



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA AFRO-
BRASILEIRA**
INSTITUTO DE ENGENHARIAS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO LATO SENSU EM GESTÃO DE RECURSOS
HÍDRICOS, AMBIENTAIS E ENERGÉTICOS

CAMYLLA RACHELLE AGUIAR ARAÚJO DANTAS

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

REDENÇÃO

2018

CAMYLLA RACHELLE AGUIAR ARAÚJO DANTAS

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

Monografia apresentada ao Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Gestão de Recursos Hídrico, Ambientais e Energéticos da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Gestão de Recursos Hídricos, Ambientais e Energéticos.

Orientadora: Profa. Dra. Regilany Paulo Colares

REDENÇÃO

2018

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Dantas, Camylla Rachelle Aguiar Araújo.

D21a

Aplicação da microaeração em reator UASB escala real na remoção de sulfetos do efluente e do biogás / Camylla Rachelle Aguiar Araújo Dantas. - Redenção, 2018.
53f: il.

Monografia - Curso de Especialização em Gestão De Recursos Hídricos, Ambientais E Energéticos, Instituto De Engenharias E Desenvolvimento Sustentável, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2018.

Orientadora: Profa. Dra. Regilany Paulo Colares.

1. Biogás. 2. Microaeróbio. 3. Sulfeto. 4. Tratamento anaeróbio. I. Título

CE/UF/BSCL

CDD 665.776

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.

A minha orientadora Regilany Paulo Colares por toda disponibilidade e por ter dado contribuições importantes para aprimoramento desta obra.

Ao meu coorientador, 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.

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 Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Gestão de Recursos Hídrico, Ambientais e Energéticos da UNILAB pela oportunidade da realização da Especialização.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia da matéria orgânica (com redução de sulfato).	19
Figura 2: Layout da ETE Aracapé III.	27
Figura 3: Resumo das etapas da pesquisa.	28
Figura 4: Reatores da ETE Aracapé III.	28
Figura 5: Microaeração instalada no headspace do reator.	29
Figura 6: Boxplot das eficiências de remoção de DQO ao longo da pesquisa.	36

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).....	15
Tabela 2: Tecnologias utilizadas nos sistemas operados pela CAGECE.	20
Tabela 3: Parâmetros físico-químicos monitorados durante a operação do reator.	29
Tabela 4: Condições cromatográficas do GC/TCD utilizadas nos experimentos.....	30
Tabela 5: Variação do poder calorífico em relação à composição do biogás.	32
Tabela 6: Desempenho operacional do reator UASB durante o experimento.	33
Tabela 7: Desempenho operacional do reator durante o experimento.	37
Tabela 8: Valores médios das concentrações e vazões dos gases.....	40
Tabela 9: Potencial de produção de biogás em todas as etapas do experimento.	42

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BRS	Bactérias redutoras de sulfato
BOS	Bactérias oxidantes de sulfeto
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	Expanded granular sludge bed (reator de lodo granular expandido)
ETE	Estação de tratamento de esgoto
GC	Gas Chromatography (Cromatografia gasosa)
GEE	Gases do efeito estufa
IFCE	Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará
p	Significância de teste estatístico
pH	Potencial hidrogênico
ppm _v	parte por milhão em volume
TCD	Thermal conductivity detector
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TRS	Tempo de retenção de sólidos
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket (reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)
UFC	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivos	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	Evolução do uso dos recursos energéticos	14
2.2	Geração de energia a partir da biomassa	15
2.3	Fundamentos da digestão anaeróbia	17
2.4	Produção do biogás	20
2.5	Formação do sulfeto de hidrogênio e obstáculos associados	21
2.6	Tratamento do biogás utilizando a microaeração	23
2.7	Aproveitamento do biogás proveniente dos reatores UASB	25
3	METODOLOGIA	26
3.1	Área de estudo	26
3.2	Procedimento experimental	27
3.3	Monitoramento do reator	29
3.4	Equivalência entre o potencial de biogás e energia elétrica em kWh	31
3.5	Análise estatística	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1	Efeito da microaeração no headspace para a remoção de sulfeto	33
4.1.1	Remoção de DQO e estabilidade operacional do reator	33
4.1.2	Redução do sulfato	37
4.1.3	Oxidação do sulfeto dissolvido	39
4.2	Efeito da microaeração sobre a qualidade do biogás	39
4.2.1	Avaliação do potencial do biogás e sua conversão em energia elétrica	42
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
	REFERÊNCIAS	45

