PRISCILA ROSSETO CAMILOTI

RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR EM REATORES MICROAERADOS

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Versão Corrigida São Carlos, SP 2012

PRISCILA ROSSETO CAMILOTI

RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE ELEMENTAR EM REATORES MICROAERADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Engenharia Hidráulica e Saneamento).

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Versão Corrigida São Carlos, SP 2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Camiloti, Priscila Rosseto

C183r Recuperação de enxofre elementar em reatores microaerados / Priscila Rosseto Camiloti; orientador Marcelo Zaiat. — São Carlos, 2012.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento) — Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Tratamento de águas residuárias. 2. K_La . 3. Membranas de silicone. 4. Sulfeto. 5. Enxofre elementar. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira PRISCILA ROSSETTO CAMILOTI

Título da dissertação: "Recuperação de enxofre elementar em reator microaerado".

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Data da defesa: 30/03/2012

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Marcelo Zaiat (Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof^a. Dr^a. **Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Titular **Geraldo Lippel Sant'Anna Junior** (Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ) Amarach

Resultado:

aprovad

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Associado **Paulo Cesar Lima Segantine**

Prof. Titular Edson Cezar Wendland

Aos meus pais Ítalo e Suzi. À minha avó Joana. À minha tia Silvia Helena.

AGRADECIMENTOS

À Deus por simplesmente não poder deixar de reverenciar as suas diversas formas de manifestação.

Aos meus pais Ítalo e Suzi, minha irmã Silvana, minhas tias Silvia Helena, Sueli, Elvira, Nair e primos pelo suporte, consolo, e incansáveis conversas. A minha avó Joana por me ensinar o que é força. À família Camiloti. É a vocês que dedico cada hora de trabalho. Amo vocês.

Ao meu orientador Prof. Marcelo Zaiat pelo simples fato de nos orientar em tudo. Tenha certeza que as conversas no café farão toda a diferença em nossa vida (não só profissional). Minha admiração e respeito.

À professora Márcia Damianovic pelas infinitas visitas à câmara e pelos conselhos. Ao professor José Francisco Terán pelo apoio ao curso de Engenharia Ambiental e pela iniciação na vida científica. Ao aluno de iniciação científica Ricardo Almeida pela dedicação ao trabalho e apoio ao meu trabalho.

Ao meu querido Tiago Palladino pela paciência e amor. Obrigada por me ensinar o que é dedicação.

Aos amigos Ana Paula, Amanda, Daiane, Ivie, Milena, Murilo, Lênin, Lucas, Rafael (Mogi), Zé e Murilo pelos grandes momentos. (mais uma vez: o reator é seguro!!). Aos amigos Lênin e Rafael (Bazola), grandes companheiros em Prudente e São Carlos.

Aos amigos da turma de mestrado Filipe, Guilherme (Piu), Leandro, Lívia Botta, Mara, Rodrigo (Dico), Victor (Madruga), Vinícius e aos grandes alagoanos Felipe, Alberto, Mineiro, David, Irene. Sempre contribuindo com o nosso vocabulário.

Aos mais que companheiros Ana Barana, Ari, Bruna Moraes, Djalma, Daniel, Drika, Eduardo, Gustavo, Moacir e Pillar. Os conselhos e histórias estão além das rotas metabólicas!

Aqueles que foram um prazer enorme conhecer: Betão, Carol, Fabrício, Guilherme Peixoto, Jorge Luis Pantoja, Juliana, Lorena, Renata Piacentini, Rogério, Samantha, Theo, Tiago Martins.

À todos que de certa forma contribuíram com partes desse trabalho seja em apoio físico ou esclarecimentos.

Ao corpo técnico e administrativo: Eloísa, Maria Angela, Isabel, Sá e Pavi.

Ao departamento de Hidráulica e Saneamento.

À Capes e CNPq pela bolsa concedida. À FAPESP pelo auxilio financeiro.

Pensava que nós seguíamos caminhos já feitos, mas parece que não os há. O nosso ir faz o caminho.

(C. S. Lewis)

RESUMO

Camiloti, P. R. *Recuperação de enxofre elementar em reatores microaerados*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2012.

A ocorrência da redução biológica do sulfato resulta na formação de um produto indesejado, o sulfeto de hidrogênio, que pode ser removido sob condições limitadas de oxigênio. Os fatores que podem afetar a oxidação do sulfeto não estão bem elucidados e o processo de microaeração é pouco utilizado devido a limitações tecnológicas. Desta forma a oxidação química e bioquímica do sulfeto foi estudada em duas configurações de reatores que utilizam membrana polimérica porosa (membrana de silicone) como alternativa para microaeração. As configurações apresentam duas formas de microaeração, por pressão interna (Reator de membrana Submersa-RMS) e outra externa (Reator de Membrana Externa-RME) com aeração por troca atmosférica. Foram realizados ensaios de transferência de massa para determinação do coeficiente volumétrico global de transferência (K_La). Os resultados médios obtidos para o K_Ia foram de 0,10 h⁻¹ para o RMS e 0,154 h⁻¹ para o RME, confirmando a microaeração do meio. Os reatores foram operados a fim de avaliar a oxidação do sulfeto a enxofre elementar por via química e bioquímica em diferentes faixas de pH, pressão (para o RMS) e velocidade no interior da membrana (para o RME) por meio de planejamento fatorial. A oxidação química apresentou alta conversão do sulfeto a enxofre com percentual médio de 91,3% no RMS e 79,2% no RME e percentual médio de conversão a sulfato de 2,3% no RMS e 15,7% no RME. A oxidação bioquímica no RME apresentou valores médios de conversão de sulfeto a enxofre de 41,6% e de 52,8% para a conversão a sulfato. A oxidação de efluente de reator sulfetogênico também foi avaliada atingiu valores médios de 48,7% para a conversão a enxofre elementar 46,7% para a conversão de sulfeto a sulfato. O estudo das variáveis demonstrou que a variável que influenciou a oxidação foi o pH. A configuraçõa RMS apresentou problemas operacionais inviabilizando seu uso. O uso de membranas apresentou viabilidade de controle da microaeração através das variáveis operacionais, raio e espessura da membrana. Desta forma, devido à viabilidade operacional e os resultados obtidos, as configurações se mostraram uma alternativa viável a conversão do sulfeto a enxofre elementar.

Palavras chave: microaeração, KLa, membranas de silicone, sulfeto, enxofre elementar.

ABSTRACT

Camiloti, P. R. *Sulfur recovery in micro-aerobic reactors*. (Master Degree) – Departament de Hydraulics and Sanitation, School of Engineering of São Carlos – University of de São Paulo, 2012.

