



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

IASMYN VASILJEVIC MENDES MATIAS BEZERRA

**OXIDAÇÃO DE SULFETOS ORIUNDOS DE
EFLUENTES DE TRATAMENTO ANAERÓBIO**

**CAMPINA GRANDE
2021**

IASMYN VASILJEVIC MENDES MATIAS BEZERRA

**OXIDAÇÃO DE SULFETOS ORIUNDOS DE
EFLUENTES DE TRATAMENTO ANAERÓBIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento do Curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do Título de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Tratamento de Efluentes.

Orientador: Prof. Dr. José Tavares de Sousa.

**CAMPINA GRANDE
2021**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

B574o Bezerra, Iasmyn Vasiljevic Mendes Matias.

Oxidação de sulfetos oriundos de efluentes de tratamento anaeróbio [manuscrito] / Iasmyn Vasiljevic Mendes Matias Bezerra. - 2021.

34 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação : Prof. Dr. José Tavares de Sousa, Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Sulfeto. 2. Digestão anaeróbia. 3. Desnitrificação autotrófica. 4. Tratamento de efluentes. I. Título

21. ed. CDD 660

IASMYN VASILEJEVIC MENDES MATIAS BEZERRA

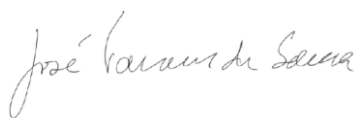
OXIDAÇÃO DE SULFETOS ORIUNDOS DE
EFLUENTES DE TRATAMENTO ANAERÓBIO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento do Curso
de Química Industrial da Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito
parcial à obtenção do Título de Bacharel
em Química Industrial.

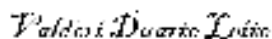
Área de concentração: Tratamento de
Efluentes.

Aprovada em: 07/06/2021

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Tavares de Sousa(Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por permitir minha chegada até aqui e por toda graça e favor durante toda a minha caminhada.

Aos meus pais, Ricardo e Kéllen, por todas as vezes que abdicaram e se esforçaram para me fornecer uma educação de qualidade, me lembrando sempre que o conhecimento era a chave do meu futuro.

Ao meu companheiro Ítalo, que incontáveis vezes me incentivou e me lembrou de que eu era capaz de chegar aonde almejava, sempre me fornecendo amparo e carinho.

A toda a minha família, especialmente a minha baba Milica (*in memoriam*) minhas tias avós (também mães no coração), Kristina, Ivanka, Milena, Vera (*in memoriam*) e a minha tia Laila. Todas foram também responsáveis pelo incentivo a educação e crescimento profissional, nunca mediram esforços para ajudar em todos os aspectos.

À todos os professores e colaboradores da Universidade Estadual da Paraíba que cumpriram seus papéis com maestria durante todos esses anos. Especialmente, ao professor José Tavares que me concedeu a oportunidade de subir mais um degrau na vida acadêmica, confiando a mim a responsabilidade de uma pesquisa, sempre tentando extrair o melhor de seus alunos.

Aos colaboradores da Extrabes, em especial a Luciana Leôncio e Pedro Silva, que com tanta gentileza me acompanharam durante a caminhada da pesquisa, sempre fornecendo suporte e amizade.

Aos examinadores da banca, Professor Valderi e Márcia, pela disponibilidde, atenção e dedicação na avaliação.

As minhas queridas amigas que me acompanharam nessa jornada, dividindo as dores e as vitórias do curso, Isabele, Renata e Ester, o apoio delas foi fundamental na minha trajetória, pretendo que assim seja por toda a vida.

Finalmente, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsas e apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

“Mas, buscai primeiro o reino de Deus, e a sua justiça, e todas estas coisas vos serão acrescentadas.”

(Mateus 6:33)

RESUMO

A emissão de gases odoríferos oriundos dos compostos reduzidos de enxofre se une a problemática da baixa remoção de nutrientes do tratamento anaeróbio, fazendo com que o tratamento seja dificilmente aceito pela sociedade e pelas exigências da legislação. Sendo assim, uma alternativa vem ganhando destaque no que diz respeito a remoção simultânea desses dois compostos. A desnitrificação autotrófica é o processo de oxidação dos compostos reduzidos de enxofre utilizando os compostos oxidados de nitrogênio como aceptores de elétrons, removendo ambos os compostos, minimizando tanto a emissão de gases odoríferos quanto a presença de compostos de nitrogênio nos corpos hídricos. Diante disso, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a eficiência da desnitrificação autotrófica através de um filtro anóxico. O mesmo era preenchido com espuma de poliuretano afim de imobilizar a biomassa no reator, auxiliando no processo de desnitrificação. O filtro era alimentado com 8 litros de um efluente rico em sulfetos oriundo de um reator UASB e 4 litros de um efluente rico em nitrato e nitrito oriundo de um tratamento aeróbio. Por meio das análises de DQO, AGV, alcalinidade, pH, frações de Nitrogênio e Enxofre, verificou-se a remoção de 90% da concentração de sulfeto do efluente, ocasionando também a diminuição significativa dos compostos nitrogenados suficiente para atender os parâmetros exigidos pela legislação. Testificando a eficiência da desnitrificação autotrófica na remoção de ambos.

Palavras-chave: Sulfeto. Nitrogênio. Desnitrificação Autotrófica.

ABSTRACT

The emission of odorous gases from reduced sulfur compounds adds to the problem of low nutrient removal from anaerobic treatment, making it difficult for society to accept the treatment and comply with the requirements of legislation. Thus, an alternative has gained prominence with regard to the simultaneous removal of these two compounds. Autotrophic denitrification is the process of oxidizing reduced sulfur compounds using oxidized nitrogen compounds as electron acceptors, removing both compounds, minimizing both the emission of odorous gases and the presence of nitrogen compounds in water bodies. Therefore, this research aimed to evaluate the efficiency of autotrophic denitrification through an anoxic filter. It was filled with polyurethane foam to immobilize the biomass in the reactor, aiding in the denitrification process. The filter was fed with 8 liters of a sulfide rich effluent from a UASB reactor and 4 liters of a nitrate and nitrite rich effluent from an aerobic treatment. Through the analysis of the COD, AGV, alkalinity, pH, Nitrogen and Sulfur fractions, 90% of the effluent sulphide concentration was removed, also causing a significant decrease in nitrogenous compounds sufficient to meet the parameters required by legislation. Witnessing the effectiveness of autotrophic denitrification in removing both.

Keywords: Sulphide. Nitrogen. Autotrophic denitrification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Competição entre as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e os metanógenos pelos elétrons produzidos pela bactéria acetogênica (BA) durante a oxidação do acetato.	16
Figura 2 – Rotas metabólicas exploradas em sistemas biológicos de remoção de nitrogênio.....	19
Figura 3 – Representação do sistema experimental.	23
Figura 4 – Nitrito e Nitrato do Reator UASB e Filtro Anóxico.....	27
Figura 5 – Sulfato e Sulfeto do Reator UASB e Filtro Anóxico.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações de oxidação do sulfeto utilizando nitrato como acceptor de elétrons.	21
Tabela 2 – Reações de oxidação do sulfeto utilizando nitrito como acceptor de elétrons.	21
Tabela 3 – Dados comparativos de DQO ,pH, Alcalinidade e AGV dos efluentes e afluentes do reator UASB e Filtro Anóxico.	25
Tabela 3 – Parâmetros das frações de Nitrogênio e Enxofre dos efluentes e afluentes do reator UASB e Filtro Anóxico.	26

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	12
2.1. Reator de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente	12
2.2. Digestão Anaeróbia	13
2.3. Sulfetogênese.....	15
2.4. Problemática do Sulfeto	17
2.5. Alternativa de Tratamento	18
2.6. Desnitrificação	19
3. METODOLOGIA	23
3.1. Caracterização da Área Experimental	23
3.2. Sistema Experimental.....	23
3.3. Análises Experimentais	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	29
REFERÊNCIAS.....	30

1. INTRODUÇÃO

O tratamento anaeróbio vem surgindo como excelente alternativa devido as suas vantagens em relação ao tratamento aeróbio, no entanto, essa tecnologia de tratamento ainda apresenta alguns percalços impossibilitando que o efluente tratado atenda as exigências ambientais, isto porque, no processo que ocorre em reatores anaeróbios, tem-se uma remoção em torno de 70% de matéria orgânica, além de baixa remoção de nutrientes. Outro problema apresentado por esse tipo de tratamento está na pequena aceitação da sociedade aos tratamentos descentralizados, devido à presença de gases que exalam maus odores.