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

Camylla Rachelle Aguiar Araújo Dantas¹

Regilany Paulo Colares²

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 real, alimentado com efluente doméstico, na remoção de sulfeto do efluente e do biogás produzido. Para isso, foi avaliado o efeito da microaeração no headspace do reator UASB em termos de eficiência de remoção do sulfeto gasoso e dissolvido. A pesquisa consistiu em duas etapas operacionais: na primeira, o sistema foi operado sob condições anaeróbias; na segunda, foi instalado a microaeração no *headspace* do reator, com vazão de 1 mL ar.min⁻¹, a fim de comparar a eficiência na remoção dos compostos de enxofre no efluente e no biogás nas duas etapas operacionais. Foi observado, em todas as etapas, que o reator apresentou boa estabilidade em termos de remoção de demanda química de oxigênio (> 60%) e remoção de sulfato (> 65%). Em relação ao biogás, notou-se que o percentual de metano no sistema diminuiu quando o reator passou a ser microaerado na etapa II, apresentando percentuais de 78,57% e 77,73% respectivamente. A microaeração no *headspace* mostrou-se eficiente em termos de remoção do sulfeto na fase gasosa, apresentando remoção de 40% de H₂S. 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: Biogás, microaeróbio, sulfeto, tratamento anaeróbio.

¹ Estudante do Curso de Especialização em Gestão de Recursos Hídrico, Ambientais e Energéticos pela Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira e Universidade Aberta do Brasil, polo Redenção.

² Professora Doutora da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira e Universidade Aberta do Brasil, polo Redenção.

ABSTRACT

The stage in which sulphide production occurs in anaerobic reactors, called sulphogenesis, is a process that causes damage to human health and 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 real scale, fed with domestic effluent, in the sulfide removal of the effluent and biogas produced. For this, the effect of the microaeration on the headspace of the UASB reactor was evaluated in terms of the removal efficiency of the dissolved and gaseous sulfide. The research consisted of two 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 flow of 1 mL ar.min⁻¹, in order to compare the efficiency in the removal of the sulfur compounds in the effluent and in the biogas in the two operational stages. It was observed at all stages that the reactor showed good stability in terms of COD removal (> 60%) and sulphate removal (> 65%). Regarding biogas, it was noticed that the percentage of methane in the system decreased when the reactor was microaerated in stage II, presenting percentages of 78.57% and 77.73% respectively. The headspace microaeration was efficient in terms of removal of the sulfide in the gas phase, with removal of 40% H₂S. 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.

Keywords: Biogas, microaerobic, sulfide, anaerobic treatment.

1 INTRODUÇÃO

Os processos de industrialização e crescimento econômico são fatores que influem diretamente na qualidade de vida da sociedade. No entanto, estes acarretam um maior consumo de energia como um caminho essencial para o seu desenvolvimento. Dessa maneira, possui 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 Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (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 (H_2S). A presença desse gás, contudo, é significativa do ponto de vista operacional na estação de tratamento de esgoto, 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).

Essa tecnologia que tende a ser mais eficiente nos sistemas de tratamento de efluentes deve ser empregada 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).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

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

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da microaeração no *headspace* no reator UASB em termos de eficiência de remoção de sulfeto gasoso e dissolvido;
- 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.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 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 déficit 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).

2.2 Geração de energia a partir da biomassa

De acordo com o relatório da IEA, 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).

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).

2.3 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 1 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*, *Selemonas*, *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 anaeróbico 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, Methanococcus 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.*

No presente momento, várias estações de tratamento anaeróbio estão em operação no Brasil e no mundo. Na Tabela 2, 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 2: 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 2, 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.

