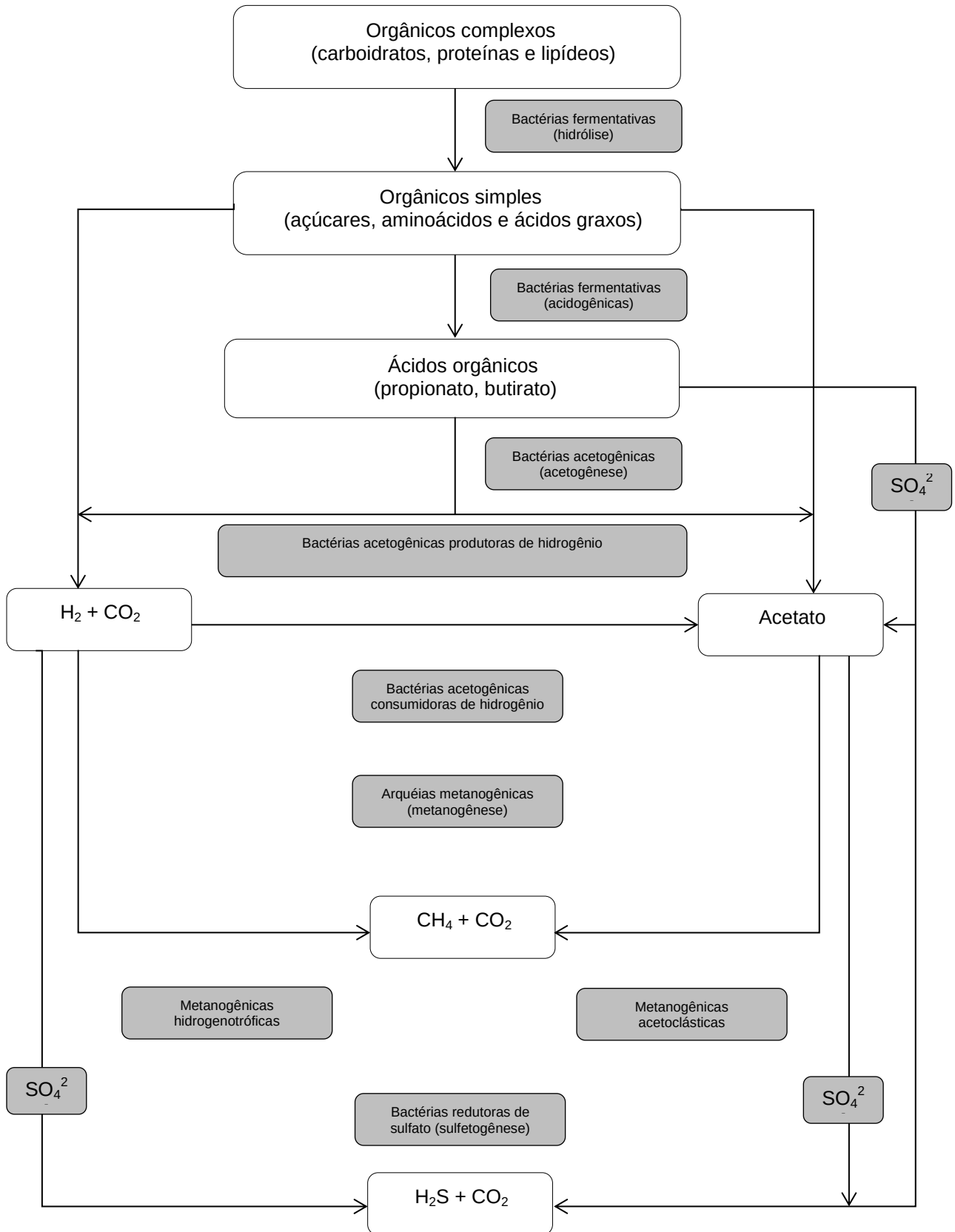


Figura 3: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia da matéria orgânica (com redução de sulfato).

Fonte: Adaptado de Lettinga *et al.*, 1996 apud Chernicharo, 1997.

No presente momento, várias estações de tratamento anaeróbio estão em operação no Brasil e no mundo. Na Tabela 3, pode-se avaliar o cenário do Estado do Ceará no que tange à tecnologia anaeróbia empregada para o tratamento dos efluentes. Os sistemas atualmente são operados pela Companhia de Água e Esgoto do Ceará – CAGECE.

Tabela 3: Tecnologias utilizadas nos sistemas operados pela CAGECE.

TECNOLOGIA UTILIZADA	Nº DE SISTEMAS RMF*	Nº DE SISTEMAS CEARÁ
Decanto digestor e filtro anaeróbio	84	105
UASB	23	32
UASB + Pós Tratamento	8	10
Filtro submerso aerado	1	1
Lagoa de Estabilização	25	76
TOTAL	142	225

*Região Metropolitana de Fortaleza

Fonte: Gerência de Desenvolvimento Operacional, Pesquisa de Inovação da Cagece, 2014.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, observa-se que na Região Metropolitana de Fortaleza, as ETEs que operam com tecnologias anaeróbias correspondem a quase 81% do total e, destas estações, mais de um quarto possuem reatores UASB.

3.5 Fatores intervenientes na produção de energia nos sistemas anaeróbios

Diversas limitações podem ser citadas relacionadas ao tratamento anaeróbio de águas residuárias. São estas: as restrições com relação à temperatura, a remoção ineficaz dos sólidos, substratos orgânicos e nutrientes para atender aos requisitos de despejo, e suscetibilidade a problemas no processo devido à mudança

na composição do efluente (VERSTRAETE *et al.*, 2009, SMITH *et al.*, 2014, BATSTONE *et al.*, 2015).

A otimização nos reatores UASB se concentra na melhoria das eficiências biológicas, fazendo com que o tratamento seja bem sucedido. Para que isso ocorra, é fundamental identificar os fatores intervenientes na produção de energia nestes sistemas. A seguir serão discutidos esses agentes limitantes:

- Temperatura: a dependência da temperatura nas taxas de reação biológica tem importância vital para a eficiência geral no processo do tratamento biológico. Geralmente, a atividade dos microorganismos em um processo biológico reduz quando a temperatura diminui, o que consequentemente reflete na diminuição nas eficiências de remoção da DQO. Além disso, o seu efeito sobre as atividades metabólicas da população microbiana tem um efeito profundo em fatores como a solubilidade do biogás, a solubilidade dos compostos orgânicos e as características de sedimentação dos sólidos biológicos, devido a mudança na viscosidade da água (TCHOBANOGLIOUS; BURTON, 2003);
- Alto teor de sólidos em suspensão: o acúmulo de partículas gradualmente degradáveis e sólidos no leito de lodo dos reatores UASB minimiza a atividade metanogênica durante o funcionamento em longo prazo. Assim, é necessária uma etapa de pré-tratamento para diminuir a alta concentração de sólidos em suspensão (RAJESHWARI *et al.*, 2000). Por sua vez, a remoção de matéria orgânica suspensa na etapa de pré-tratamento diminui o potencial da produção de metano, afetando possivelmente a viabilidade do sistema. Dessa maneira, é imprescindível verificar as características do efluente para que não ocorram problemas com o sistema (KALYUZHNYI *et al.*, 1998);
- Presença de materiais tóxicos: a inibição da atividade metanogênica ou a decadência da biomassa depende do tipo e da concentração dos compostos tóxicos nas águas residuárias. Assim, pode ocorrer separação no leito de lodo, maior tempo de aclimação para as bactérias aderirem as substâncias tóxicas, possíveis problemas de granulação e perda de biomassa (TAY *et al.*, 2000).

3.6 Produção do biogás

O biogás é o um dos subprodutos provenientes da digestão anaeróbia da matéria orgânica, que consiste em uma mistura de gases. É normalmente composto por 60-65% de metano (CH_4) e 35-40% de dióxido de carbono (CO_2). Existem constituintes que são encontrados em parcelas menores, que são eles: sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2), oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), argônio (Ar_2) e outros compostos orgânicos voláteis (COV) (CONSTANT *et al.*, 1989).

A composição do biogás dependerá principalmente do tipo e da concentração da matéria orgânica a ser digerida, das condições físico-químicas no reator como: pH, alcalinidade, temperatura e presença de outros ânions, como sulfatos e nitratos. Devem-se levar em consideração algumas propriedades importantes do biogás como combustível. Por exemplo, quando o teor de CO_2 presente na composição for maior que 75%, o biogás não queimará devido ao metano ser mais leve do que o ar (a densidade do gás do metano é de 0,55 em relação ao ar) (CONSTANT *et al.*, 1989).

De acordo com Costa (2006), o potencial energético do biogás pode variar em função da presença de metano em sua composição, ou seja, quanto maior a quantidade de metano, mais rico é o biogás. Assim, tem-se que quando o biogás é proveniente dos reatores anaeróbios tratando efluente, a concentração média pode atingir até cerca de 70%. Entretanto, quando comparado com o gás natural (que possui até 95% de metano), apresenta menor poder calorífico, devido a menor quantidade de metano.

Ressalta-se que essa composição do biogás pode mudar quando a água residual a ser tratada estiver diluída. A exemplo disso, tem-se o esgoto doméstico. A digestão anaeróbia das águas residuárias domésticas produzem uma mistura de CH_4 (70-80%), N_2 (10-25%) e CO_2 (5-10%), que, por sua vez, são muito influenciados pela temperatura operacional (NOYOLA *et al.*, 2006).

3.7 Formação do sulfeto de hidrogênio e obstáculos associados

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

Segundo Buisman *et al.* (1991), o lançamento de sulfeto no ambiente precisa ser controlado devido ser um gás tóxico. Em concentrações de 50-500 ppm, o H_2S age como um irritante respiratório e, em concentrações maiores de 500-1000 ppm, é um veneno sistêmico, que pode causar inconsciência e morte por paralisia respiratória. O odor agressivo que é originado a partir dele (parecido com o de ovos podres) pode ser percebido no ar fresco a partir de uma concentração de 0,2 ppm. Além disso, por ser altamente corrosivo, promove danos às paredes de reatores feitos de concretos, sistemas de esgotamento e encanamentos de aço (JIANG *et al.*, 2013; JOSEPH *et al.*, 2012; SUBTIL *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013;).

As condições operacionais, como temperatura e pH, influenciam diretamente nas formas de sulfeto presentes no reator. Tem-se que em temperatura ambiente e não muito variável, o pH influencia principalmente na distribuição das formas de sulfeto (Figura 4). De acordo com Van Haandel e Van Der Lubbe (2012), o pH da reação de dissociação do H_2S para HS^- é 6,96. Logo, pode-se concluir que, em pH de 7,0 a 8,5 (faixa de pH usualmente associada a digestão anaeróbia), o H_2S estará presente na forma dissociada (menos tóxica), variando de 50% de HS^- , em pH = 7, a 90% HS^- , em pH = 8.

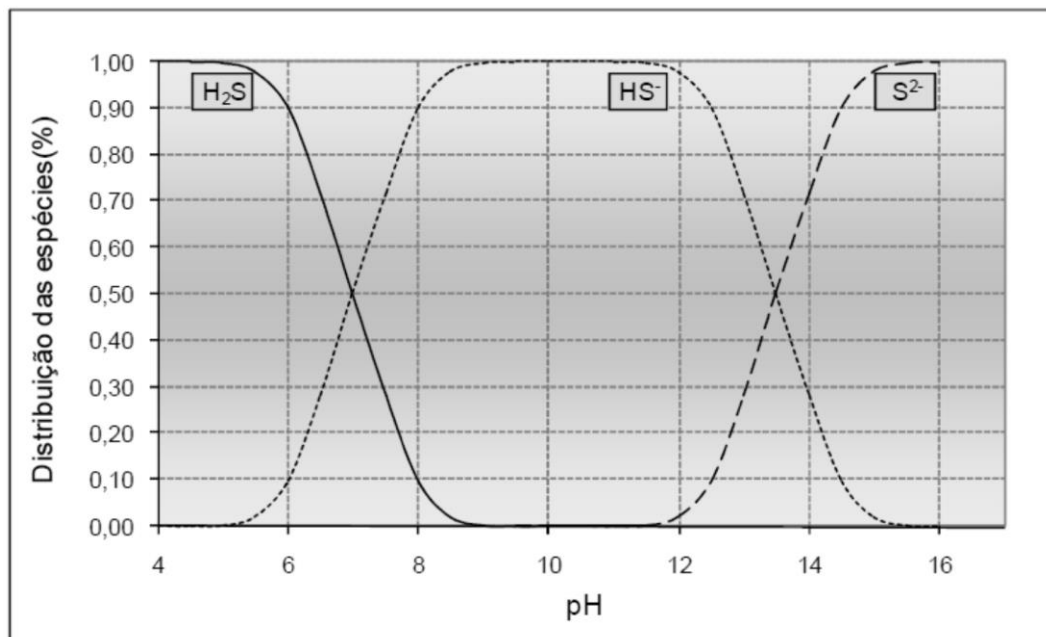


Figura 4: Formas de sulfeto para diferentes valores de pH.

Fonte: Chernicharo, (2007).

As vias de emissão do sulfeto, em um reator UASB, estão diretamente associadas à destinação do biogás e o pós-tratamento do efluente. De acordo com Souza (2010), uma grande parcela do enxofre afluente sai do reator como sulfeto dissolvido no efluente, no caso 75,1%. Dessa maneira, da perspectiva do gerenciamento do efluente, esse é um fator bastante negativo, dado que, quando o efluente é submetido às descargas turbulentas, esse composto é liberado na atmosfera, causando problemas de odores próximos às ETEs. Ainda que a parcela de enxofre encontrada no biogás seja mínima (1,3%), ela pode causar problemas de corrosão e, quando esse biogás é queimado, ela pode originar a emissão de óxidos de enxofre para a atmosfera.

Nessa perspectiva, dentre os principais problemas que podem ser mencionados devido à formação e liberação de H₂S, ressaltam-se (HULSHOFF POL, 1998; JIANG *et al.* 2013; OLIVEIRA, 2013; SUBTIL *et al.*, 2012; ZHANG *et al.* 2008):

- i. Diminuição na produção de metano, dado que as BRS competem pelos mesmos compostos orgânicos utilizados pelas arqueias metanogênicas na conversão a metano, afetando, portanto, negativamente o balanço energético global do processo;

- ii. Devido à presença do H_2S , a qualidade do biogás é reduzida. A presença desse composto diminui o tempo de vida útil dos gasodutos e de outras instalações que entram em contato com esse biogás com características corrosivas. Além disso, esse biogás contaminado limita o seu aproveitamento energético e, quando queimado, libera óxido de enxofre para a atmosfera, colaborando para a formação da chuva ácida;
- iii. Esse composto é potencialmente tóxico para os microrganismos anaeróbios, já que atinge o pH, resultando na diminuição severa do metabolismo destes;
- iv. Uma possível formação do ácido sulfúrico, que ocasiona a corrosão das superfícies do reator, sendo este feito em concreto ou em aço;
- v. Formação de odores agressivos, sendo um dos principais problemas relatados pela população que mora ao entorno das ETEs que utilizam os reatores anaeróbios, sendo detectado pelo olfato humano até em baixíssimas concentrações.

3.8 Técnicas de tratamento do biogás

As técnicas para o tratamento do biogás referem-se à remoção dos contaminantes presentes no biogás bruto, para produzir uma quantidade de metano com qualidade desejada, aumentando, dessa forma, o potencial energético.

3.8.1 Remoção de H_2S

3.8.1.1 Precipitação e oxidação química

O H_2S e os seus derivados de combustão são perigosos para as tubulações, para os motores a gás e os sistemas térmicos. Com isso, a remoção desses componentes de enxofre é um dos primeiros passos durante o tratamento do biogás. Diversas tecnologias são atualmente aplicadas, e um dos métodos mais simples para controlar o H_2S é a dessulfurização no próprio reator que produz o biogás, seja

pela injeção de ar na fase gasosa ou cloretos de ferro ou hidróxidos de ferro na fase líquida (RYCKEBOSH *et al.*, 2011).

As técnicas que utilizam a adição de cloretos ou hidróxido de ferro resulta na formação e precipitação do FeS, reduzindo assim o teor de H₂S na fase gasosa (PERSSON *et al.*, 2006). Esses métodos apresentam uma redução eficiente das concentrações elevadas de H₂S com baixos custos de investimento (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

Outra técnica muito antiga e bem conhecida para a remoção de H₂S é a purificação do biogás com líquidos quimicamente ativos. Os líquidos para lavagem do biogás frequentemente relatados compreendem hidróxido de sódio - NaOH (PERSSON *et al.*, 2006), hidróxido de cálcio - Ca (OH)₂ (WONGSIRIAMNUAY; TIPPAYAWONG, 2010), cloreto de ferro (II) FeCl₂ e hidróxido de óxido de ferro (III) Fe (OH)₃ (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

O NaOH e o Ca (OH)₂ levam à formação de sais com o enxofre. O mesmo acontece para o cloreto de ferro que forma sulfeto de ferro, que é insolúvel e precisa ser descartado. As técnicas de purificação com esses compostos químicos geralmente apresentam altas eficiências de remoção de H₂S (SCHIAVON MAIA *et al.*, 2014). As principais desvantagens dessas técnicas são os custos mais altos e a necessidade de manusear produtos químicos.

3.8.1.2 Microaeração

Uma alternativa que tem sido bastante promissora para remoção dos compostos odoríferos, como o H₂S, é a microaeração (SOUSA, 2016; ALLEN, 1949; YANG *et al.*, 2005).

Esse método é destacado por diminuir de forma econômica a concentração de H₂S no biogás (SOUSA, 2016; DÍAZ *et al.*, 2011a, b, c, 2010; DÍAZ; FDZ-POLANCO, 2012; DUANGMANEE, 2009; FDZ-POLANCO *et al.*, 2009; KHANAL; HUANG, 2003).

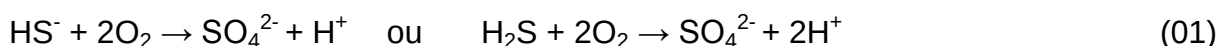
A microaeração consiste na injeção controlada de uma pequena quantidade de oxigênio ou ar em um reator anaeróbio, mantendo todas as condições anaeróbias. Essa técnica permite que a digestão anaeróbia da matéria orgânica

continue a acontecer e consegue promover a redução do potencial de formação do H_2S . A eficiência da utilização da microaeração para o controle do H_2S no biogás foi evidenciada por uma série de investigações em escala de laboratório (SOUSA, 2016; DÍAZ *et al.*, 2011a, b, c, 2010; DÍAZ; FDZ-POLANCO, 2012; DUANGMANEE, 2009; FDZ.-POLANCO *et al.*, 2009, KHANAL; HUANG, 2003). A microaeração pode oxidar H_2S para enxofre elementar ou inibir a redução de enxofre em H_2S .

A oxidação do H_2S em enxofre elementar emprega um grupo de microrganismos oxidantes de enxofre, que oxidam o sulfeto em enxofre elementar. Esse consórcio de microrganismos está presente na digestão anaeróbia, portanto não há necessidade de inoculação no sistema (WELLINGER; LINBERG, 2000). Como a maioria destes microrganismos são fotoautotróficos (bactérias fotossintéticas) e quimioautotróficos, eles podem usar o dióxido de carbono presente no biogás como fonte de carbono (WELLINGER; LINBERG, 2000). Dessa forma, eles têm o potencial de melhorar a taxa de produção e a composição do biogás a partir da digestão anaeróbia.

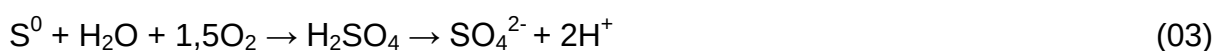
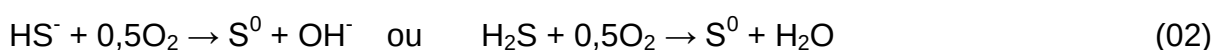
Segundo Van Haandel e Van der Lubbe (2012), o produto final da oxidação de sulfeto em um reator com adição de oxigênio pode ser enxofre elementar (S^0), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ou sulfato (SO_4^{2-}). As reações principais de oxidação do sulfeto de hidrogênio (H_2S) com oxigênio são:

- Oxidação completa de H_2S para SO_4^{2-} :



Estequiometricamente, a demanda de oxigênio para oxidação completa de HS^- é igual a $4 \cdot 16/32 = 2,0$ mg O_2 por mg S oxidado.