Uma das problemáticas que envolvem esse sistema é a baixa remoção de nutrientes, entre eles, o nitrogênio, que é encontrado de forma natural, na forma de nitrato, em efluentes provenientes de esgotos sanitários. A presença desse nutriente em corpos hídricos pode ocasionar a eutrofização, processo maléfico que é responsável por baixar os níveis de oxigênio dissolvido na água, resultando na morte de diversas espécies aquáticas, tanto de origem animal, quanto vegetal.

Além disso, outra limitação de aceitação desse tipo de tratamento é a emissão de gases odoríferos provenientes do processo de sulfetogênese. O processo da sulfetogênese por meio das bactérias redutoras de sulfatos é responsável pela produção de sulfetos, esse composto que além de causar a emissão gasosa odoríferas, também tem alto poder de toxicidade aos humanos, ocasiona corrosão nas tubulações das estruturas de concreto e influência negativamente no processo de metanogênese.

Atualmente, a desnitrificação autotrófica é uma das linhas de pesquisas mais adotadas para esse tipo de problemática. Isto porque, os compostos oxidados de nitrogênio são utilizados como receptores de elétrons na oxidação de compostos reduzidos de enxofre, assim removendo de forma simultânea tanto os compostos oxidados de nitrogênio, quanto os compostos reduzidos de enxofre.

Visando solucionar este problema, a inibição das Bactérias Redutoras De Sulfato (BRS) em ambiente anóxico apresenta-se como possibilidades para aumentar a difusão do tratamento anaeróbio de águas residuárias. Sendo assim, a utilização de nitrato como agente oxidante, obtido através de processos biológicos, surge como uma alternativa de menor custo de aplicação (SOUSA, 2009).

A oxidação de sulfetos utilizando o nitrato como aceptor de elétrons promove a redução de concentrações de nitrato, convertendo os sulfetos em formas menos inconvenientes ao tratamento (SOUZA, 2011). A interligação entre os ciclos do nitrogênio e do enxofre possibilitam a remoção destes dois compostos, exclusivamente no caso de efluentes de reatores anaeróbios, que contêm nitrogênio amoniacal, sulfetos e baixa quantidade de matéria orgânica (FORESTI et al., 2006).

Diversas pesquisas voltadas para esse tipo de tratamento, utilizam-se de microaeração, além de utilizarem efluentes sintéticos, o que pode facilitar o controle do sistema mas encarece o processo além de distanciar a aplicação desses tratamentos á realidade de um efluente sanitário.

Diante deste contexto, o presente trabalho priorizou o estudo das condições nas quais a desnitrificação autotrófica pode ocorrer em maior facilidade, estudando os principais parâmetros responsáveis por este processo, combinando a oxidação dos compostos de enxofre a redução dos compostos nitrogenados, buscando a remoção simultânea de ambos, reduzindo assim a emissão odorífera deste tipo de tratamento e adequando-o aos parâmetros exigidos pela legislação.

1. REVISÃO DE LITERATURA

O tratamento anaeróbio vem consolidando seu espaço nas alternativas de tratamento de efluentes ao longo dos anos, principalmente devido as suas vantagens em relação ao tratamento aeróbio, como o baixo custo de implementação e operação (CHERNICHARO, 2007).

Além disso, sua baixa produção de lodo, baixa demanda de energia e alto potencial para recuperação de biogás agregam ainda mais valor a esse tratamento (METCALF; EDDY, 2003). Por se caracterizar como um país subdesenvolvido e de clima quente, o Brasil se encaixa perfeitamente nas características que tornam o processo de tratamento anaeróbio ainda mais vantajoso, pois as bactérias anaeróbias se desenvolvem melhor em altas temperaturas.

1.1. Reator de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente

Dentre as alternativas de sistemas anaeróbios, o reator de manta de lodo e fluxo ascendente (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket – UASB*) é um tratamento já conhecido e muito aplicado desde a década de 1970, empregado em 80% dos tratamentos anaeróbios ao redor do mundo (ABBASI; ABBASI, 2012; WU et al.,2018).

O reator UASB consiste em um leito de lodo localizado próximo ao fundo do reator, o qual mantém elevada atividade bacteriana onde a digestão anaeróbia acontece com maior intensidade, o efluente ascende por meio desse leito de lodo.

Logo após desenvolve-se uma zona de crescimento bacteriano mais disperso chamada manta de lodo, no qual os sólidos apresentam velocidade de sedimentação mais baixa. A matéria orgânica é estabilizada em ambas as fases e a mistura é decorrente do fluxo ascensional do efluente e das bolhas de gás resultantes do processo de digestão.

Em síntese, o efluente flui pelo fundo do reator, percorrendo a biomassa de elevada atividade, em que a matéria orgânica é degradada e transformada em biogás até chegar ao topo do reator, onde se encontra um separador trifásico. Nele, o biogás produzido é segregado da mistura líquida, proporcionando uma zona de sedimentação na extremidade do reator, evitando que a biomassa se desprenda da manta de lodo por causa da velocidade de ascensão do líquido e da produção de

gás, assim retornando o sedimentado para a digestão (CHERNICHARO, 2007; SCHMIDELL, 2007). O efluente tratado sai por um decantador localizado acima do separador trifásico.

Uma das principais vantagens que sobrepõem o tratamento anaeróbio em relação ao aeróbio está no seu baixo consumo de energia.

Segundo Guerrero et al. (2015), comparando-se os resultados de um processo aeróbio, onde aproximadamente 60% da matéria orgânica é consumida durante a síntese de uma nova biomassa, enquanto 40% da energia é perdida em forma de calor de reação, no processo anaeróbio cerca de 90% da energia existente no substrato é retida como biogás e apenas 7% da energia inicial é perdida no calor de reação.

Além disso, 95% da matéria orgânica é convertida em biogás e apenas 5% em biomassa, já no aeróbio apenas 50% é convertido em CO₂ e 50% em biomassa, ou seja, o processo anaeróbio de produção de biogás não só economiza, como também gera ou recupera energia através da digestão anaeróbia.

1.2. Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia se caracteriza como um processo de digestão microbiológica que ocorre na ausência de oxigênio, basicamente em 4 etapas: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese. O processo resulta na conversão da matéria orgânica em biogás, principalmente gás metano e dióxido de carbono, que depende da composição do efluente a ser tratado e das condições em que o sistema é desenvolvido, colaborando ou não para o completo desenvolvimento das etapas.

Na Hidrólise, o material orgânico é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular. As proteínas são degradadas por meio de polipeptídeos formando aminoácidos, já os lipídios são convertidos em ácidos graxos e glicerina. Esses monômeros simples são utilizados pelas bactérias fermentativas na conversão de material orgânico em biogás e a velocidade dessa etapa pode limitar todo o processo de conversão (FORESTI et al., 2006).