The occurrence of biological sulfate reduction results in the formation of unwanted hydrogen sulfide, which can be removal under oxygen-limiting conditions. Detailed knowledge of this process remains unclear and the micro aeration process was prevented by technological limitations. For these reasons, the chemical and biological oxidation of sulfide was studied in two configurations of reactors using porous polymer membrane (silicon membrane) as an alternative to micro aeration. The configurations present two forms of micro-aeration by internal pressure (Submerged Membrane Reactor- SMR) and an external one (External Membrane Reactor – EMR) with aeration by air exchange. The micro aeration was evaluated through the global oxygen mass transfer coefficient (K_La). The average results obtained for K_La were 0.10 h-1 for SMR and 0.154 h-1 for EMR, confirming the micro aeration. The settings were operated to evaluate the chemical and biochemical oxidation of sulfide to elemental sulfur by different variables: pH, pressure (for SMR) and flow/membrane area (for EMR) through factorial design. The chemical oxidation showed high sulfide conversion to sulfur, with mean value of 91.3% in SMR and 79.2% in EMR and conversion to sulfate of 2.3% in SMR and 15.7% in EMR. The biochemical oxidation in EMR showed mean values of sulfide conversion to sulfur of 41.6% and 52.8% for sulfate. The oxidation of sulfidogenic reactor effluent was evaluated and obtained mean values of 48.7% for conversion to elemental sulfur and 46.7% to sulfate. The variable studies showed that the variable pH is significantly for sulfide oxidation. The SMR presented operational problems invalidating their use. The use of membranes, showed a high viability due to its ability to micro aeration especially because of the operating variables, radius and membrane thickness. In general the reactors were efficient due the low sulfate yields. Thus the reactors proved are viable settings to the conversion of sulfide to elemental sulfur.

Key words: micro-aeration, KLa, silicon membranes, sulfide, sulfur.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Ciclo Do Enxofre5
Figura 3.2: Distribuição das formas de sulfeto para diferentes valores de pH7
Figura 3.3: Ciclo do enxofre e seus estados de oxidação13
Figura 3.4: Representação das etapas envolvidas no transporte de oxigênio desde a bolha até
o interior da célula17
Figura 4.1: Delineamento experimental: apresentação das etapas
Figura 4.2: Configuração de reator com membrana submersa (1-reservatório, 2- membrana
permeável a oxigênio, 3 manômetro digital, 4-entrada de oxigênio dissolvido, 5- agitador
magnético)
Figura 4.3: Cilindro de ar sintético utilizado para alimentação de gás para o reator de
membrana submersa24
Figura 4.4: Configuração de reator tubular com parede permeável a oxigênio25
Figura 4.5: Reatores de membrana submersa e de parede permeável em operação instalados
na câmara para controle de temperatura26
Figura 4.6: Representação esquemática do Reator Sulfetogênico. (A- representação do reator
de leito fixo e ordenado, B- Módulos, C- Corte da disposição do leito)27
Figura 4.7: Biorreator de leito fixo e ordenado. A-disposição do leito de espuma ao logo do
reator. B- disposição do leito na secção transversal. C- Biorreator em operação
Figura 4.8: Frascos com lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de produção
de papel reciclado em pH 8,0 (A), 9,0 (B) e 10,0 (C)
Figura 4.9: Representação do procedimento experimental
Figura 4.10: Representação esquemática das etapas estatísticas necessárias para a construção
das superfícies de resposta
Figura 5.1: Ajuste médio do modelo de Boltzman para os dados obtidos no ensaio com reator
de membrana submersa (RMS) sob agitação de 900 rpm
Figura 5.2: Ajuste médio do modelo de Boltzman para os dados obtidos no ensaio com reator
tubular de parede permeável (RME) sob agitação de 700 rpm
Figura 5.3: Determinação do K _L a para a faixa de pressão 1,25 a 1,5 bar obtida em RMS44
Figura 5.4: Determinação do KLa para a faixa de pressão 1,25 a 1,5 bar obtida em RMS44
Figura 5.5: Determinação do KLa para a faixa de pressão 1,25 a 1,5 bar obtida em RMS45
Figura 5.6: Determinação do KLa para a faixa de pressão 1,5 a 1,75 bar obtida em RMS45
Figura 5.7: Determinação do KLa para a faixa de pressão 1,5 a 1,75 bar obtida em RMS46
Figura 5.8: Determinação do KLa para a faixa de pressão 1,5 a 1,75 bar obtida em RMS46
Figura 5.9: Determinação do KLa para a faixa de pressão 1,75 a 2,0 bar obtida em RMS47
Figura 5.10: Determinação do KLa para a faixa de pressão 1,75 a 2,0 bar obtida em RMS 47
Figura 5.11: Determinação do KLa para a variável operacional: $v_s = 9.3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em
RME
Figura 5.12: Determinação do KL <i>a</i> para a variável operacional: v_s 9,3 m.h ⁻¹ obtida em RME.
Figura 5.13: Determinação do KL <i>a</i> para a variável operacional: $v_s = 9,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em
RME
Figura 5.14: Determinação do KL <i>a</i> para a variável operacional: $v_s = 37,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em
RME
Figura 5.15: Determinação do KL <i>a</i> para a variável operacional: $v_s = 37,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em
RME
Figura 5.16: Determinação do KL <i>a</i> para a variável operacional: $v_s = 37,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em
RME

Figura 5.17: Determinação do KL*a* para a variável operacional: $v_s = 67,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em Figura 5.18: Determinação do KLa para a variável operacional para a variável operacional: **Figura 5.19:** Determinação do KL*a* para a variável operacional: $v_s = 67.3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em Figura 5.20: Representação das estruturas resistivas na bolha. 1-resistência no filme gasoso dentro da bolha, 2- na interface gás líquido, 3- no filme líquido próximo à interface, 4- meio Figura 5.21: Representação das estruturas resistivas membrana de silicone submersa ao líquido (1) Resistência equivalente ao filme gasoso dentro da bolha; (2) Parede da membrana equivalente à interface gás-líquido; (3) Resistência equivalente ao filme líquido próximo à Figura 5.22: Representação das estruturas resistivas na membrana de silicone externa (1) Resistência equivalente ao filme gasoso dentro da bolha; (2) Parede da membrana equivalente à interface gás-líquido; (3) Resistência equivalente ao filme líquido próximo à interface.....55 Figura 5.23: Análise gráfica dos valores observados versus ajuste do modelo para conversão Figura 5.24: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a sulfato para a oxidação química no RMS......63 Figura 5.25: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a enxofre elementar para a oxidação química no RMS......64 Figura 5.26: Exemplo do aspecto visual dos ensaios de oxidação química no RMS......65 Figura 5.27: Análise gráfica dos valores observados versus ajuste do modelo para conversão Figura 5.28: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a sulfato para a oxidação química no RME......69 Figura 5.29: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a Figura 5.32: Análise gráfica do ajuste do modelo aos valores experimentais para produção de Figura 5.33: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a sulfato para a oxidação bioquímica no RME78 Figura 5.34: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a enxofre elementar para a oxidação bioquímica no RME79 Figura 5.35: Formação de precipitado na mangueira nos ensaios de oxidação bioquímica no Figura 5.36: Material extraído da mangueira do reator de membrana externa durante os Figura 5.37: Resultado da análise de EDX do precipitado branco encontrado em ensaios de Figura 5.38: Análise gráfica do ajuste do modelo aos valores experimentais para produção de Figura 5.39: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a Figura 5.40: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a