- Oxidação de sulfeto de hidrogênio para enxofre elementar e, posteriormente, a sulfato:



De acordo com a reação estequiométrica, pode ser determinado que a demanda de oxigênio seja igual a 0,5 mg O_2 por mg S para a primeira etapa e 1,5 mg O_2 para a segunda etapa.

- Oxidação de sulfeto de hidrogênio para tiosulfato e sulfato:



Nesse cenário, cada fase do processo de oxidação requer 1 mg O₂ por mg S oxidado. Além do processo de conversão de H₂S, pode ser observado um efeito secundário, que é a conversão de ácido fraco (H₂S) em um ácido forte (H₂SO₄).

Levando-se em conta o que foi observado, destaca-se que a adição de oxigênio, mesmo que em baixas quantidades, em um ambiente anaeróbio, é arriscada para o desempenho do reator devido esse elemento ser potencialmente tóxico para o consórcio de microrganismos estritamente anaeróbios, como as bactérias acetogênicas e as arqueias metanogênicas. Entretanto, muitas pesquisas realizadas provaram que esses microrganismos conseguem sobreviver, mesmo estando expostos a pequenas doses de oxigênio (WELLINGER; LINBERG, 2000).

A Tabela 4 resume alguns trabalhos realizados que utilizaram a microaeração para oxidação do sulfeto, com o objetivo de remover o sulfeto dissolvido e/ou sulfeto do hidrogênio no biogás.

Tabela 4: Pesquisas que utilizaram a microaeração para remoção do sulfeto de hidrogênio produzido em reatores anaeróbios.

*Reator (volume do reator - L)	Alimentação (relação DQO/S)	Carga de DQO g.L ⁻¹ .d ⁻¹	Ponto de aplicação (Ar/O ₂)	Vazão aplicada L.d ⁻¹	% remoção do sulfeto _(d)	% remoção H ₂ S (biogás)	% de O ₂ biogás	TDH do biogás no headspace (h)	Sulfeto dissolvido no reator controle (mg.L ⁻¹)	H ₂ S no biogás no reator controle (ppm _v)	Referência
RALF (1,7)	Esgoto sintético de Vinhaça (144)	3,5	Líquido (ar)	1,2 – 1,5	>52	>82	n.a	n.a	-	-	Van der Zee <i>et al.</i> (2007)
UASB (11)	Efluente de fábrica de celulose (45 – 60)	2,8 – 12	Líquido (ar)	4,5 – 9,0	-	20 – 30	n.a	n.a	n.a	5000 – 23000	Zhou <i>et al.</i> (2007)
DA (250)	Lodo (98 – 93)	1,8 – 3,4	Headspace (O ₂)	0.97	67 - 96	>97	0,2 – 1	7,1 – 8,6	-	3300 – 34000	Diaz <i>et al.</i> (2011a)
EGSB (4)	Esgoto sintético de Vinhaça (12)	0,5 – 3,1	Líquido (O ₂)	0,37-0,75	72	40	4,3±2,4	n.a	n.a	25 000	Rodriguez <i>et al.</i> (2012)
EGSB (4)	Esgoto doméstico + adição de sulfato (7,8- 9,4)	15,8-17,6	Líquido (ar)	14 – 230	58	-	-	n.a	-	-	Xu <i>et al.</i> (2012)
DA (266)	Lodo (n.a)	1.5–2.2 gVS L ⁻¹ d ⁻¹	Headspace e Líquido (O ₂)	35	~0	99	<0.1	10	-	2500 – 4900	Ramos <i>et al.</i> (2014)

UASB (3)	Esgoto sintético de Cervejaria + adição de sulfato (95)	8	Líquido (ar)	1	15	75	<0,1	n.a	3,6	7000	Krayzelova <i>et al.</i> (2014)
RAFC (3,5)	Esgoto doméstico sintético	5,92 g.d ⁻¹	Headspace (ar)	0,28	-	93	n.a	n.a	n.a	2800	Sousa <i>et al.</i> (2016)
UASB (4)	Esgoto doméstico + adição sulfato (17,8-29,7)	0,77 -1,5	Líquido (ar)	20,7	81	n.a	n.a	n.a	13,20	n.a	Lima <i>et al.</i> (2016)
Biodigestor (2100000)	Lodo (n.a)	-	Recirculação do Lodo	28800	n.a	99	0,3	n.a	n.a	5441	Jeníček <i>et al.</i> (2017)
UASB (3,5)	Esgoto doméstico sintético + adição de sulfato (7)	2,0	Headspace (ar)	0,43	20	94	0,8	n.a	30	2800	Sousa <i>et al.</i> (2017)
UASB (364)	Esgoto doméstico (15)	1,58	Líquido (ar)	28,8 – 43,2	-	98	3,36	0,5 – 0,6	10	1571	Castro (2017)

n.a – não analisado

- – não citado

* UASB – reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo; RALF - Reator anaeróbio de leito fluidizado; EGSB – reator de lodo granular expandido; DA – digestor anaeróbio; RAFC – reator anaeróbio de fluxo contínuo. **Fonte:** Adaptado de Castro (2017).

3.8.1.2 Desnitrificação e oxidação de sulfetos

Os compostos nitrogenados encontrados nos efluentes domésticos, muitas vezes, são despejados nos corpos hídricos devido ao tratamento de esgotos não ser eficiente ao ponto de remover esses compostos. Esse despejo não tratado poderá acarretar diversos problemas ao meio ambiente. Dessa forma, é necessário avaliar técnicas que removam esse nutriente do efluente para não ocasionar impactos ao meio.

Existem dois processos contínuos para a remoção biológica de nitrogênio: a nitrificação e desnitrificação. Na nitrificação, a amônia é convertida a nitrato, utilizando o nitrito como o composto intermediário. Esse processo é feito pelas bactérias nitrificantes autotróficas, que utilizam o nitrogênio amoniacal e o nitrito como fontes de energia (CARRERA *et al.*, 2004). No processo de desnitrificação, o nitrato será reduzido a nitrogênio gasoso, por meio das bactérias anóxicas, que usam NO_x comoceptor final de elétrons e a matéria orgânica como doadora (RUIZ *et al.*, 2006).

Os poluentes nitrogenados e a base de enxofre podem ser degradados usando os processos biológicos de maneira econômica e favorável ao meio ambiente (CADENA; PETERS, 1988). As interações bioquímicas e os mecanismos associados à respectiva degradação microbiana dos compostos de enxofre, nitrogênio e carbono já são bem difundidos. No entanto, a remoção simultânea de todos os elementos N-S-C ainda é objeto de estudo dos pesquisadores. As pesquisas que visam a degradação simultânea dos compostos N-S-C só foram relatadas na última década (SHOW *et al.*, 2013).

De acordo com Wang *et al.*, (2005), quando se tem no meio a presença de nitratos e sulfeto, as bactérias oxidantes de sulfeto (BOS) podem converter o sulfeto a enxofre elementar, utilizando o nitrato comoceptor final de elétrons. Esse processo é denominado como remoção de sulfeto por desnitrificação (RSD).

No processo de remoção de sulfeto por desnitrificação, o sulfeto pode ser oxidado a enxofre elementar por meio dos desnitrificadores autotróficos sob fornecimento ilimitado de nitrato (REYES-AVILA *et al.*, 2004). Por outro lado, a remoção de nitrato pode ser conseguida através da conversão de nitrato em nitrogênio, por meio dos desnitrificadores autotróficos e/ ou heterotróficos em um

ambiente anaeróbio ou anóxico. De acordo Chen *et al.*, (2008a), os desnitrificadores autotróficos e heterotróficos competem ferozmente quando o fornecimento de nitrato torna-se limitado.

Os trabalhos sobre desnitrificação autotrófica (CHEN *et al.*, 2008a, 2009a, 2010a; FURUMAI *et al.*, 1996; KIM; BAE, 2000; REYES-AVILA *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2005) relatam que o processo visa a conversão de sulfeto, nitrato e carbono das águas residuárias para enxofre elementar (S^0), nitrogênio gasoso (N_2) e dióxido de carbono (CO_2), simultaneamente.

Na desnitrificação biológica, uma variedade de espécies bacterianas heterotróficas e autotróficas consomem nitrato como um aceptor final de elétrons. Na desnitrificação heterotrófica, as bactérias desnitrificantes heterotróficas utilizam a matéria orgânica como doador de elétrons. De outro modo, as bactérias desnitrificantes autotróficas consomem compostos inorgânicos como sulfeto, enxofre, tiosulfato como doadores de elétrons.

Ambos os processos de desnitrificação possuem deficiências. Em relação à desnitrificação heterotrófica, os problemas predominantes estão principalmente associados à necessidade de uma fonte externa de carbono orgânico no tratamento das águas residuárias com baixa relação C/N. Isso faz com que seja necessário um pós-tratamento para o carbono residual, a produção excessiva de lodo e a acumulação de nitrito no meio. Na desnitrificação autotrófica, por outro lado, pode-se ter que superar problemas, como a alta produção de sulfato, baixa taxa de remoção de nitrato e consumo de alcalinidade (SHOW *et al.*, 2013).

Dessa forma, a desnitrificação simultânea envolvendo os processos heterotróficos-autotróficos tem sido cada vez mais estudada para uma remoção eficiente e econômica de nitratos das águas residuárias. Tal desnitrificação simultânea visa alcançar um equilíbrio da alcalinidade existente no sistema, de modo que a alcalinidade produzida pelos desnitrificadores heterotróficos possa ser utilizada pelos desnitrificadores autotróficos (SHOW *et al.*, 2013).

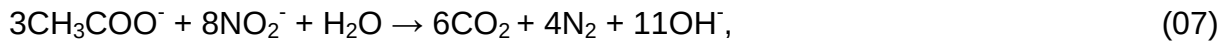
De fato, existe um relacionamento competitivo e simbiótico entre os microrganismos autotróficos e heterotróficos. O nitrato é um aceptor de elétrons comum tanto para os autotróficos quanto para heterotróficos. Se houver pouco nitrato disponível no meio, os autotróficos tornam-se dominantes sobre os heterotróficos na competição pelo nitrato. Como o sulfeto e o nitrato são as

principais fontes de energia dos autotróficos, a degradação do sulfeto ocorre satisfatoriamente sob tais condições. Os autotróficos, entretanto, são incapazes de degradar o nitrito, resultando em uma acumulação desse composto no sistema. A conclusão de Show *et al.* (2013) é que, em condições mixotróficas, nenhum nitrito foi detectado. Segundo esses autores, os microrganismos heterotróficos podem usar uma mistura de diferentes fontes de carbono e energia para degradar nitrito no meio.

Furumai *et al.* (1996) notaram que a conversão de nitrito em gás nitrogênio ocorria na desnitrificação autotrófica, enquanto a conversão de nitrato em nitrito era um estágio específico na desnitrificação heterotrófica. Nesse sentido, o nitrato foi consumido principalmente pelos autotróficos, e o sulfeto foi parcialmente oxidado para enxofre elementar simultaneamente. As reações foram acompanhadas com acumulação de nitrito, que foi então metabolizado principalmente por heterotróficos convertendo-o em nitrogênio gasoso. Para explicar esse relacionamento de simbiose, Chen *et al.* (2009b) propuseram as seguintes reações:



Onde $\Delta_r G_m^\theta = -84,05 \text{ KJ.mol}^{-1}$



Onde $\Delta_r G_m^\theta = -2.484 \text{ KJ.mol}^{-1}$

De acordo com Reyes-Avila *et al.*, (2004), a desnitrificação é realizada através da conversão: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$. Chen *et al.* (2009b) certificam que a taxa de oxidação do sulfeto em enxofre e a taxa de redução de nitrato a nitrito é maior que a taxa de oxidação do acetato na redução do nitrato em nitrito. Entretanto, a taxa de oxidação do enxofre na redução de nitrito a nitrogênio gasoso é mais lenta do que a taxa de oxidação do acetato na redução de nitrito em nitrogênio gasoso. Isso explica por que o enxofre se acumula quando o acetato está presente.

O controle das emissões de sulfetos pode ser explicado após a adição de nitrato devido à ação das bactérias redutoras de nitrato e oxidantes de sulfeto que oxidam o H_2S produzido pelas bactérias redutoras de sulfato (KELLY *et al.*, 1997; KODAMA; WATANABE, 2003).

Diversos autores relataram que doses de nitrato acrescentadas na digestão anaeróbia controlaram o mau cheiro proveniente do H_2S (ALLEN, 1949; BEARDSLAY *et al.*, 1956; CARPENTER, 1932; HEUKELELEKIAN, 1943; PODUSKA; ANDERSON, 1981). De acordo com Heukelelekian (1943), nos sistemas anaeróbios, o nitrato foi reduzido preferencialmente em relação ao sulfato, diminuindo assim a formação de H_2S .

3.8.2 Remoção de CO_2

Diversas tecnologias são disseminadas para separar o CO_2 do biogás, e muitas já estão comercialmente disponíveis ou sob análise. Em relação ao princípio físico que rege essas tecnologias, podem ser subdivididas em absorção por líquidos, adsorção em superfícies sólidas, separação por membrana, etc. Um dos parâmetros de desempenho que deve ser considerado mais importante para caracterizar essas tecnologias é a recuperação do CH_4 , que não só é relevante para o impacto econômico, mas também para o impacto ecológico (RAVINA; GENON, 2015).

3.9 Aspectos dos componentes gasosos em reatores UASB

Ainda que o biogás produzido nos reatores UASB que tratam águas residuárias domésticas apresentem alto teor de metano (70-80%), quantidades relevantes de produtos gasosos permanecem dissolvidos na fase líquida e, desse modo, podem ser liberados com o efluente final (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; NOYOLA *et al.*, 2006).

A produção do biogás em um reator anaeróbio só acontece quando os seus constituintes gasosos na fase líquida superam as suas concentrações de saturação. Assim, para uma determinada pressão parcial de um componente específico em sua fase gasosa, pode-se calcular a sua saturação e concentração na fase líquida através da lei de Henry (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; NOYOLA *et al.*, 2006).

Deve-se levar em consideração que o CH_4 é um gás com pouca solubilidade na água e que H_2S e CO_2 são altamente solúveis. Ainda que o metano possua baixa solubilidade na água, diversos autores abordaram o problema das perdas de CH_4 dissolvidos no efluente líquido no interior dos reatores anaeróbios, descrevendo que

essas perdas podem variar de 20% a 60% da produção total de metano (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; AGRAWAL *et al.*, 1997; SINGH; VIRARAGHAVAN, 1998; KELLER; HARTLEY, 2003).

De acordo com Hartley e Lant (2006), o metano dissolvido no efluente pode ser supersaturado em relação à saturação calculada utilizando a lei de Henry. Atribuindo a esses cálculos o balanço de massa de DQO, eles alcançaram concentrações consideráveis de supersaturação do CH_4 e notaram perdas significativas no efluente que poderiam exceder 80% da produção pressuposta de metano. A probabilidade de o metano supersaturar nos reatores anaeróbios já foi reportada anteriormente por Souza (2010) e Singh e Viraraghavan (1998), citando o trabalho de Pauss *et al.* (1990), em que foram questionados os problemas de transferência de massa de gás do líquido para a fase gasosa nos sistemas anaeróbios.

3.10 Aproveitamento do biogás proveniente dos reatores UASB

O biogás pode ser usado como várias formas de energia, dependendo da sua fonte de produção. Ele pode ser utilizado diretamente para produção de calor por combustão direta, produção de eletricidade e como combustível de veículo. No entanto, o baixo poder calorífico do biogás é um dos fatores limitantes para a conversão do biogás em energia química ou térmica. As aplicações do biogás são as seguintes:

- Combustão direta do biogás: o biogás produzido a partir de digestores é usado para várias finalidades. No entanto, em pequena escala, pode ser utilizado para cozinhar. A queima direta de biogás não é possível em queimadores comerciais, portanto precisa de algumas modificações, mas pode ser queimado diretamente sem purificar, embora seu poder calorífico diminua. De acordo com Kadam *et al.* (2017), os fogões domésticos que são normalmente abastecidos com gás natural devem ter uma pressão de 20 mbars, no entanto, se o abastecimento for com o biogás, a pressão mínima deve ser de 10 mbars. Além disso, afirmam que o requisito mínimo da relação de ar/combustível para queimadores operando com biogás deve ser superior a 4: 1.

- Geração de energia: muitos países desenvolvidos utilizam o biogás convertendo-o em energia elétrica e mecânica, em um sistema de combustão controlada por um motor térmico. O biogás pode ser usado em um único cilindro, através de injeção direta, motor de ignição por compressão, que é modificado para operar sob condições de dois combustíveis para gerar eletricidade. A produção de biogás impulsionada pela demanda é vital para equilibrar a geração de energia. Essa tecnologia ainda é rara na maioria dos países em desenvolvimento, mas em países desenvolvidos, como a Alemanha, essa tecnologia tornou-se uma tecnologia padrão (KADAM et. al., 2017).
- Injeção direta de combustível: o biogás pode ser injetado na rede de gás natural, porém devem ser levadas em consideração as questões legais, técnicas, comerciais e regulatórias. Após a remoção das impurezas, como H_2S e vapor de água, o biogás pode ser injetado na rede de gás natural. A avaliação da eficiência energética de várias vias de produção e utilização de biogás mostrou que o potencial de entrada dessa energia primária pode ser aumentado em até 100%. Os parâmetros que influenciam na injeção do biogás na rede de gás natural são a composição do biogás, a capacidade de produção, os dados fornecidos da rede de gás e as circunstâncias locais. Um estudo de caso sobre gases do efeito estufa, avaliação da energia e a injeção em rede de gás natural mostrou que o biogás produzido a partir dos resíduos e efluentes industriais pode reduzir a emissão de gases do efeito estufa em aproximadamente 90%. Essa tecnologia é uma alternativa adequada para o uso de energia renovável em comparação com outras tecnologias (KADAM et. al., 2017).

As melhorias tecnológicas, juntamente com os aspectos econômicos, levando em consideração o aumento dos preços dos combustíveis fósseis, farão com que, no futuro, sejam desenvolvidos métodos para a sua purificação, bem como a regulamentação para a sua utilização em diferentes aplicações.

Dessa forma, no futuro, o biogás dependerá, principalmente, da matéria-prima utilizada para sua produção, das técnicas desenvolvidas para purificá-lo com o intuito de ter uma melhor qualidade e do desenvolvimento dos mercados de energia renovável.

4 METODOLOGIA

4.1 Composição do afluente sintético

Na composição do afluente sintético foi utilizado água, meio basal que consistia em macronutrientes (Tabela 5) e micronutrientes (Tabela 6) (DOS SANTOS 2005b), tampão e etanol (99,8%, Dinâmica, Brasil) como fonte de carbono. Para manter o pH próximo a 7,0, a solução era tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na proporção de 1 g de NaHCO_3 para cada 1 g DQO. Todos os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem purificação adicional.

Tabela 5: Solução de macronutrientes.

Nutriente	Concentração (mg/L)
NH_4Cl	280
K_2HPO_4	250
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10

Fonte: dos Santos (2005b).

Tabela 6: Solução de micronutrientes.

Nutriente	Concentração (mg/L)
H_3BO_3	50
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2000
ZnCl_2	50
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2000
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	92
$\text{NaSeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	162
EDTA	1000
HCl 36%	1

Fonte: dos Santos (2005b).

4.2 Lodo de Inóculo

O reator foi inoculado com lodo anaeróbico proveniente de um reator UASB da estação de tratamento de efluentes da CAGECE, localizada no bairro Aracapé, no município de Fortaleza, Ceará, com uma concentração de 56 g SSV;L^{-1} . A seleção do lodo de inóculo utilizado no reator foi baseada na disponibilidade e na atividade metanogênica específica.

4.3 Reator

O experimento consistiu na operação de um reator anaeróbico em fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) instalado no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABOSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC) em parceria com o Instituto Federal do Ceará (IFCE). O reator foi confeccionado em PVC (Figuras 5 e 6) com volume útil de 3,0 L e operado com TDH de 8 h em todas as etapas do experimento. As dimensões detalhadas do reator estão descritas na Tabela 7.