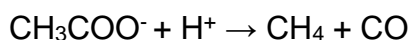
Os compostos gerados na etapa anterior são utilizados pelas bactérias fermentativas, em sua maioria anaeróbia obrigatórias, onde no processo de fermentação, os substratos são utilizados como doadores e aceptores de elétrons

(METCALF; EDDY, 2003) resultando na excreção de substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGV), álcoois, ácido láctico e compostos minerais como CO_2 , H_2 , NH_3 , H_2S entre outros.

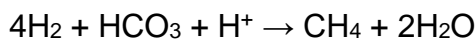
Algumas bactérias facultativas podem ainda atuar na metabolização do material orgânico por via oxidativa, utilizando oxigênio dissolvido que pode estar presente e possivelmente se tornar uma substância tóxica para as bactérias metanogênicas (CAMPOS, 1999). Esse processo é denominado Acidogênese.

Na acetogênese os produtos intermediários da acidogênese são novamente fermentados para produção de acetato, CO_2 e hidrogênio que são os substratos precursores da formação de metano (METCALF; EDDY, 2003). Cerca de 70% da Demanda Química de Oxigênio (DQO) digerida é convertida em ácido acético enquanto os 30% restante é concentrado no hidrogênio formado (CAMPOS, 1999).

Por fim, a metanogênese acontece através das arqueias acetotróficas, reduzindo o ácido acético ou pelas hidrogenotróficas, reduzindo o dióxido de carbono, através das reações (I) e (II).



(I)



(II)

Os organismos acetotróficos crescem em menor velocidade que as hidrogenotróficas de modo que elas limitam a velocidade de transformação do material orgânico complexo (FORESTI et al., 2006).

Além desses componentes, ainda pode haver a presença de oxidantes que favorecem o desenvolvimento de bactérias de catabolismo oxidativo (CAMPOS, 1999). O Nitrato e o Sulfato são oxidantes capazes de promover processos alternativos que podem ser interessantes de acordo com o objetivo desejado. Por se tratar de esgotos sanitários, geralmente, o nitrato é encontrado em pequenas quantidades, já o sulfato é encontrado em elevadas quantidades, seja de forma natural, ou devido a processos industriais e utilização de produtos domésticos com esse componente.

A presença desses oxidantes pode trazer alguns problemas aos reatores de tratamento anaeróbio, a exemplo dos compostos de enxofre que proporcionam uma etapa diferenciada na digestão anaeróbia a sulfetogênese. Em consequência disso, emissões gasosas indesejáveis acabam tornando a aplicação do tratamento anaeróbio limitado.

1.3. Sulfetogênese

O enxofre está presente de forma natural nos corpos hídricos e é encontrado principalmente nas formas de: sulfato (SO_4^{2-}), sulfeto (H_2S , HS^- , S^{2-}), enxofre elementar (S^0) e compostos orgânicos sulfídricos (R-SH). É considerado um dos ciclos mais complexos que existem, pois possui vários estados intermediários de valência (LIN et al., 2018; MUYZER; STAMS, 2008).

Esses intermediários são decorrentes de reações bioquímicas diretamente ligadas às condições ambientais, como pH, potencial de oxirredução e temperatura (PAUL; CLARK, 1989; SCHMIDELL et al., 2007) e aos ciclos de carbono, nitrogênio e fósforo por possuírem propriedades bioquímicas análogas.

O sulfato é encontrado em águas de abastecimento e águas residuárias domésticas oriundos das fezes em concentração média de $30 \pm 20 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ (METCALF; EDDY, 2003). Esses valores variam de acordo com as condições e regiões coletadas, no Brasil e na Colômbia valores entre 40 a $70 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ foram relatados em algumas pesquisas de tratamento anaeróbio.

Vários reatores UASB apresentaram problemas devido à presença de elevadas concentrações de sulfato no esgoto, como no Egito com concentrações entre 100-500 $\text{mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ (VAN HAANDEL; VANDER LUBBE, 2012; LIMA et al., 2015).

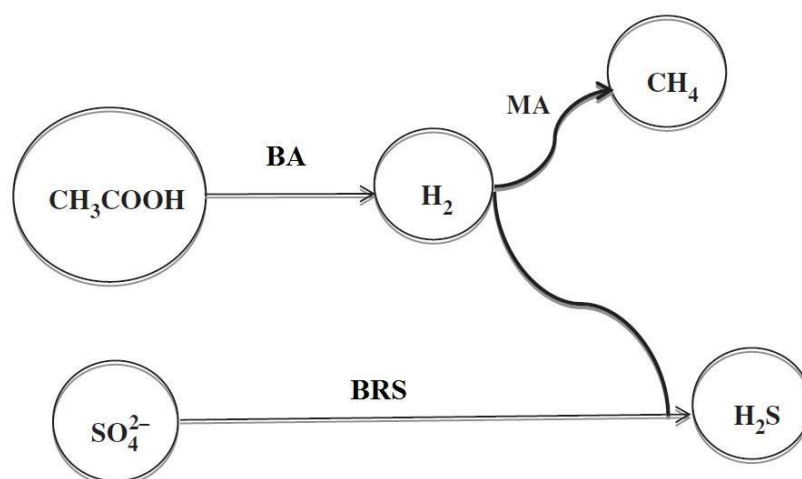
A sulfetogênese é o processo que ocorre em condições anaeróbias, no qual a presença de sulfato permite o desenvolvimento das Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) que degradam a matéria orgânica (ZHANG, 2013; SOUZA et al., 2017; RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017) e H_2 utilizando-os como doadores de elétrons, reduzindo o sulfato e outros componentes a base de enxofre a sulfeto gasoso e dissolvido (AUGUET et al., 2016; CHERNICHARO, 2007; WU et al., 2018).

Há uma competição entre a sulfetogênese e a metanogênese, pois os organismos redutores de sulfato podem adotar caminhos metabólicos diferentes para a conversão da matéria orgânica, podendo ser por meio da oxidação incompleta, na qual os organismos preferem a conversão do substrato para acetato e utilizam etanol como doador de elétrons (HAO et al., 2014; WU et al., 2018) ou pela oxidação completa convertendo principalmente o acetato em CO_2 ou HCO_3^- .

Ambas apresentam vantagens termodinâmicas e cinéticas na digestão anaeróbia, mas as bactérias redutoras de sulfato de oxidação podem superar as arqueias metanogênicas e elevar ainda mais a concentração de sulfeto no reator (CHEN et al., 2012; WU et al., 2018).

Essa competição é ilustrada na Figura 1, demonstrando que os digestores anaeróbios são projetados e operados para estimular o crescimento das arqueias metanogênicas, mas há uma competição entre elas e as BRS que resultam em uma queda na produção de metano. Ou seja, a sulfetogênese ocorre às custas da metanogênese. Como resultado, não só o rendimento de metano é reduzido, mas o ácido sulfídrico corrosivo é gerado no gás residual do digestor (SANTOS et al., 2013).

Figura 1 – Competição entre as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e os metanógenos pelos elétrons produzidos pela bactéria acetogênica (BA) durante a oxidação do acetato.



Fonte: Adaptada de Spanjers et al. (2002)

Além disso, se uma menor quantidade de elétrons é destinada a metanogênese, há um declínio na produção de biogás, prejudicando o reator caso o mesmo tenha como objetivo a produção de energia (POKORNA; ZABRANSKA, 2015) deixando o sistema com acúmulos de intermediários metabólicos como AGV, tornando o reator mais ácido, diminuindo sua eficiência na remoção da DQO e provavelmente provocando um colapso no processo (WU et al., 2018).

1.4. Problemática do Sulfeto

A redução do sulfato a sulfeto pode gerar uma combinação com hidrogênio formando sulfeto de hidrogênio (H_2S) que é um gás extremamente tóxico, corrosivo e de odor desagradável (SUBTIL, 2012).