Figura 5.41: Imagem final do ensaio 3 da oxidação de efluente de reator sulfetogênico no RME.
91
Figura 5.42: Imagem final do ensaio 8 de efluente de reator sulfetogênico no RME.
92
Figura 5.43: Exemplo do meio com aspecto esbranquiçado.
94
Figura 5.44: Aspecto amarelo de um ensaio bioquímico de pH 8,0 do RME.
95
Figura 5.45: Ensaio de oxidação bioquímica RME com pH 9,0 e vazão média (A) amarelo translucido (B) amarelo opaco (C) tom esbranquiçado ao final.
95
Figura 5.46: Ensaio de oxidação de efluente de reator sulfetogênico no RME com pH 9,0 e v_s = 37,3 m.h⁻¹. (A) cor do meio (B) amarelo-esverdeado (C) tom esbranquiçado ao final.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Dimensões dos reatores microaeróbios	.23
Tabela 4.2: Valores das variáveis operacionais para cada reator microaeróbio	.26
Tabela 4.3: Constituintes para tamponamento do meio.	.28
Tabela 4.4: Composição do meio de enriquecimento do inóculo	.29
Tabela 4.5: Composição da solução de micronutrientes.	.29
Tabela 4.6: Características físicas do inoculo utilizado para os ensaios bioquímicos	.30
Tabela 4.7: Composição da água residuária sintética. Adaptado de Mockaitis (2011)	.31
Tabela 4.8: Variáveis e métodos	.32
Tabela 4.9: Planejamento Fatorial para Reator de Membrana Submersa.	. 39
Tabela 4.10: Planejamento Fatorial para Reator de Membrana	. 39
Tabela 5.1: Valores dos coeficientes (KLa) para cada variável operacional referentes ao	
Reator de Membrana Submersa	.48
Tabela 5.2: Valores dos coeficientes (KLa) para cada variável operacional referentes ao	
Reator Tubular de Parede Permeável.	.53
Tabela 5.3: Valores das variáveis monitoradas e valores de conversão de STD a sulfato e	
enxofre referentes a oxidação química para o RMS	. 59
Tabela 5.4: Matriz de Planejamento Experimental para os ensaios de oxidação química no	
RMS	.60
Tabela 5.5: ANOVA para a conversão de STD a SO4 ⁻² da oxidação química no RMS a part	tir
da matriz com valores codificados das variáveis independentes	.61
Tabela 5.6: ANOVA para a conversão de STD a S 0 da oxidação química no RMS a partir c	da
matriz com valores codificados das variáveis independentes.	.61
Tabela 5.7: Valores de relação OD/Sulfeto e tempo de batelada para os ensaios de oxidação	0
química no RMS	.65
Tabela 5.8 : Valores das variáveis monitoradas e valores de conversão de STD a sulfato e	
enxofre referentes a oxidação química para o RME	.66
Tabela 5.9: Matriz de Planejamento para os ensaios de oxidação química no RME	.67
Tabela 5.10: ANOVA para a conversão de STD a SO4-2 da oxidação química no RME a	
partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes	.67
Tabela 5.11: ANOVA para a conversão de STD a S 0 da oxidação química no RME a partir	: da
matriz com valores codificados das variáveis independentes	.67
Tabela 5.12: Valores de relação OD/Sulfeto e tempo de batelada para os ensaios de oxidaçã	ão
química no RME	.72
Tabela 5.13: Valores das variáveis monitoradas e valores de conversão de STD a sulfato e	
enxofre referentes a oxidação bioquímica para o RME	.74
Tabela 5.14: Matriz de Planejamento para os ensaios bioquímicos no RME	.75
Tabela 5.15: ANOVA para a conversão de STD a SO4-2 da oxidação bioquímica no RME a	a
partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes	.75
Tabela 5.16: ANOVA para a conversão de STD a S ⁰ da oxidação bioquímica no RME a	
partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes	.76
Tabela 5.17: Valores de relação OD/Sulfeto e tempo de batelada para os ensaios de oxidaç	ão
bioquímica no RME.	.84
Tabela 5.18: Valores das variáveis monitorada para a oxidação de efluente de reator	
sulfetogênico no RME	.85
Tabela 5.19 : Matriz de Planejamento para os ensaios de oxidação de efluente de reator	
sulfetogênico no RME	.86
Tabela 5.20 : ANOVA da resposta para Produção SO_4^{-2} a partir da matriz com valores	
codificados das variáveis independentes	.87

Tabela 5.21: ANOVA da resposta para Produção S ⁰ a partir da matriz com valores	
codificados das variáveis independentes	87
Tabela 5.22: Valores de relação OD/Sulfeto e tempo de batelada para os ensaios de ox	idação
bioquímica no RME.	92
Tabela 5.23: Valores das variáveis para compostos de carbono relativo a oxidação de e	efluente
de reator sulfetogênico no RME.	93

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
	3.1 Ciclo do Enxofre	4
	3.1.1 Íon Sulfato	5
	3. 1.2 Íon Sulfeto	6
	3.1.3 Polissulfetos	8
	3.2 Tratamento de Águas Ricas em Compostos de Enxofre	9
	3.2.1 Oxidação do Sulfeto a Enxofre Elementar (S ⁰)	11
	3.2.1.1 Conversão do Sulfeto a Enxofre Elementar: Via Biológica	12
	3.2.1.2 Conversão do Sulfeto a Enxofre Elementar: Via Química	14
	3.3 Transferência de oxigênio gás-líquido	16
	3.4 Considerações Finais	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
	4.1 Configurações dos reatores	22
	4.1.3 Reator de Membrana Submersa (RMS)	23
	4.1.2 Reator de Membrana Externa (RME)	25
	4.1.3 Reator Anaeróbio Sulfetogênico	26
	4.2. Preparo dos meios para os ensaios de oxidação	28
	4.2.1 Ensaios de oxidação química	28
	4.2.2 Ensaios de oxidação bioquímica	29
	4.2.3 Ensaios com efluente gerado em reator anaeróbio sulfetogênico	31
	4.3 Análises Físico-Químicas	31
	4.4 Parâmetros calculados	34
	4.5 Procedimento Experimental	36
	4.5.1 Ensaio Hidrodinâmico	37
	4.5.2 Estimativa do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio $(K_L a)$	37
	4.5.3 Operação dos reatores microaerados: Estudo das variáveis	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
	5.1 Etapa 1: Estudos Fundamentais	41
	5.1.1 Ensaios Hidrodinâmicos	41
	5.1.2 Determinação do Coeficiente Volumétrico de Transferência de massa (K_La)	43
	5.1.2.1 Reator de Membrana Submersa	43
	5.1.2.2 Reator de Membrana Externa	48
	5.1.3 Discussão dos Dados de Transferência de Oxigênio	53
	5.2 Operação dos Reatores Microaerados	59

SUMÁRIO

5.2.1 Reator de Membrana Submersa	
5.2.1.1 Oxidação química	
5.2.2. Reator de Membrana Externa	
5.2.2.1 Oxidação Química	
5.2.2.2 Oxidação Bioquímica	
5.2.2.3 Oxidação de efluente de reator sulfetogênico	
5.2.3 Formação de Polissulfetos	
5.2.4 Considerações finais	
6 CONCLUSÕES	
7 SUGESTÕES	
8 BIBLIOGRAFIA	
APÊNDICES	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATP: adenosina trifosfato; BRS: bactérias redutoras de sulfato; C*: concentração de saturação do líquido no gás; [M].[L]⁻³ CL: Concentração do gás dissolvido; [M].[L]-3 DCCR: delineamento composto central rotacional; DQO: demanda química de oxigênio; H2S: sulfeto de hidrogênio; HS⁻: sulfeto na forma iônica; J: fluxo de massa; [M].[L]².[T]⁻¹ K_L : coeficiente global de transferência de massa; $[L].[T]^{-1}$ K_La : coeficiente volumétrico global de transferência de massa; $[T]^{-1}$ OD: oxigênio dissolvido; S⁰: enxofre elementar: SO_4^{-2} : íon sulfato; SO_3^{2-} : íon sulfite; $S_2O_3^{2-}$: íon tiossulfato; S_x^{-2} : polissulfetos; STV: sólidos totais voláteis; SSV: sólidos suspensos voláteis; STD: sulfeto total dissolvido; TDH tempo de detenção hidráulica; [T]⁻¹