2.4 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 (CH₄) e 35-40% de dióxido de carbono (CO₂). Existem constituintes que são encontrados em parcelas menores, que são eles: sulfeto de hidrogênio (H₂S), nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂), oxigênio (O₂), monóxido de

carbono (CO), amônia (NH₃), argônio (Ar₂) 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 CO₂ 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 CH₄ (70-80%), N₂ (10-25%) e CO₂ (5-10%), que, por sua vez, são muito influenciados pela temperatura operacional (NOYOLA *et al.*, 2006).

2.5 Formação do sulfeto de hidrogênio e obstáculos associados

Nas ETEs, os compostos odoríficos principais são oriundos de uma mistura complexa de moléculas de enxofre (H₂S, mercaptanas e outros compostos reduzidos à base de enxofre), nitrogênio (NH₃ 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 (H₂S), 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

H₂S é formado a partir da redução desassimilatória do íon sulfato (SO₄²⁻) e outros compostos à base de enxofre presente nos esgotos (SUBTIL, *et al.* 012).

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 H₂S 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. De acordo com Van Haandel e Van Der Lubbe (2012), o pH da reação de dissociação do H₂S 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 H₂S estará presente na forma dissociada (menos tóxica), variando de 50% de HS⁻, em pH = 7, a 90% HS⁻, em pH = 8.

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.

2.6 Tratamento do biogás utilizando a microaeração

Uma alternativa que tem sido bastante promissora para remoção dos compostos odoríficos, como o H_2S , é a microaeração (SOUSA, 2016; ALLEN, 1949; YANG *et al.*, 2005).

Esse método é destacado por diminuir de forma econômica a concentração de H_2S 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).

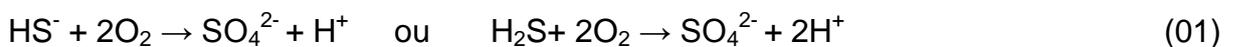
A microaeração consiste na injeção controlada de uma pequena quantidade de oxigênio ou ar em um reator anaeróbio, mantendo todas as condições

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.

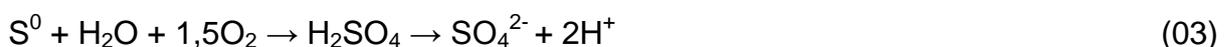
Segundo Van Haandel e Van der Lubbe (2012), o produto final da oxidação de sulfeto em um reator com adição de oxigênio pode ser enxofre elementar (S^0), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) ou sulfato (SO_4^{2-}). As reações principais de oxidação do sulfeto de hidrogênio (H_2S) com oxigênio são:

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



Estequiometricamente, a demanda de oxigênio para oxidação completa de HS^- é igual a $4 * 16/32 = 2,0$ 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.

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).

2.7 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. 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.

3 METODOLOGIA

3.1 Área de estudo

O experimento consistiu na operação de um reator anaeróbio em fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) instalado na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) localizada no município de Fortaleza, no bairro Aracapé, denominada ETE Aracapé III, durante o período de abril/2017 a junho/2017.

A ETE é composta por dois reatores UASB, construídos em fibra de vidro, com volume de 120 m³ cada e capacidade média de tratamento de até 8,9 L/s (32 m³.h⁻¹), projetada para atender a um Conjunto Habitacional com população de 6.145 habitantes, como pode ser visualizada na Figura 2.



Figura 2: Layout da ETE Aracapé III.

Fonte: CAGECE, 2012.

3.2 Procedimento experimental

O experimento foi realizado em duas etapas, divididas em: etapa I – anaeróbia; etapa II – aplicação da microaeração no *headspace*.

Na Figura 3 estão descritos os parâmetros operacionais de cada etapa da pesquisa.

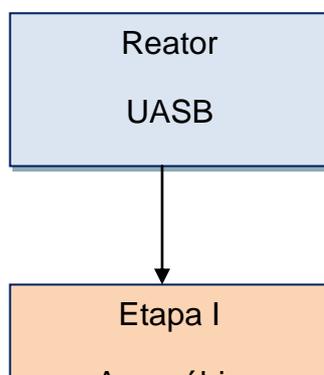


Figura 3: Resumo das etapas da pesquisa.

Fonte: da autora, (2018).