Ele pode ser gerado nos sistemas de coleta e interceptação de esgoto, antes mesmo de passar pelo tratamento anaeróbio, pelas camadas de biofilme fixadas nas paredes interiores ou em depósitos de lodo acumulados no inferior das tubulações (WEF, 2004).

O tipo de sulfeto depende do pH. Em um meio ácido, o sulfeto será volátil em forma de H_2S ; em um meio neutro, o HS^- é a forma predominante e em um meio básico, S^{2-} é a forma dominante (KOYDON, 2004; VAN HAANDEL E VANDER LUBBE, 2012).

Diversos compostos podem ser identificados como causadores de odor em gases residuais resultantes do processo de tratamento anaeróbio, como os compostos de nitrogênio, fenóis, aldeídos, álcoois e ácidos orgânicos (MORAES, 2012), contudo, quando comparados com os compostos de enxofre, acabam possuindo limites de percepção muito elevados (VAN LANGENHOVE; DE HEYDER, 2001).

Isto porque, os compostos de enxofre, principalmente o H_2S , podem ser detectados pelo sistema olfativo humano em baixíssimas concentrações, cerca de 5 ppb (LUPATINI, 2007; CARVALHO, 2013) e 0,3 ppm, concentrações essas que não podem ser mensuradas nem mesmo pelos aparelhos mais sensíveis de monitoramento de H_2S (RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017).

Além disso, o sulfeto é corrosivo e pode causar danos às paredes de reatores feitos de concretos, sistemas de esgotamento e encanamentos de aço (KRAYZELOVA et al., 2015; NGUYEN; KHANAL, 2018; PIKAAR et al., 2014).

1.5. Alternativa de Tratamento

Diante dessa problemática, diversas alternativas de pós-tratamento vêm sendo estudadas, entre elas, processos físico-químicos, como a absorção, adsorção, precipitação dos sulfetos pela adição de substâncias metálicas (ferro, zinco e chumbo), aumento do pH por substâncias alcalinas, adição de oxidantes ou biocidas (LIU et al., 2014).

No entanto, todas essas alternativas são caracterizadas, no geral, pelo alto custo de implantação, alto consumo de produtos químicos e de energia com procedimentos de altas temperaturas e pressão, além de gerar subprodutos indesejáveis (LIN et al., 2018).

A conversão biológica de enxofre no tratamento de águas residuárias, está baseada em processos que foram desenvolvidos principalmente para de acordo com Zhang et al. (2008).

- Controle da formação de sulfeto.
- Volatilização de sulfeto de hidrogênio.
- Oxidação química e biológica de sulfeto.
- Precipitação dos sulfetos metálicos.

A maioria destes processos combina uma etapa biológica (redução de sulfato) com uma etapa química (oxidação química de sulfeto) visando a eliminação do perigo que é a formação de sulfeto ou recuperação do enxofre elementar como um recurso (VISSER, 1995; LENS et al., 2000).

Em termos de eficiência, em uma análise qualitativa das principais características de cada método indica que a combustão direta e os métodos bioquímicos, particularmente, os biofiltros são os que reúnem um maior conjunto de vantagens na remoção de gases residuais emitidos em reatores anaeróbios, principalmente por se encontrarem em baixas concentrações (CHERNICHARO, 2010).

O tratamento biológico se baseia na utilização de microrganismos capazes de oxidar por via biológica o sulfeto e, diferente de outros tipos de tratamento que

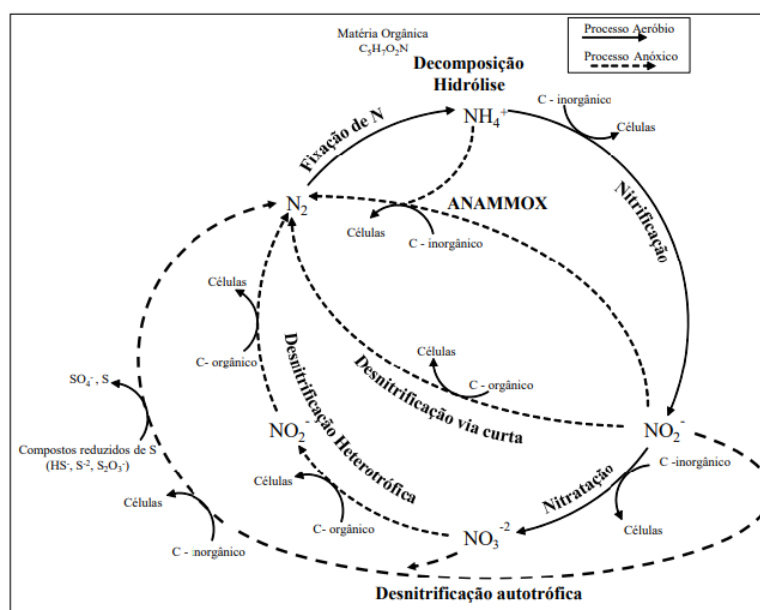
apenas transferem o problema da poluição para outra fase, o tratamento biológico transforma os poluentes em compostos inócuos para o meio ambiente a partir da oxidação biológica (OYARZÚN et al., 2003).

Os métodos biológicos apresentam baixo custo operacional e baixa ou nenhuma utilização de produtos químicos (GUERRERO et al., 2015; KRAYZELOVA et al., 2015; MAHMOOD et al., 2007). Atualmente, uma das linhas de pesquisa adotada (WHANG, 2015; CABRAL et al., 2020; BRITO, 2020) considera a remoção de sulfetos utilizando a desnitrificação autotrófica, na qual os compostos oxidados de nitrogênio são utilizados como receptores de elétrons na oxidação de compostos reduzidos de enxofre.

1.6. Desnitrificação

A desnitrificação é o processo de redução de nitrato ou nitrito, convertidos em gás nitrogênio, através de doadores de elétrons (CAPUA et al., 2019). Esses doadores podem ser de origem orgânica, caracterizando a desnitrificação heterotrófica ou inorgânica, caracterizando a desnitrificação autotrófica. A conversão acontece através de microrganismos em ambiente anóxico pela respiração anaeróbia. A Figura 2 apresenta as principais rotas metabólicas exploradas em sistemas biológicos de remoção de nitrogênio.

Figura 2 – Rotas metabólicas exploradas em sistemas biológicos de remoção de nitrogênio.



Fonte: Silva (2016)

A desnitrificação heterotrófica é amplamente utilizada no tratamento de águas residuárias e utiliza a matéria orgânica como fonte de carbono, sendo proveniente da própria água residuária e do lodo ou de fontes exógenas, como metanol ou etanol.

Geralmente é utilizada em pós-tratamentos anaeróbios, sendo a maior parte da matéria orgânica já degradada, necessitando assim, da adição de fontes de carbono externas, o que encarece o processo, além de causar uma maior produção de lodo em alguns casos.

Com a finalidade de minimizar custos e melhorar a eficiência de tal processo, pesquisas que utilizam a desnitrificação autotrófica, através da utilização de compostos de enxofre como doadores de elétrons, vêm ganhando cada vez mais notoriedade devido a seus benefícios. O maior deles, a remoção simultânea de compostos nitrogenados que são altamente tóxicos ao meio ambiente e compostos de enxofre, que além da corrosão e toxicidade, possuem alta taxa de excreção de gases odoríferos.

No processo de remoção de sulfeto por meio da desnitrificação autotrófica, o processo de desnitrificação, ou seja, a redução de compostos de nitrogênio, e a oxidação de sulfetos são combinadas, na qual o nitrato e nitrito desempenham o papel de aceptores de elétrons, estes sendo provenientes do H_2S ou de suas formas ionizadas ($\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$), removendo ambos de forma simultânea (SOUSA et al., 2008; SPOSOB et al., 2018; SPOSOB; BAKKE; DINAMARCA, 2017).