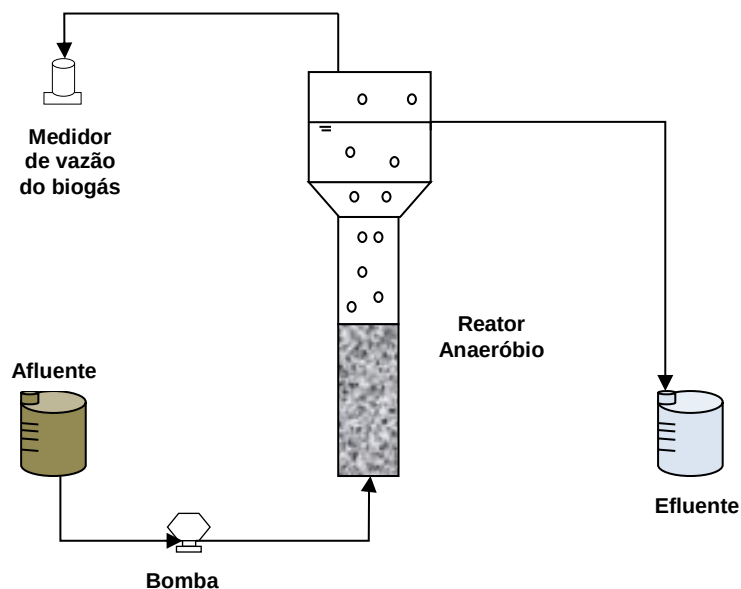


Figura 5: Representação esquemática do sistema experimental.

Fonte: da autora, (2018).

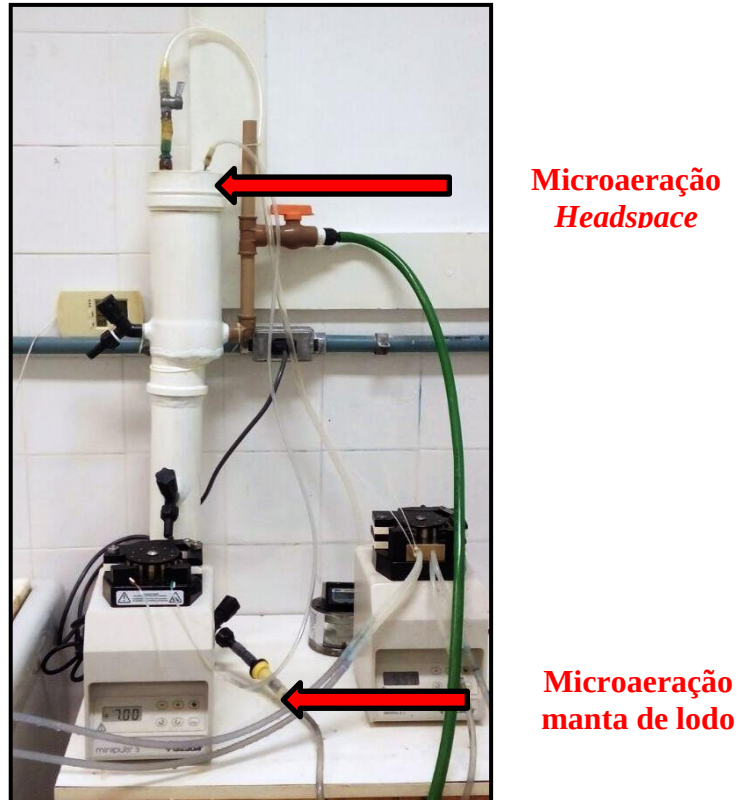


Figura 6: Configuração do sistema com os respectivos pontos de microaeração testados.

Fonte: da autora, (2018).

Tabela 7: Características principais do reator anaeróbio utilizado na pesquisa.

Característica	Reator
Diâmetro maior (mm)	100
Diâmetro menor (mm)	75
Altura (cm)	65
Volume total (L)	3,5
Volume útil (L)	3,0
Volume do <i>Headspace</i> (L)	0,5
Tempo de detenção hidráulica (horas)	8

Fonte: da autora, (2018).

O reator foi alimentado com esgoto sintético, através de uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA), com vazão média de $9,0 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$. O afluente sintético que alimentou o reator foi mantido em temperatura de aproximadamente 5°C para evitar a proliferação de microrganismos e a degradação prematura do esgoto.

No sistema de coleta e medição de biogás, foram utilizados tubos de Tygon, dado que esse material tem baixa permeabilidade a gases, evitando dessa forma possíveis trocas gasosas do sistema com o ambiente externo, diminuindo possíveis problemas de medição (vazão e concentração) no biogás.

O monitoramento do volume de biogás produzido era realizado diariamente pelo medidor de biogás MilliGascounter® MGC-1 (Ritter, Germany), conforme pode ser observado na Figura 7.



Figura 7: Medidor de biogás MilliGascounter® MGC-1.

Fonte: da autora, (2018).

4.4 Procedimento Experimental

O experimento foi realizado em quatro etapas, divididas em: etapa I – anaeróbia; etapa II – aplicação da microaeração no *headspace*; etapa III – aplicação da microaeração na manta de lodo e etapa IV – microaeração na manta de lodo e adição do nitrato (NO_3^-). Em todas as etapas, o sistema operou com o mesmo TDH de 8 horas.

Na Figura 8 e Tabela 8, estão descritos os parâmetros operacionais de cada etapa da pesquisa.

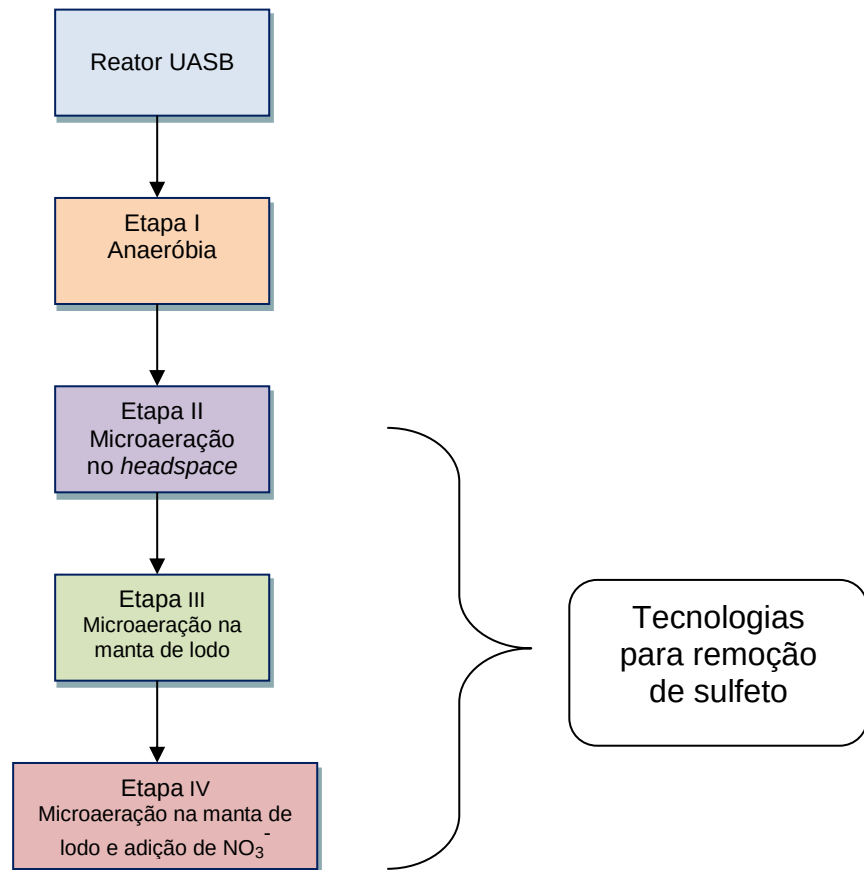


Figura 8: Resumo das etapas da pesquisa.

Fonte: da autora, (2018).

Após o período de aclimação do lodo e estabilização do reator, deu início a etapa anaeróbia. Posteriormente, foi adicionada a microaeração no *headspace* do reator (etapa II) com o intuito de oxidar o H_2S a enxofre elementar (S^0), garantindo a qualidade do biogás e removendo o odor. Em seguida, foi testada a microaeração na manta de lodo (etapa III). Por fim, com o intuito de remover ainda mais as frações de enxofre do reator, foi testada a microaeração na manta de lodo mais adição de 50 mg/L de nitrato (etapa IV), em que o NO_3^- foi responsável por remover sulfeto dissolvido por desnitrificação autotrófica. A microaeração do sistema foi fornecida por meio de uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) que injetava ar atmosférico no *headspace* (etapa II) e na manta de lodo (etapas III e IV) do reator, numa vazão de $0,1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. O fornecimento de ar no sistema seguiu uma relação estequiométrica de $0,29 \text{ mmol de O}_2 / \text{mmol de S}$.

Tabela 8: Parâmetros operacionais do reator com efluente sintético.

Parâmetros Operacionais				
Etapas	I	II	III	IV
Duração da etapa (dias)	116	174	65	68
Fim da etapa (dias)	116	290	355	423
TDH (horas)	8	8	8	8
DQO afluente (mg/L)	1117	880	1096	1169
Pontos de aplicação da microaeração	-	<i>Headspace</i>	Manta de lodo	Manta de lodo
Vazão de ar (mL/min)	-	0,1	0,1	0,1
NO ₃ ⁻ (mg/L)	-	-	-	50,0

Fonte: da autora, (2018).

4.5 Monitoramento do reator

Durante o monitoramento do reator, foram realizadas semanalmente três coletas e análises físico-químicas do afluente e efluente do reator, possibilitando, assim, a avaliação do seu desempenho. As análises dos parâmetros avaliados durante toda a operação do reator, bem como os métodos utilizados, podem ser observados de forma resumida na Tabela 9, seguindo a metodologia proposta no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Tabela 9: Parâmetros físico-químicos monitorados durante a operação do reator.

Variáveis	Métodos Analíticos	Referência
DQO* Bruta e Filtrada	Fotometricamente por Refluxação Fechada	Seção 5220 C. / APHA <i>et al.</i> , (2012)
Sulfato	Cromatografia de Íons, modelo IC 1100	-
Nitrato	Cromatografia de Íons, modelo IC 1100	-
Nitrito	Cromatografia de Íons, modelo IC 1100	-
Amônia	Semi-Micro Kjeldahl	Seção 4500-NH3 / APHA <i>et al.</i> , (2012)
SST*	Gravimétrico	Seção 2540 D / APHA <i>et al.</i> , (2012)
SSV*	Gravimétrico	Seção 2540 E / APHA <i>et al.</i> , (2012)
SSF*	Gravimétrico	Seção 2540 E / APHA <i>et al.</i> , (2012)
Sulfeto Dissolvido	Método Iodométrico	Seção 4500 B / APHA <i>et al.</i> , (2012)
Metano Dissolvido		Souza (2010)
pH	Potenciométrico	Seção 4500 / APHA <i>et al.</i> , (2012)
Alcalinidade	Kapp	Seção BUCHAUER (1998)

*DQO – Demanda Química de Oxigênio; SST – Sólidos Suspensos Totais; SSV – Sólidos Suspensos Voláteis; SSF – Sólidos Suspensos Fixos. **Fonte:** da autora, (2018).

Sulfato, nitrito e nitrato foram determinados por cromatografia líquida em um cromatógrafo de íons Dionex™ ICS – 1100 (*Thermo Scientific*). Era injetada 5 µL da amostra filtrada, e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna Dionex IonPac™ AS23 (RFIC™ 2x250mm). O cromatógrafo também era equipado com uma pré-coluna Dionex IonPac™ AG23 (RFIC™ 2x50mm) além de uma supressora Dionex AERS 500 (2mm). A temperatura era 30 °C, e a corrente 7mA. Era utilizado um eluente na proporção de 4,5 mM de carbonato de sódio e 0,8 mM de bicarbonato de sódio a um fluxo de 0,25 mL·min⁻¹, e o tempo de corrida de 30 minutos.

A caracterização do biogás foi realizada, em termos de ar (O₂ + N₂), CO₂ e CH₄, por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão). Era injetada 1,0 mL da amostra de biogás no modo *splitless*, e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna Rt-QPLOT (polímero poroso de divinilbenzeno, 30 m, 0,53 mm D.I.) (Restek Corporation, EUA). As

temperaturas do forno, do injetor e do detector eram nesta ordem 40, 50 e 200 °C. O gás de arraste utilizado era o Hélio (White Martins, Brasil) a um fluxo de 0,7 mL·min⁻¹, e o tempo de corrida foram de 5 min, de acordo com a metodologia descrita em CARNEIRO *et al.* (2014). As condições cromatográficas empregadas estão expostas na Tabela 10.

Tabela 10: Condições cromatográficas do GC/TCD utilizadas nos experimentos.

Modo de injeção	Splitless
Volume de injeção (mL)	1
Temperatura do injetor (°C)	40
Gás de arraste	He
Fluxo na coluna (mL·min ⁻¹)	0,7
Temperatura do forno (°C)	50
Temperatura do detector (°C)	200
Tempo de corrida (min)	5

Fonte: Carneiro *et al.*, (2014).

A determinação das concentrações de H₂S (g), NH₃ (g) e O₂ (g) foi feita através de um medidor de gases (Dräger X-am® 5600, Drägerwerk AG & Co. KGaA, Alemanha). Coletava-se uma amostra do biogás com o auxílio de uma seringa de vidro de 5 mL (Gaslight, Hamilton), e posteriormente injetava-se em um bulbo de vidro com capacidade de 125 mL (Supelco, EUA). O bulbo era acoplado ao medidor de gases para realização da leitura.

4.6 Determinação do metano dissolvido no efluente

A metodologia utilizada para análise de metano dissolvido foi uma adaptação baseada em Alberto *et al.* (2000), Hartley e Lant (2006) e Souza (2010). Neste contexto, o procedimento seguiu esta ordem:

1. Inicialmente coletava-se 50 ml do efluente evitando ao máximo que houvesse turbulência. Fechava-se imediatamente o frasco após coletar o volume desejado de amostra. Para essa análise foi usado frasco de antibiótico de 120 ml, com septos de borrachas e lacres de alumínio.

2. Em seguida, os frascos eram agitados por 10 minutos, para permitir o estabelecimento do equilíbrio entre a fase líquida e gasosa, à temperatura controlada de 25°C.
3. Logo, a fase gasosa do frasco era analisada por cromatografia gasosa (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão), conforme descrito no item 4.5.
4. Os cálculos eram desenvolvidos após a análise de cromatografia, em que eram pesados os frascos e, a partir da tara de cada frasco, determinavam-se a massa de água e, conseqüentemente, o volume de líquido em cada frasco (considerando a massa específica da água de 1,0 g/mL). Por fim, determinava-se o volume da fase gasosa por diferença em relação à capacidade total de 120 ml do frasco.
5. O cálculo, então, era feito de acordo com a equação 6.

$$[CH_4]_{dissol} = \frac{\frac{[\%CH_4]_{gás}}{100} \cdot [d \cdot V_{gás} + (P_T - P_V) \cdot K_H \cdot V_L]}{V_L} \quad (06)$$

Na qual:

$[CH_4]_{dissol}$ é a concentração de metano dissolvido em $mg.L^{-1}$;

$[\%CH_4]_{gás}$ é a concentração percentual de metano na fase gasosa do frasco (%);

d é a densidade do metano (calculada como $654 mg.L^{-1}$ a 25° C e 1,0 atm);

$V_{gás}$ é o volume da fase gasosa (mL);

P_T é a pressão atmosférica (1,0 atm para a cidade de Fortaleza, CE);

P_V é a pressão de vapor de água (0,032 atm a 25°C);

K_H é a constante da Lei de Henry para metano ($21,5 mg.L^{-1}.atm^{-1}$ a 25°C);

V_L é o volume da fase líquida (mL).

4.7 Balanços de massas de enxofre e de DQO

Os balanços de enxofre (Tabela 11) e de DQO (Tabela 12) foram realizados com o objetivo de detectar os principais fluxos de distribuição de massas através do reator, nas diferentes etapas estudadas, e analisar como se deu o desempenho do processo.

Tabela 11: Parâmetros medidos e calculados no balanço de massa de enxofre.

Parâmetros Utilizados	Parâmetros Calculados	Fórmulas	Observações
Vazão (Q_L) SO_4^{2-} afluyente S^{2-} afluyente	Enxofre afluyente total	$\frac{Q_L \times (S_{SO_4^{2-} \text{ aflu}} + S_{S^{2-} \text{ aflu}})}{1000}$	Q_L ($L.d^{-1}$); $S_{SO_4^{2-}}$ ($mgS.L^{-1}$); $S_{S^{2-}}$ ($mgS.L^{-1}$)
SO_4^{2-} afluyente SO_4^{2-} efluente	$S_{SO_4^{2-}}$ (convertido)	$\frac{Q_L \times (S_{SO_4^{2-} \text{ aflu}} - S_{SO_4^{2-} \text{ eflu}})}{1000}$	Q_L ($L.d^{-1}$); $S_{SO_4^{2-}}$ ($mgS.L^{-1}$)
SO_4^{2-} efluente	$S_{SO_4^{2-}}$ (efluente)	$\frac{Q_L \times (S_{SO_4^{2-} \text{ eflu}})}{1000}$	Q_L ($L.d^{-1}$); $S_{SO_4^{2-}}$ ($mgS.L^{-1}$)
S^{2-} efluente	$S_{S^{2-}}$ (efluente)	$\frac{Q_L \times (S_{S^{2-} \text{ eflu}})}{1000}$	Q_L ($L.d^{-1}$); $S_{S^{2-}}$ ($mgS.L^{-1}$)
S_0 efluente	S_{S_0} (efluente)	$\frac{Q_L \times (S_{S_0 \text{ eflu}})}{1000}$	Q_L ($L.d^{-1}$); S_{S_0} ($mgS.L^{-1}$)
Vazão de Biogás (Q_{biog}); % de H_2S no biogás	S_{H_2S} (biogás)	$Q_{Biogás} \times H_{2S_{Biogás}} \times \frac{32}{26,87}$	$Q_{biogás}$ ($L.d^{-1}$); $H_{2S_{biogás}}$ (%); $32/26,87 \text{ gS}_{H_2S.L^{-1}}$ H_2S a 25°C, 0,91 atm, (coef. Esteq.)

Fonte: Adaptado de Souza (2010).

Tabela 12: Parâmetros e fórmulas utilizadas para cálculo do balanço de massa de DQO.

Parâmetros Utilizados	Parâmetros Calculados	Fórmulas	Observações
Vazão (QL) DQO _{total aflu}	DQO afluente	$\frac{Q_L \times (DQO_{taflu})}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); DQO (mg.L ⁻¹);
DQO _{aflu} DQO _{eflu}	DQO convertida	$\frac{Q_L \times (DQO_{taflu} - DQO_{efluen})}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); DQO (mg.L ⁻¹);
SO ₄ ²⁻ _{afluente} ; SO ₄ ²⁻ _{efluente}	DQO sulfato redução	$\frac{Q_L \times (S_{SO_4^{2-}aflu} - S_{SO_4^{2-}eflu})}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); S _{SO₄²⁻} (mgS.L ⁻¹) 2 gDQO/g S _{SO₄²⁻} (coef. esteq.)
Vazão de Biogás (Qbiog); % de CH ₄ no biogás (CH ₄ biog)	DQO de metano no biogás	$Q_{Biogás} \times CH_{4\ Biogás} \times \frac{64}{26,87}$	Q _{biogás} (L.d ⁻¹); CH ₄ biogás(%); 64/26,87 gDQO.LCH ₄ ⁻¹ a 25°C, 0,91 atm (coef. esteq.)
CH4 dissolvido	DQO de metano dissolvido (DQO _{CH4diss})	$\frac{Q_L \times (DQO_{4dissol} \times 4)}{1000}$	CH _{4diss} (mg.L ⁻¹); 4 mgDQO/mgCH ₄ (coef. esteq.)