RME: reator de membrana externa;

RMS: reator de membrana submersa;

 v_s : Velocidade de escoamento no interior da membrana; [L]. $[T]^{-1}$

1 INTRODUÇÃO

O lançamento de águas residuárias ricas em sulfato é um dos grandes responsáveis pela contaminação e desbalanceamento do ciclo do enxofre no ambiente. Apesar de ser a forma menos tóxica dentre os compostos de enxofre, o sulfato pode apresentar efeitos laxativos e conferir sabor amargo à água. Lens *et al.* (1998) relatam técnicas químicas e físico-químicas para o tratamento de águas residuárias ricas em sulfato, como osmose inversa e nanofiltração, além de outras técnicas de elevado custo.

Como sistema de baixo custo, os autores citam o processo biológico sulfetogênico. Tal processo pode ser entendido como a redução do sulfato a sulfeto promovido por bactérias redutoras de sulfato ou sulfatorredutoras (BRS). A remoção de sulfato pelas BRS é um processo bem desenvolvido tecnologicamente e já comercializado, embora algumas lacunas estejam abertas no conhecimento científico sobre essa tecnologia, como a dificuldade em balancear o processo, que apresenta relações de sintrofismo e competição com o processo metanogênico. Além disso, os processos de transferência do sulfato para o interior das células e os ciclos biogeoquímicos do enxofre não são compreendidos de forma completa (SILVA, 2005; MOCKAITIS, 2008; RODRIGUEZ, 2010).

Os sistemas anaeróbios, aplicados ao tratamento de águas residuárias contendo sulfato, geram sulfeto como produto final. O sulfeto se constitui um dos principais problemas nas estações de tratamento, devido, principalmente, ao seu mau odor, potencial toxicidade à biota e natureza corrosiva (KUENEN & ROBERTSON, 1992). Dessa forma, o sulfeto gerado em sistemas anaeróbios deve ser removido e, para isso, podem ser empregados sistemas de oxidação química do sulfeto com uso de cloro, ozônio, permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio. Lens *et al.*(1998) se referem à remoção do sulfeto por precipitação com metais, *stripping* do sulfeto de hidrogênio (H₂S), absorção em solução aquosa, adsorção ou conversão

biológica (SUBLETTE, 1990; SYED *et al.*, 2006; ABATZOGLOU & BOIVIN, 2008). O produto final desses processos pode ser o sulfato, gerando o chamado ciclo fútil, polissulfetos ou o enxofre elementar.

Nesse sentido, um tratamento que combine a remoção do sulfato em reatores biológicos e a remoção do sulfeto produzido é de relevante importância. Dentro desse contexto, a oxidação do sulfeto a enxofre elementar se torna interessante já que este pode ser removido por sedimentação e ainda traz vantagens econômicas com a sua recuperação e posterior utilização pela indústria e agricultura (JANSSEN *et al.*, 1999). Esse processo tem sido reportado por trabalhos que utilizam baixas concentrações de oxigênio para promover a oxidação do sulfato a enxofre elementar por via biológica, com uso de microrganismos, (BUISMAN & LETTINGA, 1990; JANSSEN *et al.*, 1999; ALCANTARA *et al.*, 2004; KLEINJAN *et al.*, 2005b) ou pela via química (KLEINJAN *et al.*, 2005a; SANTOS *et al.*, 2009).

A manutenção de baixas concentrações de oxigênio no meio justifica-se pela estequiometria da equação (BUISMAN & LETTINGA, 1990; JANSSEN *et al.*, 1999; ALCANTARA *et al.*, 2004; KLEINJAN *et al.*, 2005b, KLEINJAN *et al.*, 2005a), segundo a qual, com elevada concentração de oxigênio no meio, o sulfeto pode ser reoxidado a sulfato, o que levaria ao ciclo fútil dentro do sistema. Desta forma, a chave para oxidação do sulfeto a enxofre elementar é o controle da transferência e da concentração de oxigênio no meio líquido.

Tendo em vista a importância de se manter a baixa concentração de oxigênio no meio, a microaeração tem papel fundamental no processo. Trabalhos têm sido realizados com aeração em um tanque próprio com controle da concentração e posterior injeção do líquido contendo oxigênio dissolvido no reator (JANSSEN *et al.*, 1998; JANSSEN *et al.*, 1999; ALCANTARA *et al.*, 2004; KLEINJAN *et al.*, 2005a). Essa técnica evita a turbulência no meio e permite maior controle sobre a dosagem de oxigênio no meio líquido reacional. Outra forma de aeração é a injeção direta de ar com vazão conhecida. (BUISMAN & LETTINGA, 1990; LOHWACHARIN & ANNACHHATRE, 2010).

Com a finalidade de operacionalizar e baratear o processo é necessário o estudo de alternativas para a microaeração. Uma alternativa interessante é a aeração por difusão do oxigênio através de membranas poliméricas porosas, como as membranas de silicone. Por sua característica no arranjo das moléculas, esse polímero tem propriedades como seletividade e permeabilidade ao oxigênio. A aeração por sistema de membrana polimérica pode ser alternativa interessante para controle dos fluxos de transferência de oxigênio do meio gasoso para o meio líquido, permitindo um maior domínio da microaeração.

Aliando-se, portanto, a importância do tratamento de águas residuárias contendo compostos de enxofre com a necessidade de se encontrar alternativa viável e econômica para a microaeração, o presente trabalho investiga duas configurações de reatores para promover a conversão do sulfeto a enxofre elementar, uma utilizando o gás sob pressão (Reator de Membrana Submersa) e outra operando à pressão atmosférica (Reator de Membrana Externa).

2 **OBJETIVOS**

Esse projeto de pesquisa teve como principal objetivo a avaliação da oxidação do sulfeto a enxofre elementar em reatores microaerados por permeação de oxigênio em membrana polimérica.

A fim de se conhecer as especificidades dos sistemas e avaliar a oxidação do sulfeto a enxofre elementar nas configurações apresentadas, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

Avaliar a transferência de oxigênio através da membrana polimérica porosa (membranas de silicone);

- Avaliar oxidação do sulfeto a enxofre elementar pela rota química;

- Avaliar a oxidação do sulfeto a enxofre elementar pela rota bioquímica;

- Avaliar a oxidação do sulfeto presente em efluente de reator anaeróbio sulfetogênico.