As bactérias oxidativas de enxofre são quimiotróficas e tem como fonte de energia nitrito e nitrato em espécies anóxicas que servem como aceptores de elétrons para os elétrons liberados na oxidação de sulfetos (KRAYZELOVA et al., 2015). Essas bactérias também são capazes de usar outras formas de compostos de enxofre reduzidos como doadores de elétrons para a desnitrificação autotrófica (MANCONI; CARUCCI; LENS, 2007; MORAES; SOUZA; FORESTI, 2012; SHOW; LEE; PAN, 2013).

Em suma, a ação de microrganismos quimiolitotróficos promove a desnitrificação utilizando os compostos oxidados de nitrogênio como receptores de elétrons e compostos inorgânicos reduzidos de enxofre como doadores de elétrons. Entre estes compostos estão o sulfeto (S^{2-}), enxofre elementar (S^0), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e sulfito (SO_3^{2-}) (BERISTAIN-CARDOSO et al., 2006).

Este processo alternativo de desnitrificação apresenta como principais vantagens, em relação à desnitrificação heterotrófica, a menor produção de lodo, necessidade de controle menos rígido de dosagem de doadores de elétrons, e doadores de elétrons mais baratos que materiais orgânicos (KIM et al., 2003). No caso de águas residuárias provenientes do tratamento anaeróbio, esse custo é levado a zero pela disponibilidade dos sulfetos.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as reações com nitrato e nitrito.

Tabela 1 – Reações de oxidação do sulfeto utilizando nitrato como acceptor de elétrons.

	Reações de oxidação do sulfeto utilizando nitrato:	Energia Livre de Gibbs	Referência Bibliográficas
I	<i>Completa</i> $5\text{HS}^- + 8\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-3848 kJ/mol	MAHMOOD et al., (2007)
	$\text{HS}^- + 1,6\text{NO}_3^- + 0,6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 0,8\text{N}_2 + 0,8\text{H}_2\text{O}$	-744,3kJ/reação	HANSELMANN apud CIRNE et al., (2008)
	<i>Parcial</i> $\text{HS}^- + 0,4\text{NO}_3^- + 1,4\text{H}^+ \rightarrow \text{S}^0 + 0,2\text{N}_2 + 1,2 \text{H}_2\text{O}$	-196,3 kJ/reação	BERISTAIN-CARDOSO et al., (2006)

Fonte: Elaboração Própria (2020).

Tabela 2 – Reações de oxidação do sulfeto utilizando nitrito como acceptor de elétrons.

	Reações de oxidação do sulfeto utilizando nitrito:	Energia Livre de Gibbs	Referência Bibliográficas
	<i>Completa</i> $\text{HS}^- + 2,67 \text{NO}_2^- + 1,67 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 1,33 \text{N}_2 + 1,33\text{H}_2\text{O}$	-920,4 KJ/reação	HANSELMANN apud CIRNE et al.,(2008)
	<i>Parcial</i> $\text{HS}^- + 0,67 \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{S}^0 + 0,33 \text{N}_2 + 1,33 \text{H}_2\text{O}$	-240,3 KJ/reação	HANSELMANN apud CIRNE et al.,(2008)

Fonte: Elaboração Própria (2020).cirn

Nas Tabelas 1 e 2, pode-se observar que as reações com nitrato e nitrito podem ocorrer de forma completa, tendo como produto o sulfato e o nitrogênio gasoso, ou parcial, na formação de um intermediário, o enxofre elementar. De acordo com a energia livre de Gibbs, a reação mais favorável termodinamicamente são aquelas onde há a reação completa formando o sulfato como produto final, mas alguns trabalhos têm como objetivo a obtenção de enxofre elementar para posteriores utilizações, realizando a indução dessas reações de acordo com as condições necessárias (CAPUA et al., 2019).

2. METODOLOGIA

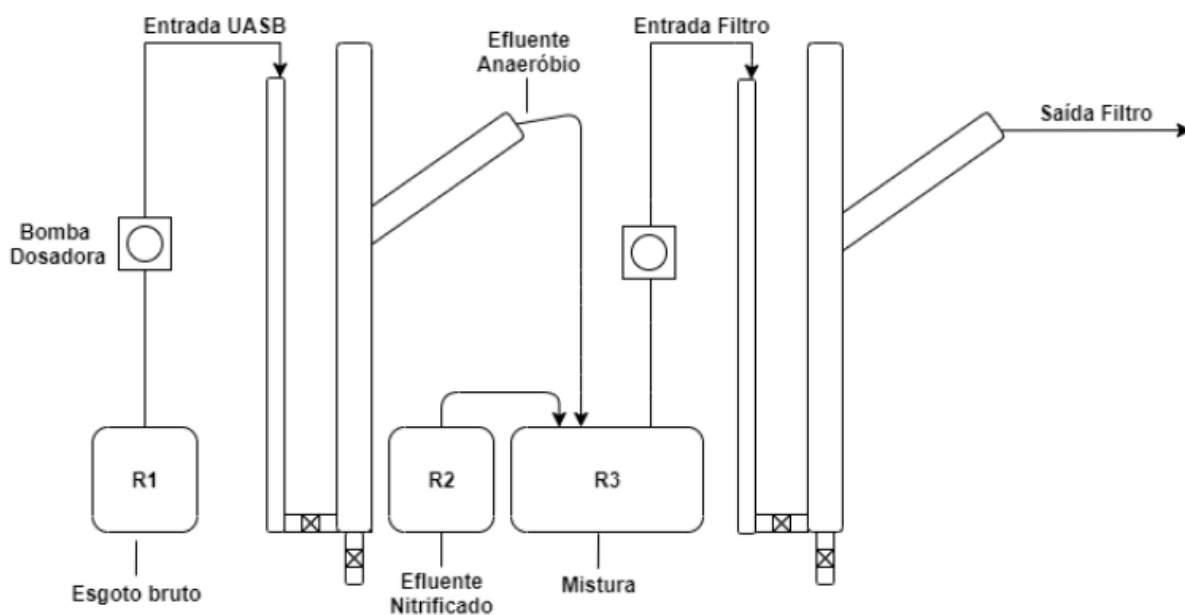
2.1. Caracterização da Área Experimental

A pesquisa foi realizada na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgoto Sanitários (EXTRABES), pertencente a Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA) cedida a UEPB para utilização da realização de pesquisas, que está localizada em Campina Grande – PB.

2.2. Sistema Experimental

Na Figura 3 é apresentado o sistema operacional utilizado nos experimentos.

Figura 3 – Representação do sistema experimental.



Fonte: Silva (2020).

Consistiu em um reator do tipo UASB inoculado com lodo proveniente de um tratamento anaeróbio, seguido de um Filtro Anóxico preenchido com espumas de poliuretano utilizado como meio de suporte para agregar biofilme. Ambos com capacidade volumétrica de 2 litros, com 50mm de diâmetro e 90 cm de altura.

O efluente a ser tratado era proveniente do receptor Leste do sistema de coleta de esgoto da cidade de Campina Grande.

Coletava-se 8 litros/dia diretamente do receptor, o qual era introduzido no reator UASB recebendo tratamento em um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 6 horas. Depois de tratado, o efluente era coletado e unido a 4 litros de um efluente nitrificado proveniente de um reator aeróbio, sendo assim, 12 litros de efluente eram posteriormente introduzidos ao filtro anóxico sendo tratados em um TDH de 4 horas.

2.3. Análises Experimentais

As análises foram baseadas em testes físico-químicos, que caracterizaram e correlacionaram a concentração de nitrato na oxidação do sulfeto. Os indicadores de acompanhamento foram: DQO, AGV, alcalinidade, pH, nitrato, nitrito, íon amônio, sulfeto, sulfato e enxofre elementar. Todos tiveram como referência os métodos do APHA/AWWA/WEF (2012), exceto a análise de enxofre elementar que seguiu o método de Cloreto de Bário de Jorgensen et al. (1979).