Fonte: Adaptado de Souza (2010).

4.8 Equivalência entre o potencial de biogás e energia elétrica em kWh

A partir dos dados de produção volumétrica e caracterização do biogás, foi avaliado o potencial energético, que está associado à energia máxima que pode ser originada através do aproveitamento energético do biogás. De acordo com Zilotti (2012), na Equação 07, determina-se o potencial calorífico inferior disponível em kWh/m³.

$$PCI_d = PE \times PCI \times K, \quad (07)$$

Em que:

PCI_d é o potencial calorífico inferior disponível em kWh.m⁻³;

PE é o peso específico em kg.Nm⁻³;

PCI é o Potencial calorífico inferior em kcal.kg⁻¹;

K é a constante de conversão entre kcal $\rightarrow$ kJoules $\rightarrow$ kwh (4,19 kWh/3600kwh).

Na Equação 08, define-se a potência elétrica final a ser disponibilizada. De acordo com Zilotti (2012), a eficiência global utilizada foi de 25% para a conversão nas máquinas térmicas, com grupos geradores (motores ciclo Otto).

$$P = PTB \times PCI_d \times 0,25, \quad (08)$$

em que,

P é a potência elétrica disponibilizada, kW;

PTB é a produção total de biogás, $m^3 \cdot h^{-1}$;

PCI_d é o potencial calorífico Inferior disponível em $kWh \cdot m^{-3}$.

Para o valor mensal tem-se que o total de energia elétrica possível de ser fornecido para o consumo final, pode ser observado na Equação 09.

$$E = P \times h \times m, \quad (09)$$

onde,

E é a energia elétrica total disponibilizada pelo biogás, $kWh \cdot mês^{-1}$;

h corresponde a 24 horas = 1 dia;

m é equivalente a 30,4167 dias do mês (considerado para um período anual).

Zilotti (2012) afirma que o poder calorífico inferior do biogás deriva da relação entre dióxido de carbono e metano. Assim, quanto maior a concentração do metano, maior o poder calorífico. Na Tabela 13, pode ser visualizada essa variação do poder calorífico do biogás e a sua respectiva densidade para todos os percentuais encontrados de CH_4 e CO_2 na composição do biogás.

Tabela 13: Variação do poder calorífico em relação à composição do biogás.

Composição Química do Biogás	Peso Específico (kg.Nm ⁻³)	P.C.I. (kcal.kg ⁻¹)
10% CH ₄ , 90% CO ₂	1,8393	465,43
40% CH ₄ , 60% CO ₂	1,4643	2.338,52
60% CH ₄ , 40% CO ₂	1,2143	4.229,98
65% CH ₄ , 35% CO ₂	1,1518	4.831,14
75% CH ₄ , 25% CO ₂	1,0268	6.253,01
95% CH ₄ , 05% CO ₂	0,7768	10.469,60
99% CH ₄ , 01% CO ₂	0,7268	11.661,02

Fonte: Adaptado de Zilotti (2012).

4.9 Análise Estatística

O programa Sigma Plot foi utilizado para realizar a análise estatística dos dados. Aplicou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney, o qual não implica em uma distribuição específica de dados, para verificar e comparar o desempenho do reator durante as diferentes etapas experimentais. A avaliação dos resultados dos testes foi baseada no valor de p. A hipótese nula era rejeitada para o valor de $p \leq 0,050$, isto é, os grupos de dados são considerados estatisticamente diferentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito da microaeração em diferentes pontos de aplicação para a remoção de sulfeto

5.1.1 Remoção de DQO e estabilidade operacional do reator

Na Tabela 14, podem ser observados os valores médios de pH, alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGV) e da relação AGV/AT do reator UASB tratando o efluente sintético durante as quatro etapas.

Em geral, o reator UASB operou de forma estável durante as quatro etapas. Não houve alterações de pH e acumulação de AGV, como pode ser visualizado na Tabela 14.

Tabela 14: Desempenho operacional do reator UASB durante o experimento.

ETAPAS					
Parâmetro	Unidade	I (Anaeróbia)	II (Microaeração no <i>headspace</i>)	III (Microaeração na manta de lodo)	IV (Microaeração na manta de lodo e adição de NO ₃)
DQO afluente	mg·L ⁻¹	1117,1 (192,9)	879,9 (100,9)	1096,6 (198,7)	1169,5 (64,8)
DQO efluente	mg·L ⁻¹	114,9 (33,7)	88,5 (35,3)	69,2 (23,4)	130,8 (109,2)
Eficiência DQO	%	89,5 (3,1)	89,7 (4,9)	93,3 (3,3)	88,7 (9,8)
COV	kgDQO·m ⁻³ · dia ⁻¹	2,8	2,2	2,8	3,0
DQO/SO ₄ ²⁻	-	9,3	6,8	8,5	7,3
pH	-	7,5 (0,4)	7,5 (0,2)	7,2 (0,2)	7,8 (0,3)
Alcalinidade Total	mg·L ⁻¹	708 (146,8)	709,2 (41,3)	771,4 (49,1)	814,3 (18,6)
AGV	mg·L ⁻¹	102,0 (73,7)	65,8 (39,7)	53,1 (20,5)	71,6 (47,6)
AGV/AT	-	0,16 (0,07)	0,09 (0,05)	0,07 (0,03)	0,09 (0,05)

Os valores de pH do reator mantiveram-se sempre próximos à neutralidade, não apresentando variação entre as condições anaeróbia e microaeróbia, durante as etapas operacionais (não apresentando diferença estatisticamente significativa), em que o pH variou entre 7 e 8. O controle do pH é primordial quando se tem o objetivo de remover sulfeto, pois quando o pH está em torno de 7,0, 50% da concentração de íons está na forma dissociada (HS^-) e 50% está na forma não dissociada H_2S (CHERNICHARO, 2007).

Os valores próximos à neutralidade estão correlacionados com a faixa habitual em tratamento de efluente doméstico e estão dentro da faixa desejada, dado que valores abaixo de 6,5 e acima de 8,5 são inibitórios às arqueias metanogênicas (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

Durante a operação do sistema, as alcalinidades totais estiveram próximo à 800 mg/L. Ressalta-se que foram adicionadas as mesmas quantidades de bicarbonato de sódio em todas as etapas operacionais, e, certamente, devido a isso, não houve variação significativa nos resultados. Isso explica a mínima variação dos valores de pH, pois a alcalinidade ajuda a tamponar o pH fazendo com que ele não tenha muitas variações.

Em todas as etapas do experimento, os valores dos ácidos graxos voláteis estiveram sempre abaixo de 150 mg.L⁻¹. De acordo com Aquino e Chernicharo (2005), a acumulação de AGVs no sistema, pode acontecer como consequência da não observância de limitações cinéticas e termodinâmicas ou das condições ideais de crescimento.

Observando a Tabela 14, pode ser visto que a concentração média de AGVs na etapa anaeróbia foi de 102,0 mg.L⁻¹. Quando o reator passou a ser microaerado no *headspace* na etapa II, o valor médio de AGVs reduziu para 65,8 mg.L⁻¹, não havendo diferença estatística entre essas duas etapas ($p = 0,201$). Na etapa III, em que a microaeração passou a ser na manta de lodo, a concentração de AGVs foi de 53,1 mg.L⁻¹, não apresentando diferença estatística com relação a etapa II ($p = 0,616$). Na etapa IV, por sua vez, o valor médio foi de 71,6 mg.L⁻¹, também não apresentando diferença estatisticamente significativa em função da etapa III ($p = 0,628$). Destaca-se que a presença de AGVs no efluente não representa uma deficiência da digestão anaeróbia, mas sim uma condição de instabilidade do sistema, podendo refletir como um alerta de que um ou mais grupos dos

microrganismos presentes na digestão anaeróbia podem estar sendo prejudicados (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

O acúmulo de AGV no sistema não foi elevado e isso é adequado para o funcionamento do reator, visto que, se fosse o contrário, a digestão sofreria danos, já que a capacidade de tamponamento do meio seria explorada e o pH desceria para níveis desfavoráveis. De acordo com os resultados, a concentração dos AGVs nas quatro etapas foi menor que o limite crítico (250 mg:L^{-1}), no qual o reator anaeróbio apresenta instabilidade operacional (SPEECE, 1996).

O valor do pH, parâmetro fundamental para verificar a estabilidade operacional do sistema, é determinado pelas interações entre ácidos graxos de cadeia curta e carbonatos. Por esse motivo, é recomendada a relação AGV/AT como forma de medir a estabilidade do reator UASB, sendo 0,4 o valor crítico. Dessa forma, certifica-se que todas as etapas do experimento ficaram longe de atingir esse valor, demonstrando que o reator, em todas as etapas, não apresentou qualquer instabilidade operacional.

Na Figura 9, é apresentado um gráfico do tipo boxplot da remoção de DQO no reator anaeróbio, no qual é possível observar que a etapa III foi a mais eficiente e de maior estabilidade operacional, tendo em vista o menor intervalo interquartil obtido dentre as etapas estudadas.

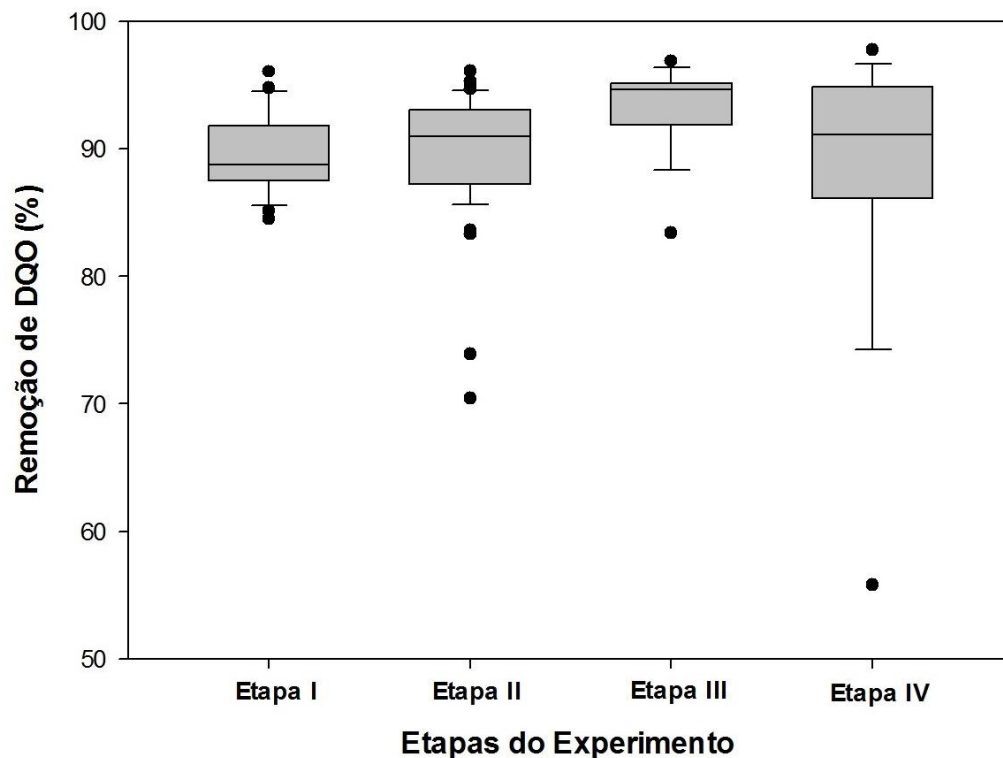


Figura 9: Boxplot das eficiências de remoção de DQO ao longo da pesquisa.

Fonte: da autora, (2018).

De acordo com os dados de DQO afluente (Tabela 14), o reator apresentou eficiência de remoção de DQO crescente, seguindo-se nas etapas I, II e III, e, na etapa IV, houve uma pequena redução na eficiência média. Na etapa I, o reator foi alimentado com DQO afluente de $1117,1 \text{ mg.L}^{-1}$, apresentando eficiência média de remoção de DQO de 89,5%.

Na etapa II, deu-se início ao processo de microaeração no *headspace*, que obteve uma eficiência média de 89,7%. Dessa forma, percebe-se que a adição de baixas concentrações de oxigênio no *headspace* não contribuiu para o aumento da remoção de DQO do sistema anaeróbio, e, portanto, não houve diferenças significativas entre as etapas I e II ($p = 0,378$).

Na etapa III, o valor médio de remoção de DQO foi superior às etapas I e II, correspondendo a 93,3%. Verifica-se que a microaeração na manta de lodo parece ser a estratégia mais interessante em relação ao aumento da remoção de DQO do sistema.

A etapa IV, em que houve a adição de NO_3^- , foi a etapa que apresentou a menor eficiência média de 88,7%, porém esse resultado mostra que a presença do

nitrato não afetou negativamente a digestão do material orgânico, pois esse valor de eficiência está dentro da faixa de eficiências geralmente encontradas no monitoramento de reatores UASB em condições estáveis de funcionamento.

Em vários estudos, foi observado um aumento da remoção de DQO quando o sistema foi submetido à operação microaeróbia. Por exemplo, Jenicek *et al.*, (2008) observaram que o sistema microaeróbio produziu efluente com DQO 33% inferior ao sistema anaeróbio. Os referidos autores apontam que sistemas microaeróbios promovem a degradação dos compostos que são resistentes à degradação sob condições estritamente anaeróbias. Jenicek *et al.* (2010), estudando as vantagens da aplicação do sistema microaeróbio em digestores de lodo em escala real, relataram que a microaeração contribuiu para a degradabilidade de compostos que são recalcitrantes em ambiente anaeróbio, bem como a microaeração proporcionou o aumento da diversidade microbiana.

No estudo de Lim e Wang (2013), a aplicação da microaeração estimulou a produção de exoenzimas que realizam a degradação de compostos recalcitrantes sob condições totalmente anaeróbias. Nesta dissertação, não foi possível notar tal fato devido à utilização de efluente sintético com uma fonte de carbono e elétrons facilmente biodegradável (etanol).

Portanto, a dose de microaeração aplicada no presente estudo, quer em fase líquida ou gasosa, aparentemente, não mostrou efeito significativo sobre a capacidade de remoção de DQO no sistema. Esses resultados estão de acordo com Krayzelova *et al.* (2014), que avaliaram a microaeração na manta de lodo e encontraram remoções de DQO de $89 \pm 5\%$ e $90 \pm 4\%$, para os reatores anaeróbios e microaeróbios, respectivamente. Eles também não observaram um efeito negativo sobre a atividade metanogênica da biomassa.

Souza *et al.* (2016) monitoraram dois reatores, um anaeróbio e outro com a microaeração no *headsapce*, suas eficiências em termos de remoção de DQO foram de 90% e 89%, nessa ordem.

A literatura relata alguma instabilidade operacional devido à presença de oxigênio. Shen e Guiot (1996) mencionaram que microrganismos metanogênicos em lodo granular são mais tolerantes ao oxigênio. Tal comportamento é devido à presença de uma estrutura multicamada no lodo granular, em que os

microrganismos facultativos são predominantes na parte externa do grânulo, e as arqueas metanogênicas, mais sensíveis ao oxigênio, seriam protegidas no núcleo do grânulo.

Possivelmente, a manutenção da estrutura do lodo granular, bem como a pequena dose de ar aplicada no reator e a abundância de microrganismos facultativos contribuíram para proteger as BRS e as arqueias metanogênicas contra a toxicidade ao oxigênio, mantendo as mesmas eficiências de remoção de DQO e sulfato, além da produção de metano.

Para comparar os valores de remoção de DQO em todas as etapas, aplicou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney, com nível de significância de 5%. Os testes não apresentaram diferenças estatísticas para todas as etapas do experimento. Dessa forma, infere-se que, para as condições de operação desta pesquisa, a microaeração utilizada no processo de oxidação do sulfeto não afetou negativamente o desempenho do reator UASB em termos de remoção de matéria orgânica.

5.1.2 Balanço de DQO

O balanço de massa de DQO foi realizado com o objetivo de identificar e entender os principais fluxos de conversão da matéria orgânica no sistema. A Figura 10 apresenta o balanço referente às parcelas de DQO (g:d^{-1}) nas etapas I, II, III e IV: afluente ao reator, a utilizada para a redução do sulfato, a convertida em metano no biogás, a utilizada para a formação de metano dissolvido no líquido e a efluente ao reator.

Verifica-se que a principal via no consumo de DQO no reator é destinada para a formação do metano no biogás, e isso é observado em todas as etapas operacionais. Entretanto, a parcela de DQO utilizada para a redução do sulfato representa a de menor requerimento, podendo ser justificada devido às pequenas cargas de sulfato afluente ao reator que são características do esgoto doméstico.

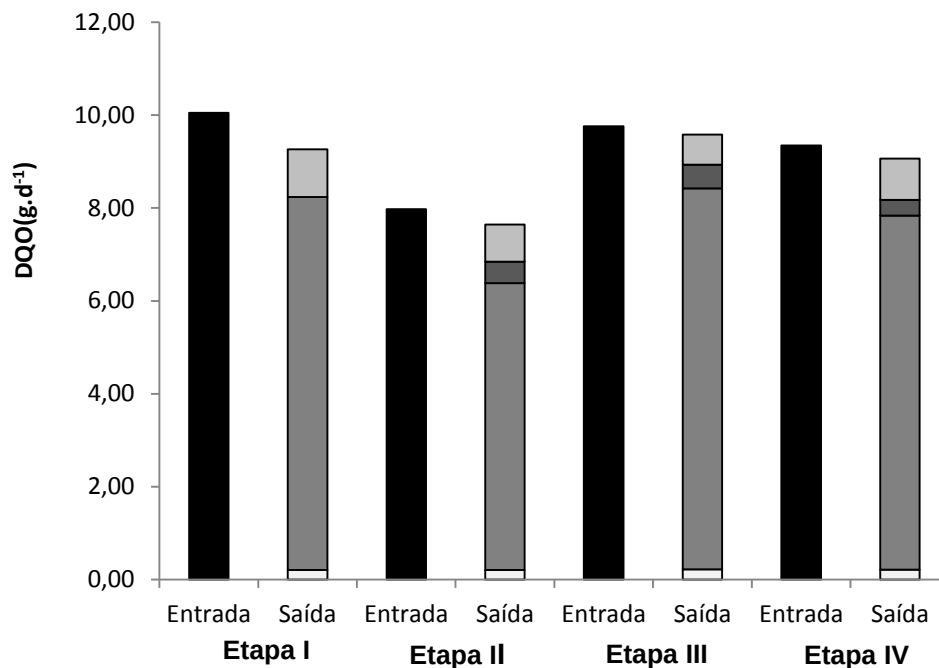


Figura 10: Balanço de massas de DQO em g.d⁻¹: DQO_{afluente} (■); DQO_{SO₄²⁻} (□); DQO_{CH₄ biogás} (■); DQO_{CH₄ dissolvido} (■); DQO_{efluente} (□), entrada e saída (Etapas I, II, III e IV) do sistema.
Fonte: da autora, (2018).

A finalidade do balanço de massa de DQO foi destacar a quantidade utilizada na conversão a metano no biogás no reator. Na Tabela 15, estão apresentadas as porcentagens de contribuição de cada parcela na DQO que foi convertida no meio. De acordo com a referida tabela, tem-se que a parcela da DQO convertida representa a quantidade da DQO afluente que foi utilizada pelos grupos de microrganismos no processo de digestão anaeróbia. Dessa forma, pode haver vias de conversão e consumo por meio da formação do metano no biogás, do metano dissolvido e através das reações de redução do sulfato.

Na Tabela 15, estão apresentadas as espécies da DQO convertida para cada etapa do experimento. A primeira coluna da tabela representa as médias percentuais de cada parcela da DQO que foi convertida, ou seja, só entram nos cálculos as parcelas que geram produtos de conversão (sulfato redução, metano no biogás e metano dissolvido). Por fim, na última coluna, mostra-se o complemento do balanço global para toda a DQO convertida faltante aos 100%.

Tabela 15: Espécies da DQO convertida para as etapas I, II, III e IV.