3 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

3.1 Ciclo do Enxofre

O ciclo do enxofre é regido por reações de oxidação e redução, que são as responsáveis pelas conversões, as quais podem ser realizadas tanto química quanto biologicamente (Figura 3.1). Nos processos biológicos, várias espécies de microrganismos são responsáveis por converter os átomos de enxofre em espécies com variados estados de oxidação. (MADIGAN et al., 2002). É importante ressaltar, dentro de tal ciclo, a redução dissimilativa do sulfato a sulfeto em condições anaeróbias, realizada principalmente por Bactérias Redutoras de Sulfato e a oxidação do sulfeto a enxofre elementar, ou ainda, a sulfato em condições aeróbias, fechando, assim, o ciclo.



Figura 3.1: Ciclo Do Enxofre. Fonte: Lens e Kuenen (2001)

As principais formas de utilização dos compostos de enxofre estão associadas à agricultura e à indústria, com a produção de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e fertilizantes, pigmentos inorgânicos, papel e polpa de celulose, açúcares, explosivos e cosméticos (LENS *et al*, 1998). Devido a essa extensa utilização, o ciclo do enxofre tem sofrido sérias interferências e está associado a formas de poluição como chuva ácida e geração de sulfetos que podem apresentar toxicidade aos seres vivos dependendo das concentrações geradas, além de mau odor e corrosão.

3.1.1 Íon Sulfato

O íon sulfato (SO_4^{2-}) é a forma mais difundida e mais estável dos compostos de enxofre e está presente de forma natural nas águas oceânicas, no solo e nas águas doces, que podem conter altas concentrações de sulfato provenientes de processos naturais quanto de atividades antropogênicas (LENS et al., 1998).

Dentre os processos naturais, pode-se citar a percolação das águas pluviais que dissolvem o sulfato oriundo de sais minerais encontrados no solo. O sulfato pode ser carreado

para as partes inferiores do solo e, em condições anaeróbias, pode sofrer biotransformação por Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), produzindo sulfetos, que por sua vez podem se combinar com metais e assumir a forma insolúvel (LENS *et al.*, 1998).

Segundo Lens *et al.* (1998), a contaminação por emissões antropogênicas estão relacionadas a emissão de efluentes domésticos e industriais. A concentração de sulfato em efluentes domésticos pode variar entre 20 a 500 mg.L⁻¹ e descartes industriais, a exemplo as plantas de processamento de papel, podem apresentar concentrações de 50 a 3000 mg.L⁻¹ (LENS *et al.*, 1998). Dentre as indústrias que são responsáveis pela emissão de sulfato no meio, estão as de papel, alimentos, explosivos e as que utilizam águas contendo sulfato, como a água do mar. Pode-se destacar, também, a contribuição da chuva ácida e das águas de drenagem das atividades de mineração como fontes de emissão de sulfato. Em alguns casos, como o da indústria de papel, a utilização de ácidos gera resíduos com concentrações de sulfato de 0,45 a 0,8 g.L⁻¹.

Apesar do íon sulfato ser um composto não tóxico e não volátil, a sua emissão é considerada ambientalmente impactante, pois a alta concentração do íon provoca um desbalanceamento no ciclo biogeoquímico do enxofre. De forma geral, os impactos causados pelo sulfato dependem de sua forma de emissão e da localidade, mas estão, em sua maioria, ligados ao solo e aos corpos hídricos, onde o íon pode provocar acidez e solubilizar metais pesados.

3. 1.2 Íon Sulfeto

O íon sulfeto é produto da redução do sulfato (SO_4^{2-}) e está distribuído nas formas S^{2-} , HS^- (formas ionizadas), H_2S (sulfeto de hidrogênio) e sulfetos metálicos. A emissão do sulfeto está ligada às atividades antropogênicas, como descartes industriais, ou mesmo como produto de processos anaeróbios aplicados ao tratamento de águas residuárias contendo sulfato (LENS *et al*, 1998).

A distribuição das formas de sulfeto acontece de acordo com o equilíbrio físicoquímico. Quando em solução, o equilíbrio é regido pela seguinte reação (LENS *et al*, 1998):

$$H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons HS^-_{(aq)} + H^+ \rightleftharpoons S^{2-}_{(aq)}$$
 (3.1)

Tal distribuição acontece em função do pH (Figura 3.2). Em pH neutro, o equilíbrio químico de H_2S e HS^- é o de maior importância e pequenas variações na faixa compreendida entre 6,0 e 8,0 alteram significativamente as concentrações de H_2S . A Figura 3.2 também mostra que a forma S^{2-} é mais estável em pH alcalino e que, na faixa de 7,5 a 9,0, as concentrações de H_2S representam menos de 20% do sulfeto total.



Figura 3.2: Distribuição das formas de sulfeto para diferentes valores de pH. Fonte: Adaptado de Lens et al.(1998).

As fontes antropogênicas de emissão de sulfeto estão ligadas a descartes industriais como efluentes de curtumes, indústria petroquímica, indústria têxtil, entre outras (JANSSEN *et al.*, 1999). Além disso, o sulfeto é liberado em efluentes de reatores anaeróbios, quando aplicados ao tratamento de águas residuárias contendo sulfato. A produção ou emissão de sulfeto são consideradas um problema pela sua toxicidade. O sulfeto tem por característica mau odor, caráter corrosivo, alta demanda por oxigênio (LENS et al., 2002) e é prejudicial à saúde humana, principalmente ao sistema respiratório e nervoso (REIFFENTIEN et al., 1992)

O tratamento de águas com altas concentrações de sulfeto é de extrema importância, não só pelo desbalanceamento do ciclo causado pelo seu lançamento no ambiente, mas por acarretar impactos no setor econômico e social.

3.1.3 Polissulfetos

Em uma solução livre de oxigênio, quando adicionados cristais de sulfeto de sódio, uma solução limpa é formada. Entretanto, se os mesmos cristais forem adicionados em água contendo oxigênio dissolvido em faixa de pH entre 6,0 e 9,0, uma coloração verde palha começa a se formar e, em seguida, uma coloração esbranquiçada toma seu lugar, formando, assim, uma suspensão coloidal de enxofre elementar. Foi desta forma que Chen & Morris (1972) definiram a formação visível dos polissulfetos. Os polissulfetos são formados pela interação entre enxofre e soluções aquosas de sulfeto (Eq. 3.3). Hartler et al. (1967 apud CHEN & MORRIS, 1972, p. 534)¹ relataram que a formação dos polissulfetos tem um efeito catalítico na velocidade de dissolução do enxofre. Desta forma, o produto de uma reação é o reagente da próxima (Eq. 3.2 a 3.5).

$$HS^{-} + S = S_{2}^{-2}$$
(3.2)

$$S_2^{-2} + S = S_3^{-2} \tag{3.3}$$

$$S_3^{-2} + S = S_4^{-2} \tag{3.4}$$

$$S_4^{-2} + S = S_5^{-2} \tag{3.5}$$

Os polissulfetos, formados pela interação do enxofre com o sulfeto, podem ser definidos como o enxofre elementar em forma de espécies de polissulfetos, sendo o enxofre total dado pela somatória de todas as suas espécies encontradas. As espécies de polissulfetos são representadas na forma S_x^{-2} , na qual o índice *x* se encontra entre 2 e 5 .Nas soluções aquosas, os polissulfetos de índice 4 e 5 podem ser mensurados, enquanto as espécies de índice 2 e 3 são instáveis ou se encontram em baixas concentrações (CHEN & MORRIS, 1972).