As análises visavam o melhor acompanhamento dos processos que ocorriam no interior dos reatores, sendo assim, os afluentes e efluentes de ambos os reatores eram coletados e realizados testes uma vez por semana, exceto as frações de enxofre que eram realizadas duas vezes por semana.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de avaliar a remoção simultânea de Nitrogênio e Sulfeto no sistema experimental, apresenta-se na Tabela 3 os parâmetros avaliados no monitoramento do reator UASB seguido do Filtro Anaeróbio durante 4 meses.

Tabela 3 – Dados comparativos de DQO, pH, Alcalinidade e AGV dos efluentes e afluentes do reator UASB e Filtro Anóxico.

	Reator UASB		Filtro Anóxico	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
<i>DQO (mgO₂/L)</i>	484±70,0	197±60,7	98±38,8	45±31,1
<i>AGV (mgHAc.L⁻¹)</i>	81,25±16,81	30,1±13,10b	23,83±6,33	17,49±6,64
<i>ALCALINIDADE (mgCaCO₃.L⁻¹)</i>	197,5±18,39	214,35±27,92	162,43±14,09	169,92±22,63
<i>pH</i>	7,12	7,20	7,22	7,32

Fonte: Elaboração Própria (2020).

Inicialmente, verificando-se os parâmetros gerais dispostos na Tabela 3, observa-se que no efluente de entrada, os valores médios da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi de 484 mgO₂/L e em sua saída 197 mgO₂/L, havendo uma remoção de 59,3% atendendo às expectativas quando se trata de um reator UASB, visto que na literatura é registrado remoção na faixa de 50 a 70%.

Essa remoção também é observada no filtro anaeróbio, onde no efluente de entrada foi verificado 98 mgO₂/L e na sua saída 45 mgO₂/L. Essa remoção indica que uma possível desnitrificação heterotrófica tenha ocorrido, pois houve consumo de matéria orgânica sendo a mesma possivelmente utilizada como doador de elétrons.

A alcalinidade também confirma essa hipótese pois em ambos os reatores houve uma recuperação de alcalinidade, no reator UASB com entrada de 197 mgCaCO₃.L⁻¹ e saída de 214 mgCaCO₃.L⁻¹. De forma análoga, no filtro anóxico o maior valor de entrada sendo de 162 mgCaCO₃.L⁻¹ e valor de saída de 169 mgCaCO₃.L⁻¹.

Essa recuperação é característica de bactérias heterotróficas, sendo benéfica ao sistema já que auxilia no tamponamento do mesmo, informação que se confirma verificando os valores de pH do sistema que se mantiveram neutros durante todo o processo.

Os ácidos graxos voláteis apontam uma produção e consumo proporcionais, ou seja, a medida em que eram produzidos, eram em mesma medida consumidos, indicando o equilíbrio da digestão anaeróbia em todo o processo, possuindo valores de entrada, no reator UASB, de cerca de 81 mgHAc.L⁻¹ e valores de saída em torno de 30 mgHAc.L⁻¹. De mesmo modo, no filtro anóxico com entrada de 23 mgHAc.L⁻¹ e saída de 17 mgHAc.L⁻¹.

A Tabela 4 aborda um comparativo geral das Frações de Nitrogênio e Enxofre, destacando as remoções que ocorrem durante o processo e em cada reator.

Tabela 4 – Parâmetros das frações de Nitrogênio e Enxofre dos efluentes e afluentes do reator UASB e Filtro Anóxico.

	Reator UASB		Filtro Anóxico	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Nitrato (mgN-NO³/L)	1,14±0,30	01,10±0,31	5,10±2,86	1,40±1,13
Nitrito (mgN-NO²/L)	0,23±0,13	00,29±0,18	1,24±1,15	0,30±0,20
Íon Amônio (mgNNH₄/l)	30,7±5,50	26,46±5,30	22,30±3,86	17,00±3,00
Sulfeto (mgS/l)	4,85±5,10	20,80±7,64	2,50±2,33	0,57±0,33
Sulfato (mgS/l)	16,59±3,54	6,50±6,05	13,34±2,76	14,20±7,50
Enxofre (mgS/l)	3,81±1,84	3,34±01,70	3,80±3,14	2,30±1,80

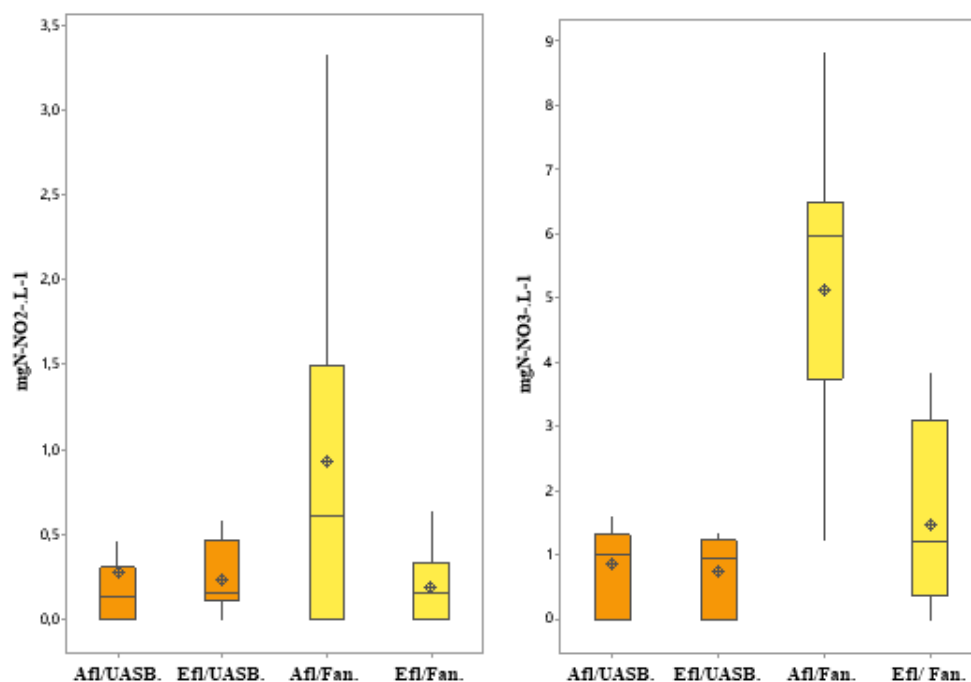
Fonte: Elaboração Própria (2020).

Observa-se no reator UASB baixas concentrações de nitrato e nitrito, visto que se trata de um efluente proveniente de esgoto sanitário não tendo alterações significativas em seus valores por se tratar de um reator anaeróbio.

Já no Filtro Anaeróbio, o efluente de entrada recebe uma carga das frações de nitrogênio provenientes do reator aeróbio do qual foram coletadas, entrando no sistema com valores médios de nitrato e nitrito de 5,1±2,86 mgN-NO³/L e

1,24±1,15 mgN-NO²-/L. Essas concentrações são reduzidas a 1,4±1,13 mgN-NO³-/L e 0,3±0,2 mgN-NO²-/L respectivamente, indicando o processo de desnitrificação. As frações de Nitrogênio podem ser mais bem observadas na Figura 4, na qual estão dispostas de maneira comparativas nos dois reatores e suas variações de concentração durante o processo.