Espécies da DQO convertida	ETAPAS							
	I (%)		II (%)		III (%)		IV (%)	
	R1	Compl.	R1	Compl.	R1	Compl.	R1	Compl.
DQO SO_4^{2-}	2,03	18,07	2,61	14,18	2,22	8,47	2,24	12,56
DQO CH_4 Biogás	79,90		77,43		84,09		81,60	
DQO CH_4 Dissolvido	-		5,78		5,22		3,60	

Fonte: da autora, (2018).

De acordo com a tabela, durante todas as etapas operacionais, a parcela de DQO convertida em metano no biogás não mostrou maiores diferenças entre as etapas do experimento. Os valores sugerem que não houve perdas na produção de metano no reator quando ele passou a ser microaerado nas etapas II, III e IV. Além disso, pode-se considerar que a etapa III foi que apresentou o balanço da DQO convertida próximo ao fechamento.

Em relação às parcelas complementares das espécies da DQO convertida, esses percentuais podem ter sido influenciados pelas parcelas estimadas que não representaram por completo as quantidades presentes no reator. No entanto, outros parâmetros poderiam ser incluídos nos cálculos, visto a eventual conversão por outras vias de degradação.

Segundo Krayzelova *et al.* (2014), toda a DQO afluyente aos reatores UASB, tratando efluente de cervejaria, foi convertida em biogás, correspondendo a 80% no reator microaerado e 79% no reator anaeróbio. A DQO em forma de sulfeto foi em torno de 1% em ambos os reatores. Observa-se que a parcela de DQO utilizada para conversão de metano foi praticamente igual entre as condições anaeróbia e microaerada.

5.1.3 Redução do sulfato

Na Tabela 16, estão apresentados os resultados de concentração, obtidos durante as etapas I, II, III e IV, dos parâmetros de sulfato e sulfeto, monitorados no afluyente e no efluente do reator, com seus respectivos valores médios e desvios padrão.

Tabela 16: Desempenho operacional do reator durante o experimento.

ETAPAS					
Parâmetro	Unidade	I (Anaeróbia)	II (Microaeração no <i>headspace</i>)	III (Microaeração na manta de lodo)	IV (Microaeração na manta de lodo e adição de NO_3^-)
SO_4^{2-} afluente	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	118,9 (14,6)	127,9 (11,9)	128,8 (14,7)	159,4 (18,3)
SO_4^{2-} efluente	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	52,9 (12,2)	58,9 (15,3)	54,3 (18,1)	76,5 (23,5)
Eficiência SO_4^{2-}	%	55,9 (7,6)	54,0 (11,1)	57,2 (15,2)	51,8 (14,4)
S^{2-} dissolvido	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	13,3 (2,8)	3,6 (2,0)	3,1 (1,5)	0,5 (0,6)
CSV	$\text{kg SO}_4^{2-}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$	0,30	0,32	0,33	0,40

Fonte: da autora, (2018).

Na Figura 11 é mostrada a variação da remoção de sulfato durante as etapas operacionais do reator UASB através do gráfico boxplot. Nota-se que a atividade das bactérias redutoras de sulfato mostrou-se efetiva no sistema no decorrer das quatro etapas, atingindo eficiências médias maiores que 50%. Nesse aspecto, entende-se que a introdução de ar no *headspace* e na manta de lodo, a princípio, não alterou as condições do meio a ponto de inibir a atividade desse grupo de microrganismos anaeróbios estritos.

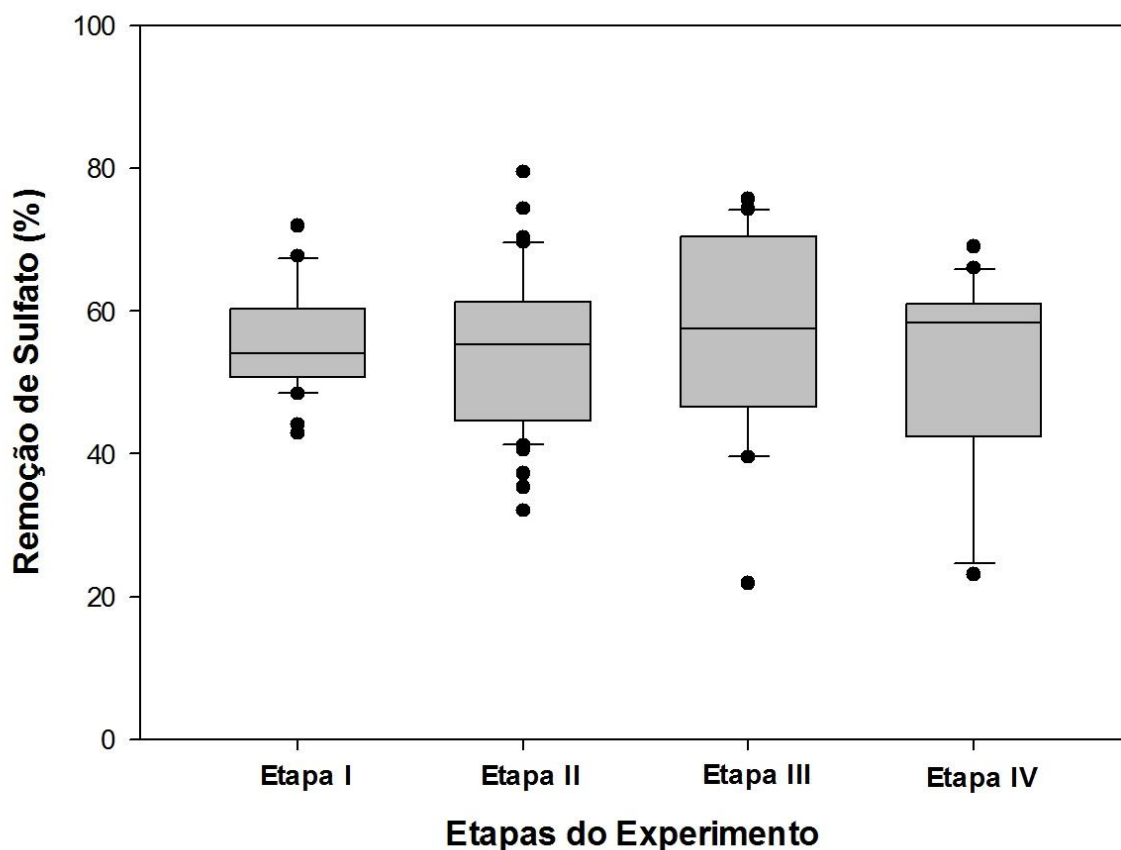


Figura 11: Boxplot da remoção de sulfato durante a pesquisa.
Fonte: da autora, (2018).

De acordo com a Tabela 16, na Etapa I, a eficiência média de remoção de sulfato foi de 55,9%. Após o fornecimento da microaeração no *headspace* houve uma redução na eficiência de remoção de sulfato para 54,0% (Etapa II). Provavelmente, devido à introdução de O₂, houve uma diminuição da capacidade de redução de sulfato. Esse fato pode ser explicado pela toxicidade do oxigênio às bactérias redutoras de sulfato, que são microrganismos anaeróbios restritos, fazendo com que ocorra uma possível reoxidação do sulfeto ou do enxofre elementar ao sulfato.

No entanto, esta hipótese é muito improvável de ocorrer porque a taxa de fluxo molar (mmol O₂ / mmol S⁻²) aplicada foi inferior a 0,5. É relatado que, apenas quando a taxa de fluxo molar for superior a 2,0, o sulfeto é completamente oxidado a sulfato (ALCANTARA *et al.*, 2004). A redução na etapa II não foi estatisticamente significativa (p = 0,451) quando comparada a etapa I.

Durante a etapa III, a remoção de sulfato foi elevada para 57,2%. Apesar de o maior valor médio de remoção ter sido obtido com a microaeração realizada na manta de lodo, é possível verificar também que nessa etapa o sistema apresentou maior desvio padrão. Na etapa IV, houve uma redução na eficiência de remoção, porém não foi significativa quando comparada a etapa III ($p = 0,396$). Essa redução pode estar associada à quantidade de oxidante químico adicionado, que, provavelmente não foi suficiente para oxidar parcialmente os sulfetos, favorecendo, assim, a formação de sulfato, fenômeno denominado desnitrificação autotrófica (YIN *et al.*, 2015).

Nos trabalhos de Zitomer e Shrout (2000), operando reatores mesofílicos de leito fluidizado tratando água residuária sintética, foi aplicada a microaeração no fundo do leito do reator. Os autores perceberam que ocorreu um aumento de 30% da concentração de sulfato no efluente e associaram esse fato como resultado da reoxidação do sulfeto durante a microaeração do sistema.

Quando o oxigênio é introduzido no reator em pequenas quantidades pode ocasionar a oxidação parcial do sulfeto de hidrogênio a outros compostos intermediários, como tiosulfato ou enxofre elementar, e estes podem ser utilizados facilmente pelas bactérias redutoras de sulfato como aceptores de elétrons devido a elevada energia de ativação requerida para a utilização do sulfato (MADIGAN *et al.*, 2010).

5.1.4 Oxidação do sulfeto dissolvido

Na Figura 12, é mostrada a variação da concentração de sulfeto dissolvido no líquido durante as etapas operacionais do reator UASB através do gráfico boxplot.

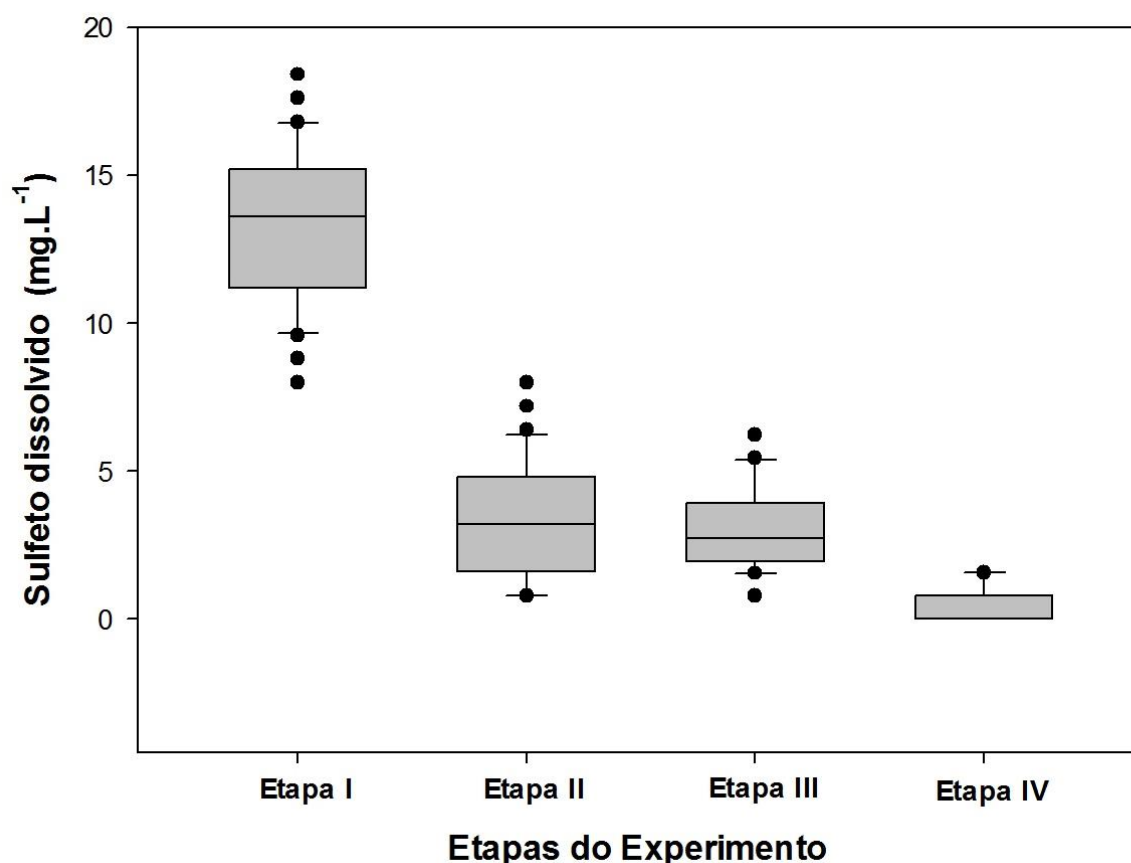


Figura 12: Boxplot da concentração de sulfeto dissolvido durante as etapas operacionais.

Fonte: da autora, (2018).

Na etapa anaeróbia, a concentração média de sulfeto dissolvido foi de 13,3 mg;L⁻¹. Com a adição de ar no *headspace*, a concentração de sulfeto reduziu consideravelmente, atingindo valor médio de 3,6 mg;L⁻¹. Durante a etapa III, obtiveram concentrações médias de sulfeto próximas da etapa II, entretanto com menor desvio padrão.

Durante a microaeração nos diferentes pontos testados, não foi observada diferença estatisticamente significativa ($p = 0,171$) entre as etapas II e III, atingindo concentrações de sulfeto dissolvido de 3,6 e 3,1 mg;L⁻¹, respectivamente. Mora *et al.* (2016) realizaram testes respirométricos e comprovaram a oxidação de sulfetos utilizando a microaeração.

De acordo com os resultados, para todos os pontos de dosagem de ar testados, houve efeito significativo na remoção de sulfeto da fase líquida. Além disso, observou-se que, quando a microaeração foi aplicada na manta de lodo, a concentração de sulfeto diminuiu em comparação com a fase anaeróbia. Ressalta-

se que a diminuição da concentração de sulfeto dissolvido na fase líquida tem o efeito positivo de diminuir a toxicidade do sulfeto em relação aos microrganismos metanogênicos.

Na etapa IV, em que houve a adição de nitrato, a concentração de sulfeto dissolvido no líquido diminuiu consideravelmente quando comparada com a etapa III, para $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, apresentando uma diferença estatisticamente significativa ($p < 0,001$). Isso indica que, devido à adição de nitrato no meio, ocorria a desnitrificação autotrófica, e, conseqüentemente, a remoção de sulfeto acontecia de forma satisfatória. Esses resultados corroboram as hipóteses de Reyes *et al.*, (2004), que afirmam a possibilidade da remoção simultânea de sulfeto e nitrato no tratamento anaeróbio.

Barbosa (2017), monitorando um reator UASB com microaeração e adição de nitrato, tratando esgoto doméstico, observou uma eficiência de 99% na remoção de nitrato e 98% na remoção de sulfeto, mostrando que a desnitrificação autotrófica, e conseqüentemente, a remoção de sulfeto ocorreram de forma satisfatória.

No trabalho de Sousa *et al.*, (2016), ao operarem um reator UASB microaerado com relação de $8,6 \text{ mmolS}/2,5 \text{ mmol O}_2$, alcançaram eficiências de 79% na remoção de sulfeto dissolvido. Esses valores estão próximos aos encontrados nas etapas II e III quando comparados a etapa I.

Krayzelova *et al.* (2014), ao operarem um reator microaeróbio com volume total de 2,7 L, tratando efluente de cervejaria e com vazão de ar de $0,6 \text{ mL;min}^{-1}$, obtiveram remoção de 74% de sulfeto dissolvido.

Dessa forma, aparentemente, pode-se inferir que a microaeração, tanto no *headspace* como na manta de lodo, contribuíram para a remoção do sulfeto dissolvido do efluente. Isso confirma a aplicabilidade de reatores microaerados com a adição de nitrato para a oxidação de sulfetos dissolvidos, visto que a etapa IV foi a que apresentou a menor concentração de sulfeto dissolvido no líquido. Diante do exposto, pode-se afirmar que a aplicação dessa tecnologia de baixo custo apresenta resultados favoráveis para a remoção de sulfeto dissolvido.

5.1.5 Balanço de massa do enxofre

O balanço de massa de enxofre foi realizado para entender os principais fluxos de conversão de enxofre. Em geral, foram considerados três fluxos de enxofre: carga de enxofre em termos de sulfato (S-SO_4^{2-}), sulfeto (S-S^{2-}) e sulfeto de hidrogênio no biogás ($\text{S-H}_2\text{S}$). O balanço de massa de enxofre para as diferentes etapas do experimento, é apresentado na Figura 13. Nota-se que a maioria do enxofre permanece na fase líquida na forma de sulfato e sulfeto dissolvido. O H_2S formado, mesmo durante a fase anaeróbia, representa apenas uma fração muito pequena do enxofre total (menos de 5%) em relação ao afluente.

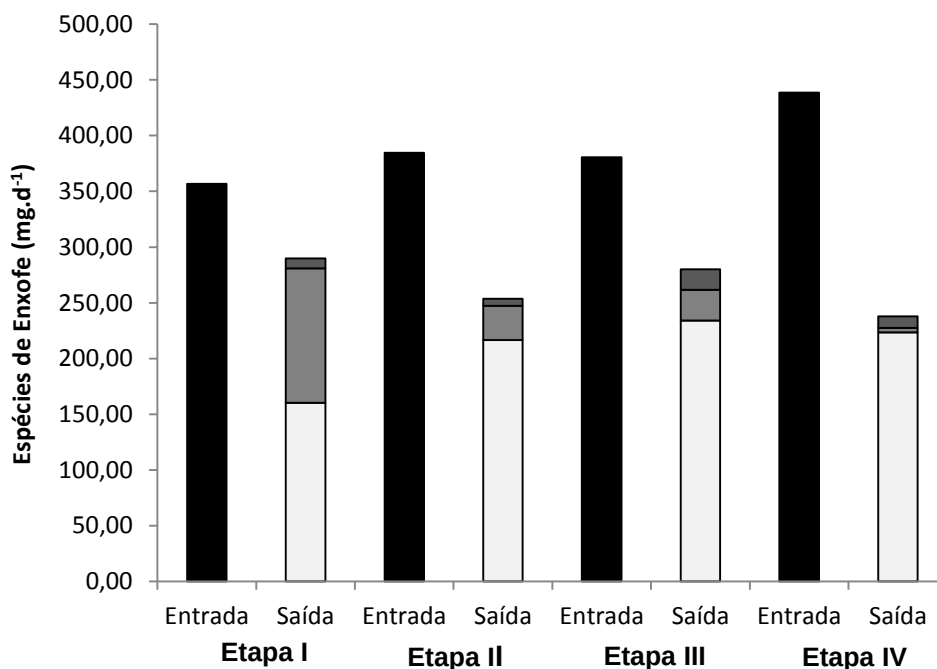


Figura 1314: Balanço de massas de Enxofre em mg.d^{-1} : S-SO_4^{2-} afluente (■); S-SO_4^{2-} efluente (□); S-S^{2-} (■) $\text{S-H}_2\text{S}$ (■), entrada e saída (Etapas I, II, III e IV) do sistema.
Fonte: da autora, (2018).

A lacuna observada em todas as etapas é atribuída ao enxofre incorporado à biomassa, precipitação do sulfeto com alguns metais presentes na solução de micronutrientes, bem como produtos não detectados, como o tiosulfato. Essas lacunas no balanço de massa também são relatadas em outros trabalhos (KRAYZELOVA *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2014B; VALDÉS *et al.*, 2016). Ressalta-se que, sob concentrações de oxigênio dissolvido abaixo de $0,1 \text{ mg;L}^{-1}$, o principal

produto final da oxidação biológica do sulfeto é o enxofre elementar, parcela que não foi analisada na pesquisa (JANSSEN *et al.*, 1999; JANSSEN *et al.*, 1995).

Quando o oxigênio está presente durante o processo microaeróbio, outros fatores interferem no balanço de massa, como a formação de enxofre elementar que pode ser retido na manta de lodo ou mesmo no *headspace*.

A deposição do enxofre elementar na parede e tubos do espaço livre do reator pode obstruir o sistema, resultando em uma sobrepressão e vazamento de biogás (DIAZ *et al.*, 2011; KOBAYASHI *et al.*, 2012; RAMOS *et al.*, 2014a; RODRIGUEZ *et al.*, 2012). Contudo, Janicek *et al.* (2017), enquanto monitoravam um reator em escala real com microaeração no ponto de recirculação do lodo, não observaram nenhum entupimento na linha do biogás. De acordo com a pesquisa realizada por Janicek *et al.* (2017), esse comportamento foi devido à dosagem de ar controlada na fase líquida, na qual a maior parte do oxigênio foi consumida no reator.