Segundo Chen & Morris (1972), a concentração de enxofre elementar dissolvido em pH próximo a 6,0 é maior que as de polissulfetos, e estes podem ser negligenciadas. Já em soluções próximas a neutralidade, a concentração de enxofre em forma de polissulfetos

¹ Hartler, N., Libert, J., Teder, A., Ind. Eng. Chem. ProcessDes. Develop., 6, 398-406 (1967).

representa uma fração significante do enxofre total dissolvido e, em pH igual a 8,0, o enxofre, em forma de polissulfetos, é dominante. Kuhn et al. (1983) relataram a formação dos polissulfetos em um artigo de revisão, no qual há destaque para a formação não conhecida de polissulfetos em altos valores de pH e o limite superior de formação variaria entre pH 8,0 e 9,0. Tendo em vista que o enxofre elementar pode estar na forma de polissulfetos, é necessário conhecer as condições em que o enxofre poderá estar livre. Tais condições podem estar relacionadas à forma com que o enxofre se apresenta. Quando o enxofre está em solução e abaixo da saturação, 5 x 10⁻⁶ M (CHEN &MORRIS, 1972), a sua reação com o sulfeto é mais rápida se comparada com o enxofre no seu estado coloidal ou na forma de partículas. Outra condição é a concentração das espécies. Nesse caso, a precipitação do enxofre só irá ocorrer quando a concentração de enxofre elementar for maior que o suficiente para equilibrar com a concentração de polissulfetos.

Em algumas situações, é preferível a formação de polissulfetos em detrimento da formação de enxofre elementar. Os polissulfetos são conhecidos pela propriedade de inibir corrosões por meio da sua reação com o cianeto livre. Meios que contenham o cianeto, como tubulações de refinaria de petróleo, podem sofrer corrosão por meio deste íon, já que o cianeto livre pode acelerar a absorção do hidrogênio. Os polissulfetos apresentam característica anti corrosiva já que podem se ligar ao íon cianeto formando, assim, um produto não agressivo, o tiocianato (JAMBO, 2005).

3.2 Tratamento de Águas Ricas em Compostos de Enxofre

Diversos estudos têm sido feitos para tratamento de águas ricas em compostos de enxofre como o íon sulfato. Entre os processos mais estudados estão os anaeróbios sulfetogênicos que têm como produto final o íon sulfeto (LENS et al., 2002). O estudo de sistemas de pós-tratamento para a remoção desse íon é de extrema necessidade levando em conta os riscos que o lançamento do sulfeto representa.

A redução do sulfato, como mencionado, é realizado por meio de processos biológicos sulfetogênicos, no qual bactérias redutoras de sulfato (BRS) utilizam o íon sulfato como aceptor final de elétrons, competindo por substrato com as arqueias metanogênicas. A competição entre as BRS e as arqueias metanogênicas (AM) determina o grau de produção de sulfeto e metano na conversão da matéria orgânica nos sistemas anaeróbios (LENS et al., 1998). A redução de sulfato em sistemas anaeróbios tem sido estudado em algumas configurações de biorreatores, como os operados em bateladas seqüenciais, UASB (uplfow anaerobic sludge blanket), leito expandido (EGSB - expanded granular sludge blanket), leito fixo, entre outros (MOCKAITIS, 2008).

A principal desvantagem dos sistemas anaeróbios em geral para o tratamento de águas residuárias ricas em sulfato está ligado à produção de sulfeto. Além dos efeitos nocivos já enumerados anteriormente, Lens *et al.*(1998) destacam o efeito tóxico do sulfeto sobre as arqueias metanogênicas, bactérias acidogênicas e redutoras de sulfato além da redução da qualidade do biogás, com necessidade de remoção do H₂S. O tratamento do sulfeto dissolvido pode ser realizado principalmente por meio de sua precipitação com metais, *stripping*, oxidação eletroquímica, oxidação química com uso de cloro, ozônio, permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio ou ainda por aeração catalisada ou não catalisada (LENS *et al.*1998). As desvantagens dos processos citados estão associadas ao alto consumo energético, custo de reagentes e geração de produtos como sulfetos metálicos ou ainda à formação de sulfato, o que leva a um ciclo fútil.

É desejável, que o tratamento anaeróbio de águas ricas em sulfato esteja associado a um pós-tratamento para a remoção do sulfeto gerado (LENS et al., 2002), o que implica em unidades extras de tratamento e custos econômicos associados a este. Desta forma, devem ser adotadas formas econômicas de tratamento para que se consiga a recuperação de produtos estáveis que possam ser retirados do sistema. A oxidação parcial do sulfeto a enxofre
elementar por microaeração traz consigo os benefícios esperados, já que o produto final pode ser retirado do sistema por sedimentação e ainda pode ser reutilizado na indústria ou agricultura.

3.2.1 Oxidação do Sulfeto a Enxofre Elementar (S⁰)

Nas conversões no ciclo do enxofre, o sulfeto pode ser oxidado parcialmente a enxofre elementar (S^0) e pode ser removido do sistema por processos físicos, como sedimentação. Tal recuperação é muito valiosa pelo fato do enxofre poder ser novamente empregado em processos industriais como produção de ácido sulfúrico, entre outros processos, ou na agricultura, na composição de fertilizantes.

Como pode ser observado na Figura 3.1, que apresenta o ciclo do enxofre, o íon sulfeto pode ser reoxidado a sulfato, ou ainda a enxofre elementar. A variável chave para tal conversão é a concentração de oxigênio dissolvido. As equações 3.6 e 3.7 ilustram tal fato.

$$2HS^{-} + O_2 \rightarrow 2S^{0} + 2OH^{-} \qquad \Delta G^{\circ} = -169.35 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 (3.6)

$$2HS^{-} + 4O_2 \longrightarrow 2SO_4^{2^-} + 2H^+ \qquad \Delta G^{\circ} = -732.58 \text{ kJ mol}^{-1}$$
(3.7)

É possível observar que o sulfeto pode ser diretamente reoxidado a sulfato. Do ponto de vista do tratamento de águas residuárias, o processo é desvantajoso, já que se estabelece um ciclo fútil. O efluente rico em sulfato é tratado anaerobiamente, produzindo sulfeto. O sulfeto, por sua vez, é reoxidado a sulfato e este novamente pode vir a interferir na qualidade das águas e no ciclo natural do enxofre.

O sulfeto pode, também, ser oxidado a enxofre elementar (S⁰) (Equação 3.6). Esta via ocorre com concentração limitada de oxigênio (< 0,1 mg/L) (JANSSEN *et al.*, 1997; JANSSEN *et al.*, 1995). Tal processo traz vantagens não apenas na remoção das formas ionizadas, mas também é vantajoso quanto à energia utilizada no processo para aeração (JANSSEN et al., 1998). A conversão do sulfeto a enxofre elementar pode acontecer tanto por via biológica (JANSSEN *et al.*, 1999;) como por via química (SANTOS *et al.*, 2009; KLEINJAN *et al.*, 2005). Ambos os processos estão descritos a seguir.

3.2.1.1 Conversão do Sulfeto a Enxofre Elementar: Via Biológica

A oxidação biológica do sulfeto a enxofre elementar pode ocorrer em condições aeróbias, anóxicas ou anaeróbias com oxigênio, nitrato ou dióxido de carbono atuando, respectivamente, como aceptores de elétrons.