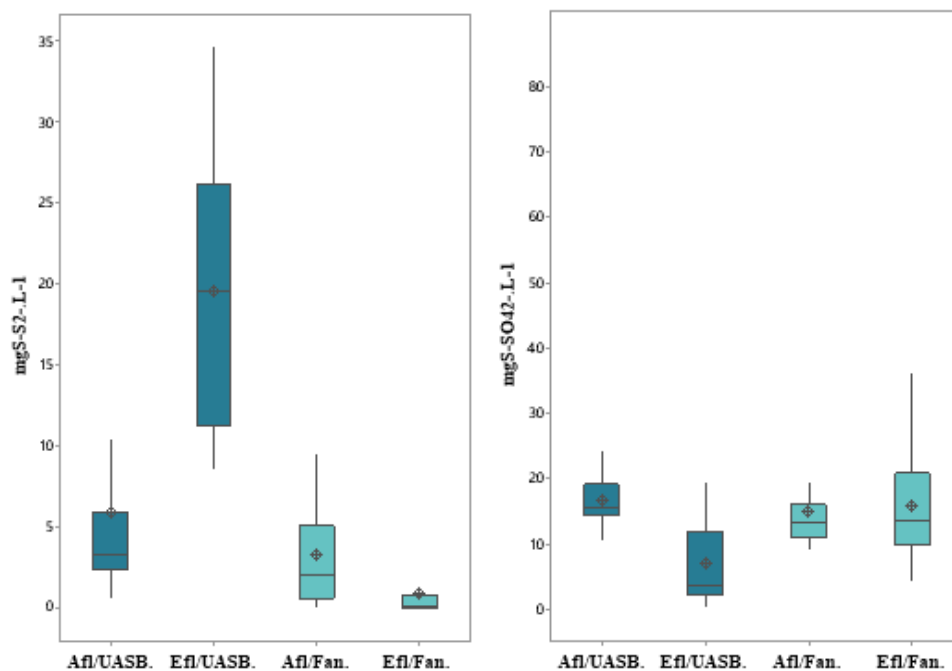
Figura 4 – Nitrito e Nitrato do Reator UASB e Filtro Anóxico.



Fonte: Elaboração Própria (2021)

Conforme ilustrado na figura 5, a concentração de sulfato e sulfeto identificadas no efluente de entrada são de 16,59±3,54 mg S-SO₄²⁻·L⁻¹ e 4,85±5,1 mg S-S²⁻·L⁻¹, respectivamente, atendendo as expectativas de concentração previstas na literatura. A concentração de sulfato é reduzida em 60%, enquanto a concentração de sulfeto quadruplica seu valor na saída do reator, indicando que o processo de sulfetogênese ocorreu de forma significativa. As concentrações de enxofre elementar permaneceram na mesma faixa.

Figura 5 – Sulfato e Sulfeto do Reator UASB e Filtro Anóxico.



Fonte: Elaboração Própria (2021)

As frações de enxofre no Filtro anóxico induzem a hipótese de que uma possível desnitrificação autotrófica tenha ocorrido, já que as concentrações de sulfeto reduziram de $2,5 \pm 2,33$ para $0,57 \pm 0,33$ S-S₂-.L- e as concentrações de sulfato aumentaram de $13,34 \pm 2,76$ para $14,2 \pm 7,5$ S-SO₄2-.L-1 . Observa-se também que a concentração de enxofre elementar reduziu, indicando possivelmente que ele também tenha sido usado como doador de elétrons na desnitrificação autotrófica.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados avalia-se de forma positiva a utilização do reator de biomassa imobilizada, criando condições favoráveis a desnitrificação, visto que os parâmetros como DQO, AGV, alcalinidade e pH e confirmaram um sistema em perfeito equilíbrio.

Verificou-se a remoção simultânea dos compostos oxidados de nitrogênio e dos compostos reduzidos de enxofre através da desnitrificação autotrófica. Houve uma remoção de mais de 90% de sulfeto comparando-se a sua concentração de saída do reator UASB, reduzindo sua concentração de valores de $20,8 \pm 7,64$ à $0,57 \pm 0,33$ mgS.L⁻¹.

Além disso, os compostos oxidados de Nitrogênio foram reduzidos suficientemente para atender as concentrações exigidas pela legislação, tendo concentração máxima de saída de Nitrato de $1,4$ mgN-NO³⁻.L⁻¹ e de Nitrito de $0,3$ mgN-NO²⁻.L⁻¹.

Conclui-se então a efetividade da desnitrificação autotrófica na remoção de compostos reduzidos de enxofre, minimizando os odores advindos da sua formação nos tratamentos anaeróbios, além disso, a remoção de compostos oxidados de Nitrogênio que são tóxicos para seres vivos e interferentes do processo.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Formation and impact of granules in fostering clean energy production and wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1696–1708, 2012.
- APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 22^a ed. Washington: American Public Health Association, 2012.
- AUGUET, O.; PIJUAN, M.; BORREGO, C. M.; GUTIERREZ, O. Control of sulfide and methane production in anaerobic sewer systems by means of Downstream Nitrite Dosage. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 1116–1125, 2016.
- BRITO, J.; VALLE, A.; ALMENGLO, F.; RAMÍREZ, M.; CANTERO, D. Progressive change from nitrate to nitrite as the electron acceptor for the oxidation of H₂S under feedback control in an anoxic biotrickling filter. **Biochemical Engineering Journal**, v. 139, n. September, p. 154–161, 2018.
- BERISTAIN-CARDOSO, R.; ALVAREZ, R. S.; ROWLETTE, P.; FLORES, E. R.; GOMEZ, J.; FIELD, J. 2006. Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions. **Biotechnol Bioeng**. 95, 1148–1157.
- CABRAL, L. L. B., SOUSA, J. T., LOPES, W. S. et al. Performance of Anaerobic Hybrid Reactor with Post-Treatment in Intermittent Flow Sand Filter: a Sulfide-Oxidizing Bioprocess for the Treatment of Sanitary Sewage Using Nitrate as Electron Acceptor. **Environ. Process.**, v.7, p. 1095–1109 (2020).
- CAMPOS, J. R. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbico e Disposição Controlada no Solo. **Prosab**, n. 1, p.436, 1999.
- CAPUA, F. DI.; PIROZZI, F.; LENS, P. N. L.; ESPOSITO, G. Electron donors for autotrophic denitrification. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, n. 3, p. 922–937, 2019.
- 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, C.; ZHOU, X.; WANG, A.; WU, D.; LIU, L.; REN, N.; LEE, D. J. Elementary sulfur in effluent from denitrifying sulfide removal process as adsorbent for zinc(II). **Bioresource Technology**, v. 121, p. 441–444, 2012.
- CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R. M.; SOUZA, C. L.; MELO, G. C. B. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15, n.3, p. 229-236, 2010.
- CHERNICHARO, C. A. L., 2007. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Reatores Anaeróbios. 2^a ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 496 p.3.
- CIRNE, D. G.; ZEE, VAN DER F.; POLANCO, M. F. Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 2008.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M. Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 2006.

GUERRERO, L.; MONTALVO, S.; HUILIÑIR, C.; CAMPOS, J. L.; BARAHONA, A.; BORJA, R. Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes: A review. **Environmental Review**, v. 100, n. November, p. 1–61, 2015.

HANSELMANN, K. W. Microbial energetics applied to waste repositories. **Experientia** 47:645-687.

HAO, T. WEI; XIANG, P. YU; MACKEY, H. R.; CHI, K.; LU, H.; CHUI, H. KWONG.; LOOSDRECHT, M. C. M. VAN.; CHEN, G. HAO. **A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment. Water Research**. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.043>>. **Journal**, v. 362, n. 3, p. 922–937, 2019.

JORGENSEN, B. B.; KUENEN, J. G.; COHEN, Y. Microbial transformations of sulfur compounds in a stratified lake (Solar Lake, Sinai). **Limnology and Oceanography**, v. 24, n.5, p.799-822, 1979.