Durante a etapa anaeróbia, 44,88% do enxofre afluente estava na forma de sulfato e 33,88% como sulfeto dissolvido, como pode ser analisado na Tabela 17. Quando a microaeração foi implantada no *headspace*, a porcentagem de sulfeto dissolvido foi reduzida para 7,99%.

Esses resultados estão de acordo com os relatados por Krayzelova *et al.* (2014), que obtiveram uma remoção de sulfeto dissolvido de 74% na operação de um reator microaeróbio com volume de 2,7 L e com vazão de ar de 1 L.d⁻¹, em que a relação O₂/S foi maior que a utilizada neste trabalho. Lima *et al.* (2016), operando um reator UASB com volume de 4 L, com adição de oxigênio na manta de lodo com uma concentração variando de 0,2 a 0,8 mg O₂.L⁻¹, encontraram uma redução de 81% do sulfeto dissolvido.

O enxofre liberado na forma de H₂S no biogás é uma parcela relativamente pequena, caracterizando apenas 2,50% na etapa anaeróbia. Para as condições microaeróbias, as etapas II, III e IV, os percentuais foram de 1,57%, 4,83% e 2,39%, respectivamente.

Um ponto importante a ser observado é que, embora a microaeração tenha sido muito eficaz para remover o sulfeto dissolvido, o efeito sobre o H₂S não foi evidente. Portanto, estratégias para combinar a remoção simultânea do H₂S e do

sulfeto dissolvido são muito importantes, a fim de controlar o odor em reatores UASB produzindo um biogás mais limpo.

Na Tabela 17, estão apresentadas as espécies de enxofre convertido em cada etapa do experimento. A primeira coluna da tabela representa as médias percentuais de cada parcela de enxofre que foi convertida em relação à entrada, ou seja, só entram nos cálculos as parcelas que geram produtos de conversão (redução de sulfato, oxidação de sulfeto, H_2S no biogás). Por fim, na última coluna, mostra-se o complemento do balanço global para todo o enxofre convertido faltante aos 100%.

Tabela 17: Espécies do enxofre convertido para as etapas I, II, III e IV.

ETAPAS								
Espécies do Enxofre convertido	I (%)		II (%)		III (%)		IV (%)	
	R1	Compl.	R1	Compl.	R1	Compl.	R1	Compl.
S-SO_4^{2-} effluente	44,88	18,74	56,33	34,11	61,50	26,45	50,95	45,80
S-HS^-	33,88		7,99		7,22		0,86	
$\text{S-H}_2\text{S}^-$	2,50		1,57		4,83		2,39	

Fonte: da autora, (2018).

Observa-se, na Tabela 17, que, durante todas as etapas operacionais, a parcela de enxofre em forma de sulfato representa a maior dentre as outras e não mostrou maiores diferenças entre as etapas do experimento.

Em relação às parcelas complementares das espécies de enxofre convertido, esses percentuais podem ter sido influenciados pelas parcelas estimadas que não representaram por completo as quantidades presentes no reator. Ou, por outro ponto de vista, outros parâmetros poderiam ter sido incluídos nos cálculos, visto à eventual conversão por outras vias de degradação. O complemento pode estar relacionado com a formação de tiosulfato (não analisado) e de enxofre elementar (não analisado).

A etapa I foi a que apresentou o menor o complemento para os 100%, ou seja, foi a que melhor se aproximou do fechamento do balanço, em termos das espécies de enxofre convertido no sistema.

5.1.6 Espécies de nitrogênio

Na etapa IV, houve a adição de nitrato de sódio, como descrito na metodologia. Com isso, considera-se que é imprescindível monitorar no afluente e efluente os parâmetros nitrato, nitrito e amônia. Na Tabela 18, apresentam-se os resultados obtidos durante as etapas do experimento com os respectivos desvios padrão.

Tabela 18: Concentrações das espécies de nitrogênio no afluente e efluente do reator UASB.

ETAPAS					
Parâmetro	Unidade	I (Anaeróbia)	II (Microaeração no <i>headspace</i>)	III (Microaeração na manta de lodo)	IV (Microaeração na manta de lodo e adição de NO_3^-)
NO_3^- afluente	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0	35,5 (15,2)
NO_3^- efluente	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	22,5 (10,5)	0	1,2 (0,4)
NO_2^- afluente	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0	13,0 (8,3)
NO_2^- efluente	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0	0
NH_4^+ afluente	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	61,9 (3,0)	62,9 (8,3)	69,6 (10,4)	57,2 (9,1)
NH_4^+ efluente	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	58,4 (3,3)	59,0 (9,0)	62,4 (9,1)	55,6 (7,3)
Eficiência NH_4^+	%	6,0 (5,0)	6,0 (5,0)	10,0 (5,0)	3,0 (2,0)

Fonte: da autora, (2018).

Como pode ser observado na Tabela 18, a concentração de amônia no afluente e efluente não variou significativamente. Nota-se que a remoção de amônia foi baixa nas etapas do experimento estabelecendo valores de 6,0% (Etapa I), 6,0% (Etapa II), 10% (Etapa III) e 3,0% (Etapa IV).

Entretanto, não é comum ao processo de digestão anaeróbia a remoção da amônia, o que normalmente ocorre é o processo de amonificação, ou seja, a conversão de nitrogênio orgânico, presente no afluente, a nitrogênio amoniacal.

Segundo Chernicharo (1997), a digestão anaeróbia pode ser considerada como um consórcio de diversos grupos de microrganismos que trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica em produtos como metano, água, gás carbônico, gás sulfídrico, amônia e novas células bacterianas. Isso reflete a presença da amônia no efluente em todas as etapas operacionais.

O nitrogênio na forma de nitrato apresentou apenas traços no efluente do reator na Etapa IV, o que aponta que a desnitrificação ocorreu de forma completa, com o consumo total de nitrito e uma boa parte do nitrato de maneira estável até o final dessa etapa, apresentando eficiências médias na remoção desses compostos de 100% para o NO_2^- , e de 96%, para o NO_3^- . Cai *et al.* (2008) operaram um reator oxidante de sulfeto anóxico e obtiveram uma remoção de nitrato acima de 99%.

Na desnitrificação autotrófica as espécies bacterianas autotróficas consomem nitrato como um aceptor final de elétrons. Na desnitrificação heterotrófica, as bactérias desnitrificantes heterotróficas utilizam a matéria orgânica como doador de elétrons. De outro modo, as bactérias desnitrificantes autotróficas consomem compostos inorgânicos como sulfeto, enxofre e tiosulfato como doadores de elétrons.

Segundo Wang *et al.*, (2005), quando se tem a presença de nitratos e sulfeto, as bactérias oxidantes de sulfeto (BOS) podem converter o sulfeto a enxofre elementar, utilizando o nitrato como aceptor final de elétrons. Esse fato foi observado na etapa IV, com uma remoção satisfatória de sulfeto.

5.2 Efeito da microaeração sobre a qualidade do biogás

A composição do biogás, em todas as etapas experimentais, está apresentada na Tabela 19, juntamente com os valores médios de concentração (%) e o volume produzido (L;d⁻¹), dos gases: metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃) e nitrogênio (N₂).

Tabela 19: Valores médios das concentrações e vazões dos gases.

ETAPAS					
Parâmetro	Unidade	I (Anaeróbia)	II (Microaeração no headspace)	III (Microaeração no headspace)	IV (Microaeração na manta de lodo e adição de NO ₃ ⁻)
N ₂	%	3,8 (0,8)	6,6 (3,3)	9,7 (3,2)	18,6 (11,3)
	L; d ⁻¹	0,14 (0,03)	0,19 (0,09)	0,52 (0,48)	0,45 (0,42)
CH ₄	%	84,8 (0,6)	83,5 (3,1)	77,8 (9,9)	74,5 (11,9)
	L; d ⁻¹	3,12 (0,60)	2,40 (0,46)	2,44 (1,53)	1,96 (1,41)
CO ₂	%	10,7 (1,1)	9,2 (0,6)	4,2 (0,7)	6,3 (7,0)
	L; d ⁻¹	0,40 (0,10)	0,27 (0,06)	0,13 (0,09)	0,17 (0,24)
NH ₃	%	0,4 (0,3)	0,4 (0,2)	0,8 (0,4)	0,3 (0,3)
	L; d ⁻¹	0,01 (0,01)	0,01 (0,006)	0,03 (0,02)	0,01 (0,01)
H ₂ S	%	0,2 (0,0)	0,2 (0,1)	0,3 (0,1)	0,2 (0,1)
	L; d ⁻¹	0,006 (0,002)	0,005 (0,002)	0,01 (0,01)	0,01 (0,01)

Fonte: da autora, (2018).

De acordo com a Tabela 19, a concentração média de nitrogênio encontrada no biogás, na etapa anaeróbia, foi estatisticamente inferior às outras etapas do experimento ($p < 0,001$). O aumento da concentração desse composto, em condições microaeróbias, está relacionado ao fato que a injeção foi de ar, que contém cerca de 79% de nitrogênio.

A injeção de ar ainda acarreta uma diluição do metano, isto é, no componente que deveria ser o mais puro possível no biogás. Contudo, os níveis de metano ainda ficaram acima de 40%, valor limite para o biogás entrar em combustão. Uma alternativa para minimizar esse impacto, nos sistemas microaeróbios, é a possibilidade de utilizar oxigênio puro a partir de cilindros comerciais.

Com relação ao percentual médio de metano para as etapas da pesquisa, pode-se observar os resultados expostos na Figura 14.

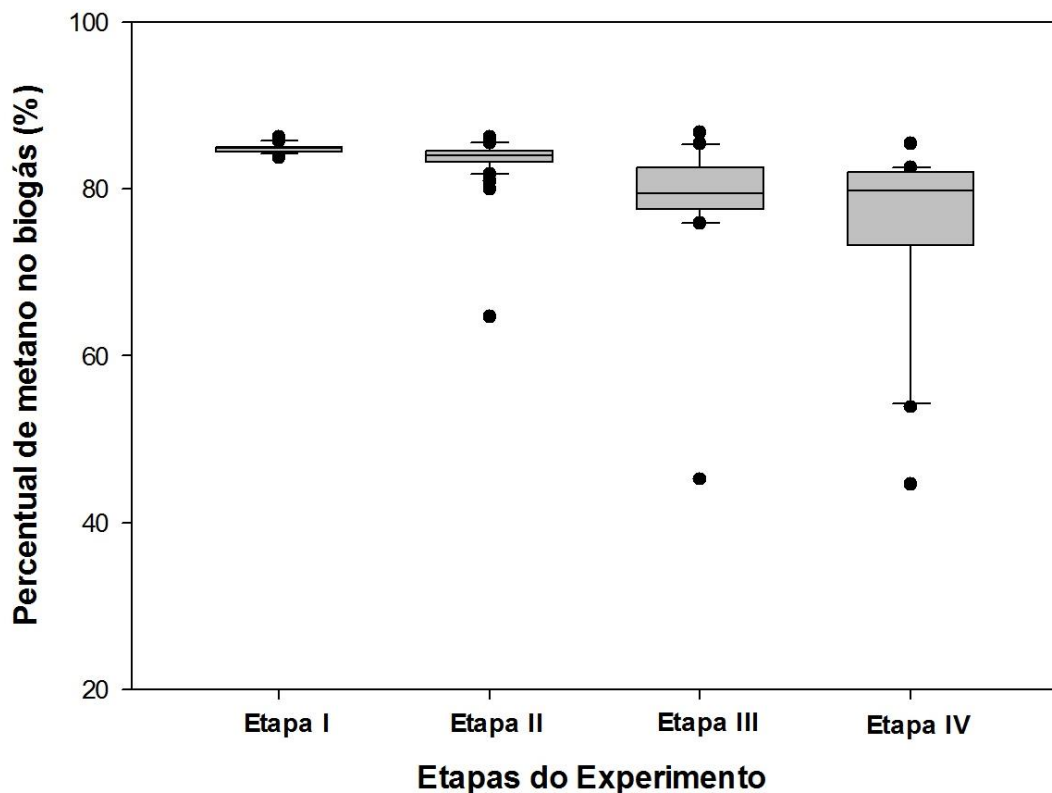


Figura 14: Variação do percentual de metano no biogás.

Fonte: da autora, (2018).

O percentual de metano foi maior durante a etapa anaeróbia em comparação com a etapa II, quando a microaeração começou a ser aplicada no *headspace*. De acordo com o teste estatístico de comparação de medianas, há diferença significativa entre estas etapas ($p < 0,001$).

Já durante as etapas III e IV, com a microaeração realizada na manta de lodo, observou-se uma queda mais acentuada no percentual de metano no biogás. Entretanto, não houve diferenças estatísticas significantes entre as etapas I e III, e I e IV ($p = 0,666$) e ($p = 0,117$). Ressalta-se que a redução do percentual de metano em sistemas anaeróbios microaerados são esperados, visto que o ar atmosférico adicionado no reator acaba diluindo o biogás e, conseqüentemente, reduz a parcela do metano. Entretanto, destaca-se que dentre os pontos de aplicação investigados, aparentemente, a microaeração aplicada no *headspace* impacta menos o percentual do metano no biogás.

Um aspecto que corrobora com a hipótese da microaeração diminuir a concentração de metano no biogás é que, quando ela foi inserida no experimento, muito provavelmente, parte da matéria orgânica foi oxidada por microrganismos facultativos presentes no lodo anaeróbio, que preferem oxigênio como aceptor de elétrons, diminuindo, assim, a fração orgânica disponível aos microrganismos anaeróbios para produzirem metano.

A literatura também relata um possível uso do metano como doador de elétrons quando o oxigênio está presente, porém, é muito pouco provável que isso ocorra nas condições testadas, e devido a fonte de lodo utilizada.

De acordo com Ramos *et al.* (2013), os aumentos eventuais na atividade aeróbia dentro do reator também podem explicar diminuições ocasionais na concentração de metano no biogás.

A adição de nitrato de sódio na etapa IV, certamente, pode ter contribuído com o aumento da concentração de nitrogênio nessa fase do experimento. Já que, no processo de desnitrificação autotrófica, tem-se o nitrato sendo reduzido a nitrogênio gasoso por meio das bactérias anóxicas (RUIZ *et al.*, 2006).

No que se refere aos valores de CO_2 no biogás, foram obtidos percentuais relativamente baixos durante as etapas I, II, III e IV. As concentrações menores de CO_2 indicam que boa parte dele permanece no efluente como íons bicarbonato. Segundo Vann Haandel e Lettinga (1994), a pressão parcial do CO_2 é relativamente baixa para a faixa de pH ideal da digestão anaeróbia e para a faixa de concentração de alcalinidade esperada no esgoto bruto. Por esse motivo, grande parte do que é produzido de CO_2 permanece em solução.

Alguns estudos relatam que, onde houve a redução da concentração de CH_4 , foi observado que uma parte dessa redução foi devido ao desvio do O_2 usado pelos microrganismos facultativos para oxidarem a matéria orgânica e, como resultado disso, houve o aumento de CO_2 (BOTHEJU *et al.*, 2011; JENICEK *et al.*, 2010). Avaliando a Tabela 19, nota-se que a concentração de CO_2 , nas etapas I, II, III e IV, foram de $10,7 \% \pm 1,1\%$; $9,2 \% \pm 0,6 \%$; $4,2 \% \pm 0,7 \%$; $6,3 \% \pm 0,7 \%$, respectivamente. Percebe-se, portanto, que houve uma redução na concentração de CO_2 quando iniciou-se a microaeração, porém esses resultados podem estar simplesmente associados à diluição pela introdução de ar no sistema.

A produção de NH_3 ao longo do experimento pode ser observada na Tabela 19. Durante as etapas I e II, não houve diferença estatisticamente significativa. A maior concentração de amônia foi verificada na etapa III.

De acordo com Liebetrau *et al.* (2010), há fortes evidências de que a amônia inibe a metanogênese, mas os efeitos ainda não são bem entendidos. Estes ainda sugerem que, quando permitido uma longa fase de adaptação, os microrganismos serão capazes de se adaptar às altas concentrações de amônia.

Os estudos relacionados à remoção de amônia por meio da microaeração ainda são muito recentes. Devido a isso, investigações devem ser realizadas com o intuito de elucidar se a remoção da NH_3 é feita por processo assimilatório ou dissimilatório.

Na etapa IV, o valor médio de concentração de NH_3 diminuiu comparado à etapa III, levando a crer que tal fato ocorreu devido à oxidação desse gás a nitrito ou nitrato. Tais compostos foram detectados pelos métodos analíticos na etapa IV, como pode ser observado na Tabela 18 no item 5.1.6. A circunstância discutida anteriormente é confirmada na pesquisa de Zheng *et al.* (2013), quando a redução da concentração de $\text{NH}_3\text{-N}$, em condições microaeróbias, é acompanhada do aumento dos seus produtos de oxidação $\text{NO}_2^-\text{-N}$ e $\text{NO}_3^-\text{-N}$.

O biogás contém diversos poluentes, sendo o H_2S o principal. Esse composto é caracterizado por ser um gás tóxico, altamente solúvel e que causa corrosão nos equipamentos. Além disso, gera maus odores criando problemas em torno das ETEs onde é produzido. Dessa maneira, é importante monitorar a concentração de sulfeto presente no biogás dos reatores.

A Figura 15 reporta a composição do biogás em termos percentuais do sulfeto de hidrogênio no reator ao longo do desenvolvimento das quatro etapas operacionais.

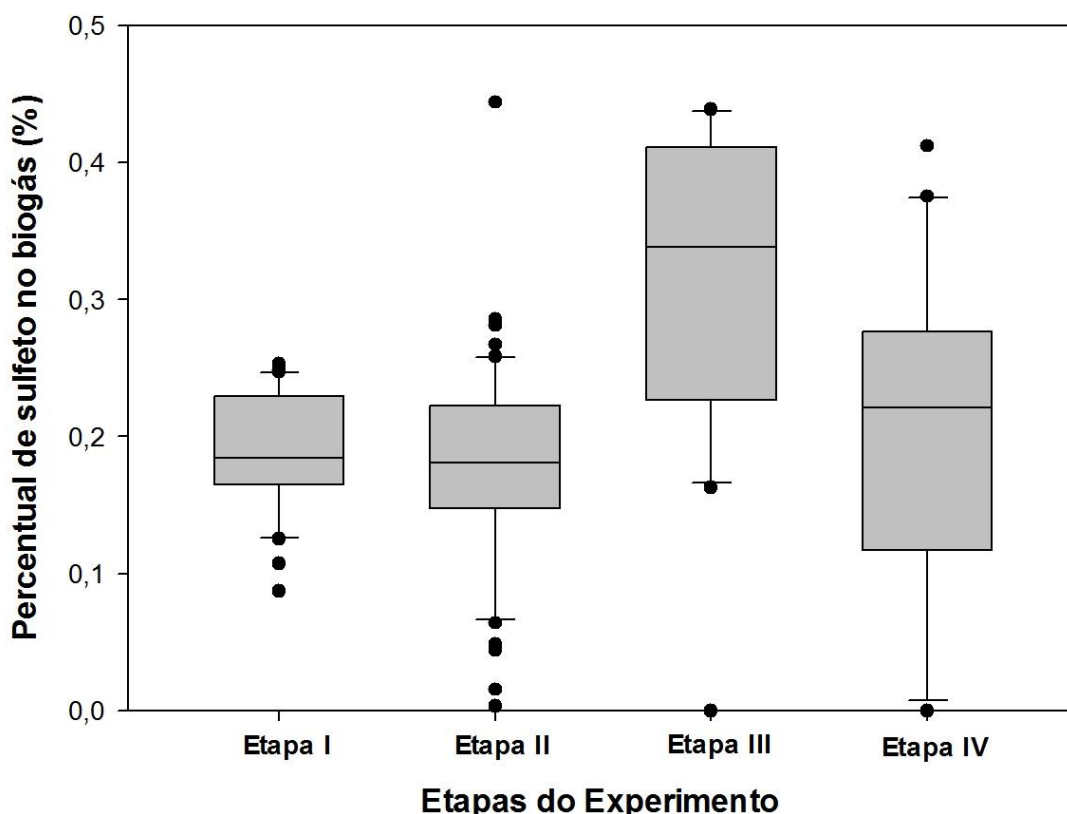


Figura 15: Variação do percentual de sulfeto no biogás.
Fonte: da autora, (2018).