Inicialmente, o reator foi monitorado mantendo suas configurações originais, sendo a etapa I (anaeróbia) utilizada como controle para comparar com a etapa seguinte. 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. A microaeração do sistema (Figura 5) foi fornecida por meio de uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) que injetava ar atmosférico no *headspace* (etapa II) do reator, numa vazão de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O fornecimento de ar no sistema seguiu uma relação estequiométrica de $0,29 \text{ mmol de O}_2 / \text{mmol de S}$.



Figura 4: Reatores da ETE Aracapé III.

Fonte: da autora, (2017).



Figura 5: Microaeração instalada no *headspace* do reator.

Fonte: da autora, (2017).

3.3 Monitoramento do reator

Durante o monitoramento do reator, foi realizada semanalmente uma coleta e as análises físico-químicas do afluente e efluente do reator, possibilitando, assim, a avaliação do seu desempenho.

As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABOSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

As análises dos parâmetros avaliados durante toda a operação do reator, bem como os métodos utilizados, podem ser observadas de forma resumida na Tabela 3, seguindo a metodologia proposta no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos monitorados durante a operação do reator.

Variáveis	Métodos Analíticos	Referência
-----------	--------------------	------------

DQO* Bruta	Fotometricamente por Refluxação Fechada	Seção 5220 C. / APHA <i>et al.</i> , (2012)
Sulfato	Cromatografia de Íons, modelo IC 1100	-
Sulfeto Dissolvido	Método Iodométrico	Seção 4500 B / APHA <i>et al.</i> , (2012)
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 foi determinado 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 4.

Tabela 4: 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.

3.4 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 04, determina-se o potencial calorífico inferior disponível em kWh/m³.

$$PCI_d = PE \times PCI \times K, \quad (04)$$

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 05, 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).

$$P = PTB \times PCI_d \times 0,25, \quad (05)$$

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 06.

$$E = P \times h \times m \quad (06)$$

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 5, 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 5: Variação do poder calorífico em relação à composição do biogás.

Composição Química do Biogás	Peso Específico ($kg \cdot Nm^{-3}$)	P.C.I. ($kcal \cdot kg^{-1}$)
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).

3.5 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.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito da microaeração no *headspace* para a remoção de sulfeto

4.1.1 Remoção de DQO e estabilidade operacional do reator

Na Tabela 6, 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 6.

Tabela 6: Desempenho operacional do reator UASB durante o experimento.

Etapas				
Parâmetro	Unidade	I		II
		(Anaeróbia)		(Microaeração no <i>headspace</i>)
DQO afluente	mg·L ⁻¹	946 (232,9)		1007 (127,9)
DQO efluente	mg·L ⁻¹	301 (121,3)		408 (97,5)
Eficiência DQO	%	66 (0,1)		59,6 (0,07)
pH	-	7,5 (0,3)		7,3 (0,1)
Alcalinidade Total	mg·L ⁻¹	472,5 (47,9)		498,8 (39,7)
AGV	mg·L ⁻¹	23,7 (6,1)		38,9 (7,5)
AGV/AT	-	0,05 (0,01)		0,07 (0,02)

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 H₂S (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 500 mg/L, 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 6, pode ser visto que a concentração média de AGVs na etapa anaeróbia foi de $23,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Quando o reator passou a ser microaerado no *headspace* na etapa II, o valor médio de AGVs reduziu para $38,9 \text{ mg.L}^{-1}$, não havendo diferença estatística entre essas duas etapas ($p = 0,301$). 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 duas 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 as duas etapas do experimento ficaram longe de atingir esse valor, demonstrando que o reator, em todas as etapas, não apresentou qualquer instabilidade operacional.

Na Figura 6, é apresentado um gráfico do tipo boxplot da remoção de DQO no reator, no qual é possível observar que a etapa I foi a mais eficiente, porém

apresentou uma maior instabilidade operacional, tendo em vista o maior intervalo interquartilico obtido dentre as etapas estudadas.