KIM, I. S.; ZUBAIR, A.; YOO, Y. B.; BUM, M. S.; OH, S. E. Nitrate removal by simultaneous sulfur utilizing autotrophic and heterotrophic denitrification under different organics and alkalinity conditions: batch experiments. **Water Sci Technol**, v. 47, n. 1, p. 237-244, 2003.

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

KRAYZELOVA, L.; BARTACEK, J.; DÍAZ, I.; JEISON, D.; VOLCKE, E. I. P.; JENICEK, P. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n.4, p. 703–725, 2015.

LENS P. N. L., SIPMA, J., HULSHOFF POL L. W., LETTINGA G., 2000. **Effect of nitrate on acetate degradation in sulfidogenic staged reactor**. **WATER RESEARCH**, v.34, n.1, p. 31-42.

LIMA, J. F.; ANDRADE, D.; LEÔNIO, L.; HENRIQUE, I. N.; SOUSA, J. T. Avaliação da remoção de sulfetos em reator anaeróbio híbrido. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. XXVIII., 2015, Rio de Janeiro.

LIN, S.; MACKEY, H. R.; HAO, T.; GUO, G.; LOOSDRECHT, M. C. M. VAN.; CHEN, G. Biological Sulfur Oxidation in Wastewater Treatment: A Review of Emerging Opportunities. **Water Research**, v. 143, p. 399–415, 2018

LIU, Y.; WU, C.; ZHOU, X.; ZHU, D. Z.; SHI, H. Sulfide elimination by intermittent nitrate dosing in sewer sediments. **JES**, v. 27, p. 259-265, 2014.

LUPATINI, G., et al., 2007. 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.

MAHMOOD, T.; ELLIOTT, A. Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. **Water Research**, v. 41, n. 19, p. 4273-4286, 2007.

MANCONI; CARUCCI, A.; LENS, P. Combined Removal of Sulfur Compounds and Nitrate by Autotrophic Denitrification in Bioaugmented Activated Sludge System. **Biotechnology and bioengineering**, v. 9, n. 4, p. 3251–3253, 2007.

METCALF & EDDY, 2003. Inc. Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse. 4. ed. New York, **McGraw-Hill Book**, 1815 p.6.

MORAES, B. S.; SOUZA, T.S. O.; FORESTI, E. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 9, p. 1395–1401, 2012

MUYZER, G.; STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. v. 6, n. June, 2008.

NGUYEN, D.; KHANAL, S. K. A little breath of fresh air into an anaerobic system: How microaeration facilitates anaerobic digestion process. **Biotechnology Advances**, v. 36, n.7, 2018.

OYARZÚN, P.; ARANCIBIA, F.; CANALES, C.; AROCA, G.E. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulfide using *Thiobacillus thioparus*. **Process Biochemistry**, v.39, n.2, p. 165-170, 2003

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

PIKAAR, I.; SHARMA, K. R.; HU, S.; GERNJAK, W.; KELLER, J.; YUAN, Z. Reducing sewer corrosion through integrated urban water management. v. 345, n. 6198, p. 812–815, 2014.

POKORNA, D.; ZABRANSKA, J. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 6, p. 1246–1259, 2015.

RUBRIGHT, M.; PEARCE, L. L.; PETERSON, J. Environmental toxicology of hydrogen sulfide. **Nitric Oxide – Biology and Chemistry**, v. 71, p. 1-13, 2017.

SANTOS, J. M.; SÁ, L. M.; JUNIOR, N. C. R.; HORAN, N., 2013. Kinetic models of hydrogen sulphide formation in anaerobic bioreactors. **Environmental Technology Reviews**, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/21622515.2013.782574>>, Londres, v.2, n. 1, p. 45-54, Dezembro, 2014

SCHMIDELL NETTO, W.; SOARES, H. M.; ETCHEBEHERE, C.; JAVIER, M. R.; BERTOLA, N. C.; MARTÍN, C. E., 2007. Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Florianópolis, p.533-566.

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

SILVA, B. G. **Efeitos do tempo de aeração no desempenho de reator de leito estruturado e aeração intermitente usado para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluente de reator UASB**, 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

SILVA, P. I. S. **Remoção de sulfetos em sistemas anaeróbios utilizando efluente nitrificado**, 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2020.

SOUSA, J. T., SANTOS, K. D, HENRIQUE, I. N.; Anaerobic digestion and the denitrification in UASB reactor. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, v.2, n.2, p.63-67. Disponível em: <<https://doi.org/10.4090/juee.2008.v2n2.063067>>, (2008).

SOUSA, K. A. Avaliação da biogênese de sulfeto sob diferentes concentrações de bactérias redutoras de nitrato, bactérias redutoras de sulfato e nitrato, 2009, p. 141(Tese de Doutorado) Programa de Pós Graduação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

SOUZA, T. S.O. Desnitrificação autotrófica usando sulfeto como doador de elétrons para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores anaeróbios utilizados no tratamento de esgotos sanitários, 2011, p. 43-45 (Tese de Doutorado) Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2011.

SPANJERS, H.; WEIJMA, J.; ABUSAM, A.; Modelling the competition between sulphate reducers and methanogens in a thermophilic methanol-fed bioreactor. **Water Sci Technol**. 2002; v.45, p. 93–98.

SOUSA, J.T., LIMA, J.F., SILVA, V.C., LEITE, V.D., LOPES, W.S. (2017). Recovery of elemental Sulphur from anaerobic effluents through the biological oxidation of sulphides. **Environmental Technology**. v.38, p.529–537. Disponível em:<<https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1201148>>.

SPOSOB, M.; KWIATKOWSKA, A. CYDZIK.; BAKKE, R.; DINAMARCA, C. Temperature-induced changes in a microbial community under autotrophic denitrification with sulfide. **Process Biochemistry**, v. 69, n. March, p. 161–168, 2018.

SPOSOB, M.; BAKKE, R.; DINAMARCA, C. Metabolic divergence in simultaneous biological removal of nitrate and sulfide for elemental sulfur production under temperature stress. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 209–215, 2017.

SUBTIL, E. L.; CASSINI, S. T. A.; GONÇALVES, R. F., 2012. Sulfate and dissolved sulfide variation under low COD/Sulfate ratio in Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) treating domestic wastewater. **Ambi-Agua**, v. 7, n. 1, p. 130-139.

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

VAN LANGENHOVE, H.; DE HEYDER, B. Biotechnological treatment of sewage odours. *Odours in Wastewater Treatment: measurement, modelling and control*. London: **IWA Publishing**, 2001. p. 396-414.

VISSER, A., 1995. **The Anaerobic Treatment of Sulfate Containing Wastewater**. Ph.D Thesis. Wageningen Agricultural University, Wageningen, Netherlands.

WEF. Control of odors and emissions from wastewater treatment plants. Alexandria: Water Environment Federation, 2004/ van Langenhove, H.; de Heyder, B. Biotechnological treatment of sewage odours'. In: STUETZ, R.M.; FRECHEN, F.-B. (Ed.). *Odours in Wastewater Treatment: measurement, modelling and control*. London: **IWA Publishing**, 2001. p. 396-414.

WHANG, Z.; UCAR, D.; AKTAS, O.; YUTSEVER, A.; SAHINKAYA, E. Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 180-186, 2015.

WU, J.; NIU, Q.; LI, L.; HU, Y.; MRIBET, C.; HOJO, T.; LI, Y. A gradual change between methanogenesis and sulfidogenesis during a long-term UASB treatment of sulfate-rich chemical wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 168–176, 2018.

ZHANG, J.; ZHANG, Y.; CHANG, J.; QUAN, X.; LI, Q., 2013. Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic digestion underdissimilatory Fe (III) e Reducing conditions. **Water Research**, v. 47, p. 2033-2040.

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