Quanto ao percentual de sulfeto no biogás, verifica-se que não foi possível observar remoção desse composto, visto que os valores médios obtidos, nas etapas I e II, foram iguais a 0,2 %. Para a etapa III, o percentual foi elevado para 0,3% e, na etapa IV, diminuiu para 0,2%. Através dos estudos estatísticos, comprovou-se que não houve alteração significativa no percentual de sulfeto entre as etapas I, II ($p = 0,641$). Contudo, a aumento ocorrido na etapa III foi significativo ($p < 0,001$), comparado à etapa II.

Para uma melhor visualização das concentrações do sulfeto de hidrogênio no biogás (Figura 16), com o objetivo de avaliar se houve ou não remoção em cada etapa do experimento, optou-se por apresentar os dados em ppm_v. Destaca-se que, para esse tipo de apresentação gráfica, pode-se afirmar que, quanto maior o comprimento da caixa (box), maior será a dispersão, sendo, assim, maior a variabilidade dos dados.

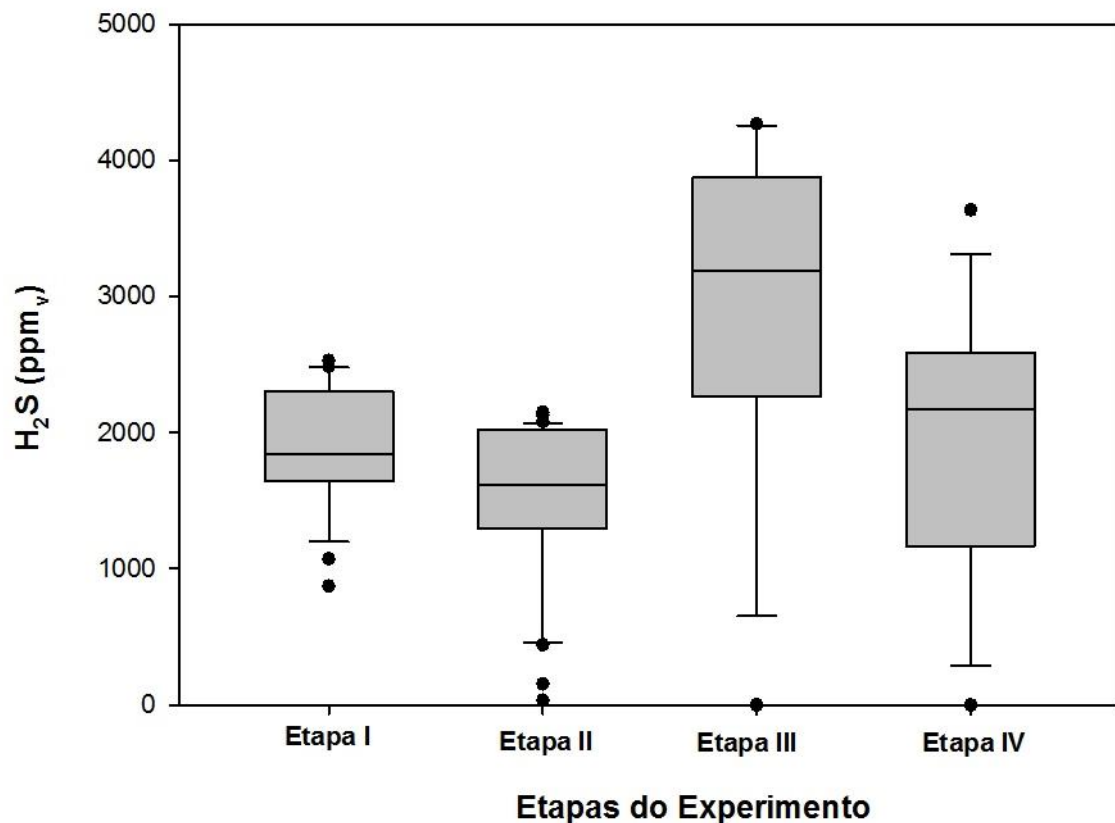


Figura 16: Variação da concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás durante as etapas do experimento.

Fonte: da autora, (2018).

As concentrações médias de biogás, nas etapas I e II, foram de 1.873,01 ppm_v e 1.491,82 ppm_v, respectivamente. Em termos de remoção, a etapa II (introdução da microaeração no *headspace*) conseguiu remover 20,3% de sulfeto no biogás quando comparada a etapa I (anaeróbia). De acordo com Diaz *et al.* (2011b), quando a microaeração ocorre no *headspace* do reator, o O₂ reage de forma mais fácil e direta com o H₂S. Devido a isso, menores dosagens de ar atmosférico são suficientes para obter bons resultados de remoção desse composto. A hipótese para a baixa taxa de remoção do H₂S no reator foi devido a remoção do sulfeto dissolvido no líquido, que atingiu uma eficiência de 72,9%. Esses dados podem ser visualizados na Tabela 16, no item 5.1.3, o que pode ter contribuído para a baixa remoção do sulfeto de hidrogênio no biogás.

Krayzelova *et al.* (2014) observaram uma remoção de 73% de H₂S no biogás, utilizando o método da microaeração. Após 10 dias operando o reator com a injeção

de ar, a concentração se aproximou de zero durante quase um mês. Entretanto, relatam que, após os 30 dias, a concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás aumentou ocasionalmente. Esses picos de concentração de H_2S podem ser atribuídos à produção desigual de biogás que causou a saturação temporária do efluente pelo sulfeto. Esse problema é específico aos reatores de pequena escala.

Observa-se que, na etapa III, em que a microaeração foi introduzida na manta de lodo, o valor médio de H_2S passou a ser 2.964,04 ppm_v. Esse aumento pode ser justificado pelo fato de que, quando a microaeração é aplicada na fase líquida, acontece a oxidação da matéria orgânica, diminuindo a concentração de oxigênio total da alimentação, antes que o gás possa atingir o *headspace*, comprovando a necessidade de dosagens maiores para esse ponto de oxigenação (KRAYZELOVA et al., 2014). Tal fato pode ser utilizado como hipótese por não conseguir a remoção do H_2S no biogás nessa etapa.

Entretanto, a aplicação da microaeração na fase líquida, na etapa III, foi responsável por remover cerca de 30 a 40% de sulfetos dissolvidos. Essa situação, por si só, não explicaria eficiências tão altas na remoção de H_2S no biogás. Assim, independente do local que for aplicada a microaeração, a oxidação do sulfeto de hidrogênio acontece de forma mais eficiente no *headspace* do reator (DIAZ et al., 2011b). Essa remoção de sulfeto dissolvido, na etapa III, quando comparada com a etapa I, foi de 76,6%. Tal resultado justifica o motivo de não ter removido o H_2S . Ressalta-se que a remoção do sulfeto dissolvido no líquido é vantajosa, pois diminui a toxicidade do composto às arqueias produtoras de metano, como já mencionado.

Diaz et al. (2010) testaram o desempenho da injeção de ar, do O_2 puro e do nitrato como oxidantes para remoção de H_2S presente no biogás. A microaeração foi testada no *headspace* do reator, e o nitrato foi adicionado à recirculação do lodo. O trabalho mostrou que em todos os casos, obteve-se uma eficiência de remoção de sulfeto do biogás acima dos 97%. De acordo com a etapa IV, a média de H_2S no biogás foi de 1.921,11 ppm_v. Conforme esse resultado, não foi observado remoção do H_2S no biogás, quando comparado à etapa I. Contudo, a etapa III foi a que apresentou a maior remoção de sulfeto dissolvido no líquido, atingindo uma média de 96,2%, ratificando a razão de não ter conseguido remover sulfeto no biogás.

De acordo com Van Haandel e Lettinga (1994), a concentração de H_2S no biogás de reatores UASB podem variar entre 1.000 a 4.000 ppm. Segundo Lobato

(2011), a concentração de H_2S no biogás de reatores UASB em escala real podem variar de 1.000 a 2.000 ppm.

Conforme Kobayashi *et al.* (2012), durante a etapa anaeróbia, a concentração de H_2S foi de 2.000 a 4.000 ppm_v. Posteriormente, quando se deu início à fase microaeróbia, a concentração de H_2S variou entre 1.120 ± 670 ppm_v, correspondendo a uma redução de 68,2% de H_2S . Os autores acreditam que o H_2S foi reduzido pela adição de ar, porém não aconteceu em um nível satisfatório e parecia instável. Pensa-se que uma das razões para a remoção instável de H_2S foi que a taxa de adição de ar era fixa enquanto a taxa de produção de biogás era variável. Isto é, o período que houve a maior percentual de H_2S foi quando a taxa de produção de biogás aumentou de 481 para 600 m³;d⁻¹. Os autores concluíram que a remoção é fundamentada na formação de biofilmes, em que os fluxos de massa de H_2S e oxigênio dependem do gradiente de concentração em toda a interface gás-líquido. Desse modo, quando apenas o fluxo de H_2S da fase gasosa aumenta, enquanto o fluxo de oxigênio não muda, a transferência de oxigênio pode se tornar um fator limitante para a oxidação do sulfeto no biofilme (KOBAYASHI *et al.*, 2012).

5.2.1 Avaliação do potencial do biogás e sua conversão em energia elétrica

De acordo com a Tabela 19, no item 5.2, após avaliar os percentuais encontrados de CH_4 e CO_2 , o biogás foi classificado com um poder calorífico inferior de 6.253,01 kcal;kg⁻¹ e uma densidade de 1,0268 kg;Nm⁻³. Posteriormente, foram aplicadas as equações do item 4.8, com intuito de estabelecer a disponibilização final de energia elétrica para cada etapa do experimento. Os resultados podem ser observados na Tabela 20.

Tabela 20: Potencial de produção de biogás em todas as etapas do experimento.

ETAPAS					
Parâmetro	Unidade	I (Anaeróbia)	II (Microaeração no <i>headspace</i>)	III (Microaeração na manta de lodo)	IV (Microaeração na manta de lodo e adição de NO_3)
Produção de Biogás	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	0,08 (0,7)	0,06 (0,5)	0,09 (0,7)	0,08 (0,5)
PCI_d^*	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$	7,47	7,47	7,47	7,47
P*	kW	0,14	0,11	0,16	0,14
E*	$\text{kWh} \cdot \text{mês}^{-1}$	102,20	80,30	116,80	102,20

* PCI_d – Potencial calorífico inferior disponível; *P – Potência elétrica disponibilizada; *E – Energia elétrica total disponibilizada pelo biogás. **Fonte:** da autora, (2018).

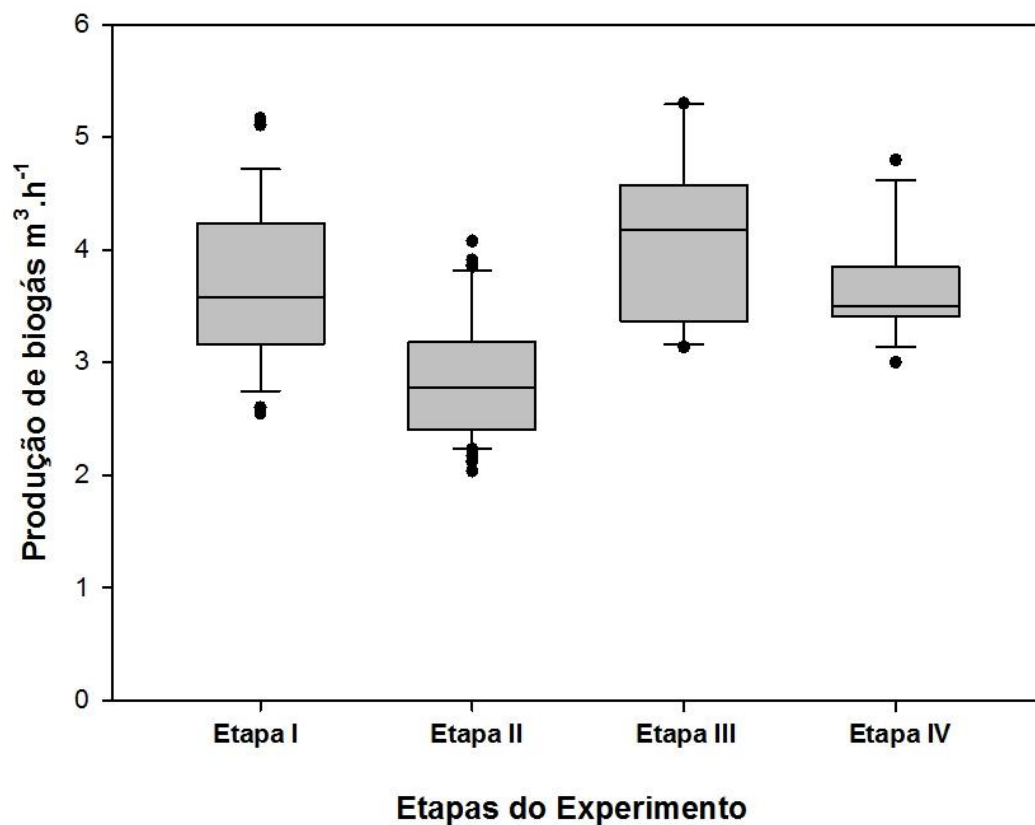


Figura 17: Produção média de biogás em $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ nas quatro etapas do experimento.
Fonte: da autora, (2018).

A Figura 17 apresenta a produção média de biogás em m^3h^{-1} para cada etapa do experimento. Os valores médios serviram como base para calcular a potência elétrica disponibilizada. Notou-se diferença estatística entre as etapas I e II, e II e III ($p < 0,001$). Entretanto, as etapas III e IV não apresentaram diferença estatística significativa ($p = 0,154$).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 19 no item 5.2, o biogás gerado pelo reator apresentou elevado percentual de metano em todas as etapas do experimento, mantendo uma média maior que 74,5%. Considerando que o reator em estudo é em escala laboratorial e que a produção de biogás em um reator escala real produz uma vazão maior, a captação e armazenamento do biogás, para posterior produção energética nas estações que tratam efluente através dos reatores UASB, poderão proporcionar, para as Companhias de Saneamento, substanciais ganhos relativos à economia de energia.

De acordo com Moreira e Platzer (2015), a forma mais usual de aproveitamento do biogás, nas estações de tratamento no Brasil, é para secagem do lodo, devido ao uso térmico com baixa exigência de purificação. Outra forma de aproveitamento é através da geração de energia elétrica com a operação de motor a gás (CHP), porém exige requisitos mais elevados de purificação.

Quando utilizado para a geração de energia elétrica, o biogás geralmente necessita de um tratamento para remover o sulfeto de hidrogênio. Essa técnica é conhecida como dessulfurização. Neste trabalho, a tecnologia estudada para a remoção desse composto foi a microaeração, um método *in-situ*, que surge como uma alternativa viável e atrativa economicamente.

A finalidade da pesquisa era a remoção do sulfeto de hidrogênio, porém foram analisados outros componentes que são relevantes na avaliação da qualidade do biogás. A exemplo disso, a remoção do CO_2 , que é fundamental para a utilização na injeção do gás em linhas de abastecimento e para o uso em veículos.

O reaproveitamento energético do biogás pode variar dependendo do fabricante das tecnologias de conversão. Assim, a microaeração e a adição de nitrato, que são métodos com baixos custos, para remoção do sulfeto de hidrogênio, são técnicas que melhorariam a qualidade do biogás se os sistemas de conversão considerassem, nos projetos dos motores, uma menor concentração do metano no

biogás, com o objetivo de reduzir as variações em termos de eficiência energética (DÍAZ et al., 2010).

6 CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados pode-se concluir que a aplicação da microaeração no reator, nas etapas II, III e IV do experimento, não afetaram a remoção do material carbonáceo, obtendo eficiências maiores que 85%.

A microaeração, no *headspace* e na manta de lodo não, ocasionou perda de eficiência na remoção de sulfato, dado que as eficiências de remoção foram praticamente iguais durante as etapas anaeróbia e microaeróbia.

A injeção de ar, nas etapas II e III, do experimento, mostrou-se uma técnica eficiente para a remoção do sulfeto dissolvido no líquido, alcançando remoção maior que 70%, nos diferentes pontos de aplicação testados. A etapa IV, em que houve a adição de nitrato de sódio juntamente com a microaeração, representou uma estratégia viável e eficiente para remoção de sulfeto dissolvido no líquido, com eficiência superior a 96%, proporcionando uma diminuição desse composto no efluente.

A diminuição do percentual de metano observada, nas etapas microaeróbias, estão relacionadas, principalmente, à diluição provocada pelo N_2 do ar atmosférico utilizado na microaeração.

A microaeração, quando aplicada no *headspace* (etapa II), possibilitou uma redução da quantidade de sulfeto de hidrogênio presente no biogás. Os resultados obtidos sinalizam que a microaeração no *headspace* é a melhor alternativa para remoção do H_2S no biogás.

O biogás gerado pelo reator apresentou elevado teor de metano em todas as etapas, com médias maiores que 74,5%. Após análise dos potenciais de geração de energia elétrica, a partir do biogás produzido no reator UASB, a etapa III mostrou-se mais eficiente em termos de energia elétrica disponibilizada pelo biogás com valor de 116,80 kWh mensal.

7 RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados levantados no trabalho e com base nas dificuldades e limitações identificadas, recomendam-se as seguintes investigações:

- Avaliar outras concentrações de NO_3^- com intuito de aperfeiçoar a técnica combinada com a microaeração para minimizar ainda mais as concentrações de sulfeto no líquido e no biogás sem as desvantagens inerentes à diluição do metano provocada pelo nitrogênio do ar atmosférico;
- Avaliar a remoção microaeróbia dos compostos odoríficos estudados para diferentes difusores de ar utilizados no melhor ponto de aplicação da microaeração, de forma a melhorar a taxa de transferência do oxigênio no meio para promover a oxidação do sulfeto dissolvido a enxofre elementar ou a sulfato.
- Realizar o monitoramento das concentrações de enxofre elementar e tiosulfato no reator UASB.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, K. L.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of Dilute Wastewater in a UASB Reactor at a Moderate Temperature: Performance Aspects. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 83, p.179-184. 1997.
- ALBERTO, M. C. R.; ARAH, J. R. M.; NEUE, H. U.; WASSMANN, R.; LANTIN, R. S.; ADUNA, J. B.; BRONSON, K. F. A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution. **Chemosphere: Global Change Science**, v.2, p.57-63, 2000.
- ALCÁNTARA, S., VELASCO A., MUÑOZ, A., CID J, REVAH S, RAZO-FLORES, E. Hydrogen sulfide oxidation by a microbial consortium in a recirculation reactor system: sulfur formation under oxygen limitation and removal of phenols. **Environ. Sci. Technol.** 38, 918–923. 2004.
- AMJID S.S., BILAL M.Q., NAZIR M.S., HUSSAIN A. Biogas renewable energy source for Pakistan. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 15, pp. 2833–2837. 2011.
- AMON, T., KRYVORUCHKO, V., BODIROZA, V., AMON, B. Methane production from cereals, meadow grass and sunflowers. Influence of harvest time and pretreatment. In: 7th Session: Construction, Technology and Environment in Livestock Farming, Publisher: **Board of Trustees for Technology and Construction in Agriculture**. e.V. (Ed.), Pp. 343-348. 2005.
- APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health Association**, n. 21, 2012.
- AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 10:152-161, 2005.
- BANDARA W, SATOH H, SASAKAWA M, NAKAHARA Y, TAKAHASHI M. OKABE S. Removal of residual dissolved methane gas in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength wastewater at low temperature with degassing membrane. **Water Res.** 45:3533–3540. 2011.
- BARBOSA, R. A. **Remoção de sulfetos e obtenção de enxofre elementar em reatores uasb com adição de oxidantes**. Dissertação p. 102, 2017.
- BOND T., TEMPLETON M.R. History and future of domestic biogas plants in the developing world. **Energy Sustain. Dev.**, 4, pp. 347–354. 2011.
- BOTHEJU, D.; BAKKE, R. Oxygen effects in anaerobic digestion - a review. **The Open Waste Manage**, v. 4, p. 1-19, 2011.