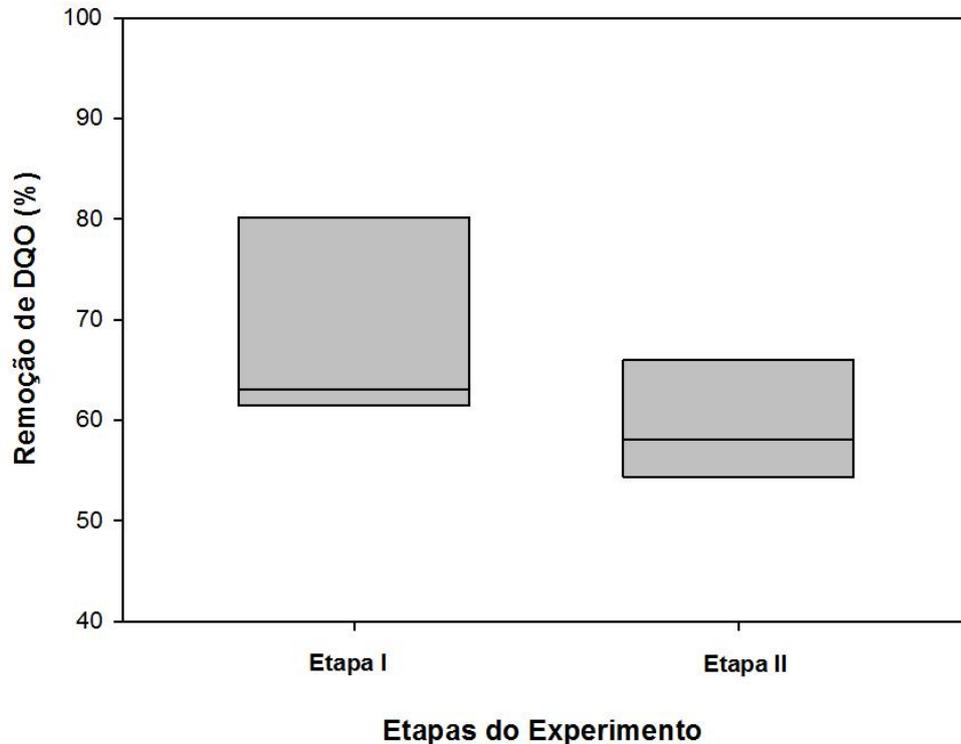


Figura 6: Boxplot das eficiências de remoção de DQO ao longo da pesquisa.

Fonte: da autora, (2018).

Na etapa I, o reator foi alimentado com DQO afluyente de 946 mg.L^{-1} , apresentando eficiência média de remoção de DQO de 66%. Na etapa II, deu-se início ao processo de microaeração no headspace, que obteve uma eficiência média de 59,6%. Esses dados permitem definir que a eficiência média de remoção de DQO não é satisfatório, ou seja, o UASB não está trabalhando a contento, uma vez que sua remoção de carga orgânica foi definida, em projeto, para atingir 80% de redução. Dessa forma, cogita-se a que o reator não esteja atingindo a eficiência média definida em projeto, devido à falta de descarte de lodo no período ou demais falhas na operação do sistema.

Notou-se que a adição de baixas concentrações de oxigênio no *headspace* não contribuiu para o aumento da remoção de DQO do sistema anaeróbico, e, portanto, não houve diferenças significativas entre as etapas I e II ($p = 0,331$).

Portanto, a dose de microaeração aplicada no presente estudo, 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.

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 nas duas etapas, aplicou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney, com nível de significância de 5%. Os testes não apresentaram diferenças estatísticas para 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.

4.1.2 Redução do sulfato

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados de concentração, obtidos durante as etapas I e II dos parâmetros de sulfato e sulfeto, monitorados no afluente e no efluente do reator, com seus respectivos valores médios e desvios padrão.

Tabela 7: Desempenho operacional do reator durante o experimento.

Parâmetro	Unidade	Etapas	
		I (Anaeróbia)	II (Microaeração no <i>headspace</i>)

SO ₄ ²⁻ afluente	mg·L ⁻¹	62,61 (15,6)	45,64 (11,4)
SO ₄ ²⁻ efluente	mg·L ⁻¹	20,87 (5,2)	15,21 (3,8)
Eficiência SO ₄ ²⁻	%	66,6 (4,2)	66,8 (3,1)
S ²⁻ dissolvido	mg·L ⁻¹	2,17 (1,6)	1,14 (0,4)

Fonte: da autora, (2018).