Janssen *et al.* (1999) fazem referência a dois tipos de processos biotecnológicos para conversão do sulfeto a enxofre elementar. O primeiro, em condições anaeróbias, é mediado pelos microrganismos fotoautotróficos do gênero *Chlorobiaceae* e *Chromatiaceae* de acordo com a reação 3.8.

$$2nH_2S + nCO_2 \longrightarrow 2nS^0 + (CH_2O)_n + nH_2O$$
(3.8)

A principal desvantagem desse processo é a necessidade de luz artificial e soluções extremamente transparentes. Outra desvantagem é o fato das bactérias fototróficas armazenarem enxofre internamente, impossibilitando a separação entre célula e composto (JANSSEN et al., 1999). Silva *et al.* (2002) observaram, em reator operado em condição sulfetogênica, o crescimento de bactérias que utilizam o sulfeto como doador de elétrons em região exposta à luz e, também, precipitado amarelo depositado no material suporte. O material continha 74% do elemento enxofre, dos quais 87% correspondiam a sua forma elementar.

O segundo processo é realizado por bactérias quimiolitoautotróficas do gênero *Thiobacillus*. Tal processo acontece em condições aeróbias e pode ser descrito pelas reações 3.6 e 3.7 (JANSSEN *et al.*, 1999). Os organismos quimiolitoautotróficos, segundo Madigan *et al.* (2004), são aqueles que obtêm sua energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos e a síntese de ATP está ligada à oxidação do doador de elétrons. Dentre os compostos

sulfurados utilizados como doadores de elétrons estão principalmente o sulfeto de hidrogênio (H_2S) , enxofre elementar (S^0) e o tiossulfato $(S_2O_3^{-2})$. Como visto nas equações 3.6 e 3.7, há maior produção de energia e maior número de elétrons participantes, 8 no total (Figura 3.3), quando os compostos são oxidados a sulfato, sendo este, portanto, o produto preferencial.



Figura 3.3: Ciclo do enxofre e seus estados de oxidação. Adaptado de Lloyd (2006)

Janssen et al. (1999) reportaram que os microrganismos do gênero *Thiobacillus* podem competir com sucesso com processos químicos devido a sua alta afinidade por sulfetos. Como a formação do sulfato produz mais energia, essa rota é preferencialmente realizada pelos microrganismos. Assim, a formação de enxofre elementar somente ocorrerá sob concentrações limitadas de oxigênio ou alta concentração de sulfeto.

Janssen *et al.* (1995) encontraram uma razão ótima de oxigênio por sulfeto de 0,7. Os autores utilizaram sistemas separados para aeração e oxidação do sulfeto em reator de leito expandido e obtiveram um lodo com aproximadamente 92% de enxofre elementar e 2% de biomassa. Silva (2005), operando um SBBR (sequencing batch biofilm reactor) em ciclos de 24 horas, observou que 20% do sulfeto foi oxidado a sulfato quando a concentração de oxigênio foi inferior a 0,1 mg. L⁻¹ e 68% foram oxidados a enxofre elementar. Janssen *et al.* (1999) descreveram o enxofre biologicamente produzido com propriedade hidrofílica, com coloração branca ou amarelo palha e com índice de refração menor que o da água, considerada como líquido amorfo, com base em resultados de difração de Raios X. Madigan *et al.* (2004) relatam que a oxidação ocorre em etapas e a formação do enxofre elementar é o primeiro passo. Alguns microrganismos depositam as partículas de enxofre formadas no seu interior, como fonte de energia. Quando a fonte de sulfeto de hidrogênio é escassa, energia adicional é adquirida pela oxidação das partículas em sulfato, resultando em perda do enxofre elementar formado.

Espécies do gênero *Beggiatoa, Thiothrix* e *Thiospira* podem acumular o enxofre produzido dentro das células, o que dificulta a extração do enxofre produzido. Ao contrário das espécies citadas, as espécies do gênero *Thiobacillus* produzem o enxofre extracelular, fator que traz vantagens na utilização do gênero.

González-Sánchez & Revah (2007) descreveram a oxidação do sulfeto por bactérias alcalifílicas sulfoxidantes. Tais microrganismos são quimiolitotróficos e podem crescer com pH entre 9,0 e 11,0 e oxidam os compostos reduzidos de enxofre como tiosulfato, sulfeto, polissulfetos, entre outros. O uso destes microrganismos traz a desvantagem de sua inibição na presença de altas concentrações de sulfeto – os autores relatam total inibição com concentração acima de 6 mM.

Trabalhos têm sido realizados com o propósito de obtenção de relações ótimas de concentração de oxigênio e sulfeto, além de configurações que propiciem melhores condições para microaeração e recuperação do enxofre elementar.

3.2.1.2 Conversão do Sulfeto a Enxofre Elementar: Via Química

A oxidação química tem sido reportada como a ocorrência espontânea em soluções aquosas que contenham sulfeto na presença de oxigênio. Alguns trabalhos têm sido publicados com o objetivo de avaliar as reações em águas puras, salinas ou ainda em esgoto sanitários com o uso de diferentes concentrações de sulfeto e oxigênio dissolvido, além de diferentes valores de pH e de temperatura. (BUISMAN *et al.*1990; CHEN & MORRIS, 197; SANTOS *et al.*, 2009).

González-Sánchez & Revah (2007) descreveram alguns fatores que podem influenciar a estequiometria e cinética da oxidação química, como: relação molar sulfeto/oxigênio, pH, temperatura, força iônica e presença de catalisadores ou inibidores. Steudel (2000) descreveu as reações de oxidação do sulfeto e seus principais produtos formados: enxofre elementar, tiossulfato, sulfito e sulfato, como segue nas Equações 3.9 a 3.12.

$$HS^{-} + \frac{1}{2}O_{2} \longrightarrow S^{0} + OH^{-}$$
(3.9)

$$HS^{-} + O_{2} \rightarrow \frac{1}{2} S_{2}O_{3}^{2^{-}} + \frac{1}{2} H_{2}O \qquad (3.10)$$

$$HS^{-} + {}^{3}/{}_{2}O_{2} \rightarrow SO_{3}^{2-} + H^{+}$$
 (3.11)

$$HS^{-} + 2O_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+$$
(3.12)

As reações são catalisadas por íons metálicos e os produtos da reação dependem das condições do meio como pH e relação sulfeto/oxigênio. Kleinjan et al. (2005) observaram formação de enxofre elementar em pH igual a 7,0 e que a oxidação química do sulfeto a enxofre elementar apresenta, como intermediários, íons polissulfetos. A oxidação dos íons polissulfetos ocorre mais rapidamente e, assim, estes se tornam catalisadores da oxidação do sulfeto. Os autores descreveram a velocidade de consumo de oxigênio para as soluções de polissulfetos como:

$$d[O_2]/dt = -k[S_x^{-2}][O_2]^{0.59}$$
(3.13)

Na qual, k é dependente do pH.