BRASIL. Ministério das Cidades. **PROBIOGÁS**. Disponível em: <http://www.cidades.gov.br/saneamento-cidades/probiogas>. Acesso em set. 2017.

BUISMAN, C. J. N., LETTINGA, G., PAASSCHENS, C. W. M. HABETS, L. H. A.,. Biotechnological sulphide removal from effluents. *Wal. Sci. Tech.* Vol. 24. No. 3/4. p. 347-356. 1991.

CADENA, F.; PETERS, R.W.,. Evaluation of chemical oxidizer for hydrogen sulfide control. **J Water Pollut Control Fed**, v. 60, p. 1259–1263. 1988.

CAI, J.; ZHENG, P.; MAHMOOD, Q. Effect of sulfide to nitrate ratios on the simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal. *n 13*, v. 99, p.5520-5527. 2008.

CARNEIRO, P. M. et al. Multivariate optimization of headspace-GC for the determination of monoaromatic compounds (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes) in waters and wastewaters. **J Sep Sci**, v. 37, n. 3, p. 265-71, Feb 2014.

CARVALHO, G. R., Toxicity of species of sulphur in anaerobic reactor treating domestic wastewater. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**. v. 6, p. 29-41, 2013.

CARRERA, J.; JUBANY, I.; CARVALLO, L.; CHAMY, R.; LAFUENTE, J.,. Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilised biomass systems. **Process Biochem**. v. 39, p. 1159–1165. 2004.

CASTRO, I. M. P. **Avaliação da microaeração em reator UASB piloto para remoção do sulfeto de hidrogênio produzido no tratamento de esgoto doméstico**. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado) - em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

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

CHEN C, REN NQ, WANG AJ, YU ZG, LEE DJ. Simultaneous biological removal of sulfur, nitrogen and carbon using EGSB reactor. **Appl Microbiol Biotechnol**;78:1057–63. 2008a.

CHEN C, WANG AJ, REN NQ, LEE DJ, LAI JY. High-rate denitrifying sulfide removal process in expanded granular sludge bed reactor. **Bioresour Technol**;100:2316–9. 2009a.

CHEN C, REN NQ, WANG AJ, LIU LH, LEE DJ. Functional consortium for denitrifying sulfide removal process. **Appl Microbiol Biotechnol**;86:353–8. 2010^a.

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

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R.M. Improving the design and operation of UASB reactors for treating domestic wastewater: Management of gaseous emissions. **IX Taller y Simposio Digestión Anaerobia**, Ilha de Páscoa, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2ª ed. Belo Horizonte: Ed. da UFMG, 380p, 2007.

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

CONSTANT M, NAVEAU H, FERRERO GL & NYNS EJ. Biogas End-Use in the European Community. **Elsevier Science Publisher**, England. 1989.

COSTA, D. F. **Geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento de esgoto**. Dissertação (Mestrado em Energia) – Programa Inter-unidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 194p. 2006.

COULTER, J.B., SONEDA, S., AND ETTINGER, M.B. Anaerobic Contact Process for Sewage Disposal. **Sew. Ind. Wastes** 29, 468. 1957.

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

DÍAZ, I. **H₂S free biogas. From anaerobic to microaerobic**. 140 (Tese de doutorado). Departamento de Engenharia Química e Tecnologia do Meio Ambiente, Universidade de Valladolid, Valladolid. 2011.

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

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

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

DELZEIT R., BRITZ W., HOLM-MÜLLER K. Modelling regional input markets with numerous processing plants: the case of maize for biogas production in Germany **Environmental Modelling and Software**, 32, pp. 74-84. 2012.

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

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

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

FURUMAI H, TAGUI H, FUJITA K. Effects of pH and alkalinity on sulfur-denitrification in a biological granular filter. **Water Sci Technol**;34:355–62. 1996.

GOLDEMBERG, JOSÉ; LUCON, OSWALDO. Energias renováveis: um futuro sustentável. **Revista USP**, São Paulo, v. 72, p.6-15, fev. 2007.

GOLDEMBERG, José; COELHO, Suani Teixeira. “Renewable Energy – Traditional Biomass vs Modern Biomass”, in **Energy Policy**, 32/6, 2003, pp. 711-4.

GOUVEIA J, PLAZA F, GARRALON G, FDZ-POLANCO F, PEÑA M. Long-term operation of a pilot scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for the treatment of municipal wastewater under psychrophilic conditions. **Bioresour Technol** 185:225–233. 2015.

HARTLEY, K.; LANT, P. Eliminating Non-Renewable CO₂ Emissions From Sewage Treatment: An Anaerobic Migrating Bed Reactor Pilot Plant Study. **Biotechnology and Bioengineering**, v.95, n.3, p.384-398, 2006.

HERRERO.J.M, M. CERON, R. GARCIA, L. PRACEJUS, R. ALVAREZ, X. CIPRIA O. The influence of users behaviour on biogas production from low cost household digesters: technical and socio-cultural field analysis **Energy Sustain. Dev.**, 27, pp. 73-83. 2015.

HIJAZI O., MUNRO S., ZERHUSEN B., EFFENBERGER M. Review of life cycle assessment for biogas production in Europe. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 54 , pp. 1291–1300. 2016.

HULSHOFF POL, L. W.; LENS, P.N.L.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sulphaterich wastewaters. **Biodegradation**, v.9, p.213-224, 1998.

JANSSEN, A. J. H.; LETTINGA, G.; KEISER, A. Removal of hydrogen sulfide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulfur. Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles. **Elsevier**. v.151, p.389-397, 1999.

JENÍČEK, P.; HOREJŠ, J.; POKORNÁ-KRAYZELOVÁ, L.; BINDZAR, J.; BARTÁČEK, J. Simple biogas desulfurization by microaeration – Full scale experience. **Anaerobe**, v. 46, p. 41–45, 2017.

JENICEK, P. et al. Advantages of anaerobic digestion of sludge in microaerobic conditions. **Water Sci Technol**, v. 62, n. 2, p. 427-34. ISSN 0273-1223 (Print) 0273-1223. 2010.

JENÍCEK, P., KECLIK, F., MACA, J., BINDZAR, J., Use of microaerobic conditions for the improvement of anaerobic digestion of solid wastes. **Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research**. 58, 1491-1496. 2008.

JIANG, G.; KEATING, A.; CORRIE, S.; O'HALLORAN, K.; NGUYEN, L; YUAN, Z. Dosing free nitrous acid for sulfide control in sewers: Results of field trials in Australia. **Water Research**. v.47, p.4331-4339, 2013.

JOSEPH. A. P., KELLER .J, BUSTAMANTE. H, BOND P.L.. Surface neutralization and H₂S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H₂S concentration. **Water Research**. v. 46. p. 4235-4245. 2012.

KADAM R., PANWAR N.L. Recent advancement in biogas enrichment and its applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 73 (2017), pp. 892-903. 2017.

KALYUZHNYI S., SANTOS L. E. DE LOS AND MARTINEZ J. R. Anaerobic treatment of raw and preclarified potato-maize wastewaters in a UASB reactor. **Biores. Technol.**, 66, 195-199. 1998.

KATO, M.T.; ANDRADE NETO, C.O.; CHERNICHARO, C.A.L et al. **Configurações de reatores anaeróbios**. In: CAMPOS, J.R. Tratamento de esgotos sanitário por 79 processos anaeróbios e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, p.53-99. 1999.

KELLER, J.; HARTLEY, K. Greenhouse gas production in wastewater treatment: process selection is the major factor. **Water Science and Technology**, 2003, v. 47, n.12, p. 43-48. 2003.

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

KIM E, BAE J. Alkalinity requirement and the possibility of simultaneous heterotrophic denitrification during sulfur-utilizing autotrophic denitrification. **Water Sci. Technol**;42:233–8. 2000.

KOBAYASHI, T.; LI, Y.; KUBOTA, K.; HARADA, H.; MAEDA, T.; YU, H. Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a full-scale anaerobic digester employing biological desulfurization. **Appl Microbiol Biotechnol** v.93, p.847–857, 2012.

KRAYZELOVA, L. et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. . **Bioresour Technol**, v. 172, p. 297-302, 2014.

LETTINGA, G., et al.. Anaerobic treatment of raw domestic sewage at ambient temperatures using a granular bed UASB reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (7), 1701e1723, 1983.

LETTINGA, G.; REBAC, S.; ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v.19, n.9, p.363-370, 2001.

LETTINGA, G. With anaerobic treatment approach towards a more sustainable and robust environmental protection. In: **10th International Conference on Anaerobic Digestion**. Montreal, Canada, 29th August-3rd September, Vol 1 pp. 2-12, 2004.

LIMA, J. de F.; SOUSA, J. T. de; LIMA, D. de A.; HENRIQUE, I. N.; SANTOS, E. V. M. dos. Controle E Remoção De Sulfetos Em Reatores Anaeróbios Tratando Esgoto Sanitário. **Revista DAE**, v. 64, n. 202, p. 65–75, 2016.

LIU Z., MI B., JIANG Z., FEI B., CAI Z., LUI X. Improved bulk density of Bamboo pellets as biomass for energy production. **Renew. Energy**, 86 , pp. 1–7. 2016.

LUPATINI, G., et al.,. Monitoramento de odores de estação de tratamento de esgoto anaeróbio em Quatro Barras/PR. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais... Belo Horizonte. 2007.

LUPP G., STEINHÄÜßER R., STARICK A., GIES M., BASTIAN O., ALBRECHT J. Forcing Germany's renewable energy targets by increased energy crop production: a challenge for regulation to secure sustainable land use practices *Land Use Policy*, 36, pp. 296-306. 2014.

MADIGAN. M. T., et al.,. Microbiologia de Brock. 12ª Ed. Porto Alegre: Armed. p. 1160. 2010.

MCCARTY, P. L., BAE, J. & KIM, J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer — can this be achieved. **Environ. Sci. Technol.** 45, 7100–7106. 2011.

MIRZA U.K , N. AHMAD, K. HARIJAN, T. MAJEED. Identifying and addressing barriers to renewable energy development in Pakistan *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13 (4) (2009), pp. 927–931. 2009.

MORA, M.; LÓPEZ, L. R.; LAFUENTE, J. Respiriometric characterization of aerobic sulfide, thiosulfate and elemental sulfur oxidation by S-oxidizing biomass. **Water research**. v.. 89, p. 282-292. 2016.

MORALES, M., SILVA J, GENTINA J.C., AROCA G. Biofiltration of hydrogen sulfide by *Sulfolobus metallicus* at high temperatures. **Water Science & Technology**, vol. 66, p. 1958-1961. 2012.

MOREIRA, H. C; PLATZER, C (coord.). Aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto. Brasília: **Ministério das Cidades**. 164 p. 2015.

MUSSGUNG, J.H., V. KLASSEN, A. SCHLUTER, AND O. KRUSE. Microalgae as substrates for fermentative 735 biogas production in a combined biorefinery concept. *J Biotechnol.* 150:51-56. 2010.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. Treatment of Biogas Produced in Anaerobic Reactors for Domestic Wastewater: Odor Control and Energy/Resource Recovery. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 93-114, 2006.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. . **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.**, v. 5, p. 93-114., 2006.

OLIVEIRA, C. J. S. Avaliação da microaeração na eficiência, estabilidade operacional, qualidade do biogás e controle de odor em sistemas anaeróbios de tratamento. 2013.105p. **Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, 2013.

OKEH, O., ONWOSI, CH., ODIBO, F.. Biogas production from rice husks generated from various rice mills in Ebonyi State, Nigeria. **Renewable Energy** 62, 204–208. 2014.

PAUSS A, ANDRE G, PERRIER M, GUIOT S R. Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process. **Appl Environ Microbiol**, v.56, n.6, p.1636–1643, 1990.

PERSSON, M., JÖNSSON, O., WELLINGER, A.,. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. **IEA Bioenergy**, Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas, 2006.

PETERSSON, A. ; WELLINGER, A. Biogas Upgrading Technologies – Developments and Innovations 2009. **IEA Bioenergy**. Task 37. 2009.

RAJESHWARI, K.V., BALAKRISHNAN, M., KANSAL, A., LATA, K., KISHORE, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renew. Sustain. Energ. Rev.** 4, 135–156. 2000.

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

RAMOS, I.; PEREZ, R.; FDZ-POLANCO, M. Microaerobic desulphurisation unit: a new biological system for the removal of H₂S from biogas. **Bioresour Technol**, v. 142, p. 633-40, Aug 2013.

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

RAVINA M. , GENON, G. Global and local emissions of a biogas plant considering the production of biomethane as an alternative end-use solution **J. Cleaner Prod.**, 102, pp. 115-126. 2015.

RASHEED R., A. YASAR, A.B. TABINDA, N. KHAN, Y. SU, M. AfzaalTechno-economic impact of innovative commercial- industrial scale bioenergy plant in Pakistan Pak. **J. Agri. Sci.**, 53 (3), pp. 647–652. 2016.

REYES-AVILA J, RAZO-FLORES E, GOMEZ J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. **Water Res** 38:3313–21. 2004.

RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A.; FDZ.-POLANCO, M.; STAMS, A. J. M.; GARCÍA-ENCINA, P. A. Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at anaerobic and micro-aerobic conditions. **Appl Microbiol Biotechnol**. v. 93, p.2181–2191, 2012.

RUIZ, G.; JEISON, D.; CHAMY, R.,. Development of denitrifying and methanogenic activities in USB reactors for the treatment of wastewater: Effect of COD/N ratio. **Process Biochemistry**. v. 41, p. 1338–1342. 2006.

RYCKEBOSCH E., DROUILLON M., VERVAEREN H. Techniques for transformation of biogas to biomethane, **Biomass and Bioenergy**, 35, 1633-1645. 2011.

SCHIAVON MAIA D., CARDOSO F., FRARE L., GIMENES M., PEREIRA N., Purification of Biogas for Energy Use, **Chemical Engineering Transactions**, 37, 643–648. 2014.

SHAH A.A., R.S. RASHIDI, A. BHUTTO, A. SHAH. The real life scenario for diffusion of renewable energy technologies (RETs) in Pakistan-Lessons learned through the pilot field study under physical community. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 15 (5), pp. 2210–2213. 2011.

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

SHOW, K.-Y., LEE, D.-J., PAN, X., Simultaneous biological removal of nitrogen–sulfur–carbon: Recent advances and challenges. **Biotechnology Advances** 31 (4), 409-420. 2013.

SINGH, S. K.; VIRARAGHAVAN, T. Start-up and Operation of UASB Reactors at 20° C for Municipal Wastewater Treatment. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 85, n.6, p. 609-614. 1998.

SMITH A. L., STADLER L. B., LOVE N. G., SKERLOS S. J., RASKIN L. Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: a critical review. **Bioresour. Technol.** 122 149–159. 10.1016/j.biortech.2012.04.055. 2012.

SMITH A. L., STADLER L. B., CAO L., LOVE N. G., RASKIN L., SKERLOS S. J. Navigating wastewater energy recovery strategies: a life cycle comparison of anaerobic membrane bioreactor and conventional treatment systems with anaerobic digestion. **Environ. Sci. Technol.** 48 5972–5981. 10.1021/es5006169. 2014.

SOUSA, M. R.; OLIVEIRA, C. J. S.; LOPES, A. C.; RODRÍGUEZ, E. R.; HOLANDA, G. B. M.; LANDIM, P. G. C.; FIRMINO, P. I. M.; SANTOS, A. B. Technical, Economical, and Microbiological Aspects of the Microaerobic Process on H₂S Removal for Low Sulfate Concentration Wastewaters. **Appl Biochem Biotechnol.** 2016.

SOUSA, M. R.; OLIVEIRA, C. J. S.; CARNEIRO, J.M ; LOPES, A. C.; RODRÍGUEZ, E. R.; VASCONCELOS, E.A.F ; HOLANDA, G. B. M; LANDIM, P. G. C.; SILVA, M.E.R ; FIRMINO, P. I. M.; SANTOS, A. B. Evaluation of different air dosing strategies to enhance H₂S removal in microaerobic systems. **Environmental Technology.** 2018.

SOUZA, Cláudio Leite de. Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB. 2010. 127 f. **Tese (Doutorado) - em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte**, 2010.

SPEECE, R. E., **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters**. Archae Press, Nashville. 1996.

SUBTIL, E. L.; CASSINI, S. T. A.; GONÇALVES, R. F. Sulfate and dissolved sulfide variation under low COD/Sulfate ratio in Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) treating domestic wastewater. **Revista Ambiente e Água An Interdisciplinary Journal of Applied Science:** v. 7, n. 1, 2012.

TAY JH, HE YX, YAN YG. Anaerobic biogranulation using phenol as the sole carbon source. **Water Environ. Res** 72:189–94. 2000.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

TROOST C, BERGER T. Dealing with uncertainty in agent-based simulation: farm-level modeling of adaptation to climate change in southwest Germany. *Am J Agric Econ* 97:833–854. 2015.

USEPA. Turning a Liability into an Asset: A Landfill Gas-to-Energy Project Development Handbook. Landfill Methane Outreach Program. **Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency**. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/landfill/res/pdf/handbook.pdf>>. Acesso em: 02/01/2018

USEPA. Adapting Boilers to Utilize Landfill Gas: An Environmentally and Economically Beneficial Opportunity. **Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency**. 2008b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/landfill/res/pdf/boilers.pdf>>. Acesso em: 02/01/2018

VALDÉS, F., CAMILOTI, P. R., RODRIGUEZ, R. P., DELFORNO, T, P., CARRILLO-REYES, J., ZAIAT, M., JEISON, D., Sulfide-oxidizing bacteria establishment in an innovative microaerobic reactor with an internal silicone membrane for sulfur recovery from wastewater. **Biodegradation**. 27, 119-130. 2016.

VAN DER ZEE, F.P.; VILLAVERDE, S.; GARCÍA, P.A.; FDZ-POLANCO, F. Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments, **Bioresour Technology**, v. 98, p. 518–524, 2007.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento Anaeróbio de Esgotos - Um Manual para Regiões de Clima Quente**. Campina Grande: Epgraf,. 240 p. 1994.

VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. Epgraf. Campina Grande, PB. 1999.

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

VAN LIER J.B.. High-rate anaerobic wastewater treatment: Diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource-oriented conversion techniques. **Water Sci Technol**, 57, pp. 1137-1148. 2008.

VERSTRAETE W., VAN DE CAVEYE P., DIAMANTIS V. Maximum use of resources present in domestic “used water”. **Bioresour Technol**. 100 5537–5545.10.1016/j.biortech.2009.05.047. 2009.

WANG AJ, DU DZ, REN NQ, VAN GROENESTIJN JW. An innovative process of simultaneous desulfurization and denitrification by *Thiobacillus* denitrification. **J Environ SciHealth A**;40:1939–49. 2005.

WELLINGER, A. AND LINDBERG, A. Biogas upgrading and utilisation. IEA **Bioenergy**, Task 24:.. Energy from biological conversion of organic waste. 2000.

WONGSIRIAMNUAY, T., TIPPAYAWONG, N.,. Non-isothermal pyrolysis characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis. **Bioresour. Technol.** 101, 5638–5644. 2010.

XU, X.; CHEN, C.; WANGA, A.; FANG, N. YUAN, Y.; REN, N.; LEE, D.J. Enhanced elementary sulfur recovery in integrated sulfate-reducing, sulfur-producing reactor under micro-aerobic condition. **Bioresource Technology**, v.116, p. 517–521, 2012.

YOUNG, J.C., AND MCCARTY, P.L.The anaerobic filter for waste treatment. **J. Water Poll. Control Fed.** 41 (5), R160 . 1969

YIN, Z.; XIE, L; ZHOU, Q., Effects of sulfide on the integration of denitrification with anaerobic digestion. **Journal of Bioscience and Bioengineering.** v.120, p. 426–431. 2015.

ZHANG, J. ZHANG, Y. CHANG, J. QUAN, X. LI, Q. Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic digestion under dissimilatory Fe (III) e Reducing conditions. **Water Research.** v. 47, p.2033-3040, 2013.

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

ZHENG, S. et al. Microaerobic DO-induced microbial mechanisms responsible for enormous energy saving in upflow microaerobic sludge blanket reactor. **Water Research** v. 140, p. 192-198, 2013.

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

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