Nota-se que a atividade das bactérias redutoras de sulfato mostrou-se efetiva no sistema no decorrer das duas etapas, atingindo eficiências médias maiores que 50%. Nesse aspecto, entende-se que a introdução de ar no *headspace*, a princípio, não alterou as condições do meio a ponto de inibir a atividade desse grupo de microrganismos anaeróbios estritos.

De acordo com a Tabela 7, na Etapa I, a eficiência média de remoção de sulfato foi de 66,6%. Após o fornecimento da microaeração no *headspace* houve um aumento na eficiência de remoção de sulfato para 66,8% (Etapa II), porém não houve diferença estatística significativa entre as etapas ($p = 0,751$).

A literatura reporta que à introdução de O₂ pode diminuir a 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 S²⁻) 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).

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).

4.1.3 Oxidação do sulfeto dissolvido

Na etapa anaeróbia, a concentração média de sulfeto dissolvido foi de 2,17 mg.L⁻¹. Com a adição de ar no *headspace*, a concentração de sulfeto reduziu, atingindo valor médio de 1,14 mg.L⁻¹. Contudo, não foi observada diferença estatística significativa entre as etapas I e II ($p = 0,162$), atingindo concentrações de sulfeto dissolvido de 2,17 e 1,14 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, houve efeito significativo na remoção de sulfeto da fase líquida. 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.

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 mL.min⁻¹, obtiveram remoção de 74% de sulfeto dissolvido. Os valores obtidos em termos de remoção de sulfeto dissolvido na etapa II quando comparado a etapa I foi de 47,5%.

Dessa forma, aparentemente, pode-se inferir que a microaeração no *headspace* contribuiu para a remoção do sulfeto dissolvido do efluente. Isso confirma a aplicabilidade de reatores microaerados para a oxidação de sulfetos dissolvidos. Diante do exposto, pode-se afirmar que a aplicação dessa tecnologia de baixo custo apresenta resultados favoráveis para a remoção de sulfeto dissolvido.

4.2 Efeito da microaeração sobre a qualidade do biogás

A composição do biogás, em todas as etapas experimentais, está apresentada na Tabela 8, juntamente com os valores médios de concentração (% e ppm_v) dos gases: metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), e ar (O₂ + N₂).

Tabela 8: Valores médios das concentrações e vazões dos gases.

Parâmetro	Unidade	Etapas	
		I (Anaeróbia)	II (Microaeração no <i>headspace</i>)
Ar (O ₂ + N ₂)	%	12,82 (1,3)	14,55 (1,0)
CH ₄	%	78,57 (1,1)	77,73 (3,4)
CO ₂	%	8,52 (0,3)	9,55 (1,1)
H ₂ S	ppm _v	6,01 (1,4)	3,62 (1,2)

Fonte: da autora, (2018).

De acordo com a Tabela 8, a concentração média de ar encontrada no biogás, na etapa anaeróbia, foi estatisticamente inferior a etapa microaeróbia 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.

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 não houve diferença significativa entre estas etapas ($p = 0,521$). 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.

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 acceptor de elétrons, diminuindo, assim, a fração orgânica disponível aos microrganismos anaeróbios para produzirem metano.

No que se refere aos valores de CO₂ no biogás, foram obtidos percentuais relativamente baixos durante as etapas I e II. As concentrações menores de CO₂ indicam que boa parte dele permanece no efluente como íons bicarbonato. Segundo Vann Haandel e Lettinga (1994), a pressão parcial do CO₂ 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 CO₂ permanece em solução.

Alguns estudos relatam que, onde houve a redução da concentração de CH₄, foi observado que uma parte dessa redução foi devido ao desvio do O₂ usado pelos microrganismos facultativos para oxidarem a matéria orgânica e, como resultado disso, houve o aumento de CO₂ (BOTHEJU et al., 2011; JENICEK et al., 2010). Avaliando a Tabela 8, nota-se que a concentração de CO₂, nas etapas I e II, III e IV, foram de 8,52 % ± 0,3%; 9,55 % ± 1,1, respectivamente. Percebe-se, portanto, que houve um aumento na concentração de CO₂ quando iniciou-se a microaeração.

O biogás contém diversos poluentes, sendo o H₂S 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.

As concentrações médias de biogás, nas etapas I e II, foram de 6,01 ppm_v e 3,62 ppm_v, respectivamente. Em termos de remoção, a etapa II (introdução da microaeração no *headspace*) conseguiu remover 40% 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.

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 H₂S podem ser atribuídos à produção desigual de biogás que causou a saturação temporária do efluente pelo sulfeto.

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

De acordo com a Tabela 5, no item 3.4, após avaliar os percentuais encontrados de CH₄ e CO₂, 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 3.4, com intuito de estabelecer a disponibilização final de energia elétrica para cada etapa do experimento. Os resultados podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9: Potencial de produção de biogás em todas as etapas do experimento.

Parâmetro	Unidade	Etapas	
		I (Anaeróbia)	II (Microaeração no <i>headspace</i>)
Produção de Biogás	m ³ ·h ⁻¹	1,39 (0,7)	1,25 (0,5)
PCI _d *	kWh.m ⁻³	7,47	7,47
P*	kW	2,59	2,34
E*	kWh.mês ⁻¹	1890,7	1708,2

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

De acordo com os dados apresentados na Tabela 8 no item 4.2, o biogás gerado pelo reator apresentou elevado percentual de metano em todas as etapas do experimento, mantendo uma média maior que 75%. Considerando que o reator em estudo é em escala real e que a produção de biogás é alta, a captação e armazenamento do biogás, para posterior produção energética nas estações que tratam efluente através dos reatores UASB, podem 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 CO₂, 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, que é um método com baixos custos, para remoção do sulfeto de hidrogênio, é uma técnica que melhoraria 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).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos estudos realizados pode-se concluir que a aplicação da microaeração no reator, na etapa II do experimento, não afetou a remoção do material carbonáceo, obtendo eficiências maiores que 55%.

A microaeração, no *headspace* 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, na etapa II do experimento, mostrou-se uma técnica eficiente para a remoção do sulfeto dissolvido no líquido, alcançando remoção maior que 47%.

A diminuição do percentual de metano observada, na etapa microaeróbia, está relacionada, principalmente, à diluição provocada pelo N₂ 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 uma técnica válida para remoção do H₂S no biogás, apresentando remoção de 40% de H₂S.

O biogás gerado pelo reator apresentou elevado teor de metano nas duas etapas do experimento, com médias maiores que 75%. Após análise dos potenciais de geração de energia elétrica, a partir do biogás produzido no reator UASB, a etapa II mostrou-se uma alternativa promissora por diminuir os percentuais de enxofre produzido no reator e ainda sim disponibilizar energia elétrica produzida pelo biogás com valor de 1708,2 kWh mensal.

REFERÊNCIAS

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.

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.

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 maio 2018.

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.

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.

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, 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.

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.

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.

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.

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.

IPEA. Infraestrutura social e urbana no Brasil: Subsídios para uma agenda de pesquisa e formulação de políticas públicas. Livro 6, volume 2. **Projeto Perspectivas do Desenvolvimento Brasileiro**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2010.

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.

JENÍČEK, 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.

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.

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.

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

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

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. Respirometric 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.

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. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, 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.

RAMÍREZ, M., GÓMEZ, J.M.; AROCA, G.; CANTERO, D. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* 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.

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

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.

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.

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.

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: 02/05/2018

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: 02/05/2018

VAN DER ZEE, F.P.; VILLAVERDE, S.; GARCÍA, P.A.; FDZ-POLANCO, F. Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments, **Bioresource 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.

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

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.

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

ZILOTTI, H. A. R.; Potencial de produção de biogás em uma estação de tratamento de esgoto de Cascavel para a geração de energia elétrica. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2012. Acesso em: 10 de maio de 2018.