Os autores apresentam, também, os resultados obtidos em experimentos com pH maior que 9,0, nos quais os produtos foram formados seguindo a reação 3.14.

$$S_x^{2-} + {}^{3}\!/_2 O_2 \longrightarrow S_2 O_3^{2-} + (x-2) S^{\circ}$$
 (3.14)

Para valores de pH abaixo de 9,0, mudanças de concentração foram observadas de acordo com a estequiometria. Já para valores de pH maiores que 9,0, tiossulfato e sulfeto adicional foram formados.

Outro ponto relevante da oxidação química é a formação de tiossulfato, que, de acordo com Kuenen (1975), não ocorre na oxidação biológica. Van den Ende & Van Gemerden (1993) relataram o tiossulfato com produto da oxidação biológica, mas muito provavelmente, este tenha sido formado pela contribuição da oxidação química no processo biológico. Steudel (1996) observou a formação de tiossulfato como produto da auto-oxidação de polissulfetos e Janssen *et al.* (1997) observaram a queda na conversão a enxofre elementar quando houve aumento da produção de tiossulfato. Kleinjan *et al.* (2005) atribuíram a formação de tiossulfato à baixa estabilidade do S⁰ recém formado. Assim, os autores concluíram que a conversão do S⁰ formado pela oxidação química (Equação 3.15) é mais rápida do que a conversão dos cristais inorgânicos ou partículas coloidais de enxofre formados biologicamente. Isto se deve a característica hidrofílica das partículas biologicamente produzidas e também por estarem associadas às células geradoras (JANSSEN *et al.*, 1999; KLEINJAN *et al.*, 2003).

$$S^{\circ} + HSO_3^{-} \longrightarrow S_2O_3^{2^{-}} + H^+$$
 (3.15)

Desta forma, a vantagem da via química para obtenção de S^o está ligada a facilidade de extração do elemento, mas traz como desvantagem a sua baixa estabilidade e a rápida formação de tiossulfato.

3.3 Transferência de oxigênio gás-líquido

A estequiometria da conversão do sulfeto em enxofre elementar demonstra que a concentração de oxigênio dissolvido é a variável chave para o controle do processo de oxidação. Dependendo da concentração de oxigênio no meio líquido, o sulfeto pode ser

levado a enxofre elementar ou a sulfato, o que não seria desejável. Diante de tal fato é imprescindível que os mecanismos de transferência de oxigênio do meio gasoso para o meio líquido sejam conhecidos e mensurados para a efetiva microaeração do meio.

A fim de estudar a transferência de massa na membrana polimérica pode-se recorrer à analogia da parede da membrana com a bolha de ar. Considerando, portanto, a bolha de gás, Bailey & Ollis (1986) relatam as principais etapas para o transporte de oxigênio na qual oito etapas resistivas são identificadas desde a bolha até a célula.



Figura 3.4: Representação das etapas envolvidas no transporte de oxigênio desde a bolha até o interior da célula. Adaptado de Bailey & Ollis (1986).

As resistências apresentadas são:

- 1- No filme gasoso dentro da bolha, entre o seio do gás e a interface gás-líquido;
- 2- Na interface gás-líquido;
- 3- No filme líquido próximo a interface gás-líquido, entre essa interface e o meio líquido;
- 4- No meio líquido;
- 5- No filme entre o meio líquido e a interface líquido-sólido (resistência externa);
- 6- Na

interface

líquido-sólido;

7- Na fase sólida (resistência interna);

8- Nos sítios de reação bioquímica (dentro dos microrganismos).Os fenômenos de transferência de gases foram propostos já no início do século passado com a hipótese de um filme estacionário na superfície do líquido quando em contato com o gás (NERNST, 1904, apud GULLIVER, 1991)². Adeney & Becker (1919, apud Momesso, 1996)³ propuseram uma expressão matemática que descreve a velocidade com que gases poucos solúveis se dissolvem na água, segundo a qual a velocidade de transferência gasosa por unidade de área normal ao fluxo é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de saturação e a concentração de gás dissolvido (Equação 3.16).

$$J = K_{L}. (C^* - C_L)$$
(3.16)

Na qual:

J: fluxo de massa; $[M].[L]^{2}.[T]^{-1}$;

 K_L : coeficiente global de transferência de oxigênio $[L].[T^{-1}]$;

C*: concentração de saturação do líquido com o gás [M].[L]⁻³;

C_L: Concentração do gás dissolvido [M].[L]⁻³;

Em relação às teorias que descrevem os fenômenos de troca entre gás e líquido destacam-se a Teoria dos Dois Filmes. Tal teoria foi apresentada por Lewis e Whitman (1924), e apresenta um modelo no qual a interface gás-líquido é visualizada como sendo composta de dois filmes, um na fase gasosa e o outro na fase líquida, os quais atuam como estruturas restritivas às trocas entre gás e líquido. Deve-se ressaltar, ainda, que a massa líquida e gasosa externas aos filmes são consideradas completamente misturadas, o que torna os gradientes de concentração desprezíveis nessas fases. Por outro lado, os filmes são praticamente livres de correntes de convecção e, conseqüentemente, a transferência de soluto através deles se dá por difusão molecular.

² NERST, W. Theorie der reakitiongeschiwindigkeit in heterogenen systemem. Zeitschrif fur physikalische chemie, v. 47, p. 52-55, 1904.

³ ADENEY, W.E.; BECKER, H.G. The determination of the rate solution of atmosphere nitrogen and oxygen by water. Part I. *Philosophical Magazine*. S.G., v. 38, p. 317-337, (1919).

Com relação à difusão através do filme gasoso, considera-se que esta ocorre a uma velocidade proporcional à diferença entre as concentrações (ou pressões parciais) do soluto na interface e no seio da fase gasosa, e a difusão pelo filme líquido é igualmente controlada pela diferença entre a concentração do gás na interface e no meio líquido. Lewis e Whitman (1924) consideraram que o perfil de concentração no interior dos filmes é linear e admitiram ainda a existência de um equilíbrio instantâneo na interface gás-líquido entre a pressão parcial (P₁) e a concentração (C₁) do gás. Assim, podem-se obter relações para o fluxo de massa através da fase gasosa (Equação 3.17), e fase líquida (Equação 3.18).

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_{G} . (P_{G} - P_{I})$$
(3.17)

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_{L} (C_{I} - C_{L})$$
(3.18)

Como concentração (C_I) e a pressão parcial (P_I) na interface são de difícil mensuração, as Equações 3.17 e 3.18 não têm muita aplicação prática. Por conveniência, portanto, são empregados coeficientes globais de transferência de massa, baseados na diferença entre a pressão parcial no meio gasoso (P_G) e a concentração no meio líquido (C_L). A relação entre os coeficientes globais e os coeficientes individuais em cada fase pode ser obtida quando as concentrações são baixas e seguem a lei de Henry. Assim, as concentrações podem ser relacionadas nas fases gasosa e líquida conforme Equações 3.19 a 3.21.

$$P_{\rm G} = H \cdot C^*$$
 (3.19)
 $P^* - H \cdot C_*$ (3.20)

$$P = H \cdot C_L$$
 (3.20)
 $P_I = H \cdot C_I$ (3.21)

Nas quais:

 C^* : concentração de oxigênio dissolvido na massa líquida em equilíbrio com a pressão parcial P_G ;

 P^* : pressão parcial de oxigênio numa mistura gasosa em equilíbrio com uma fase líquida que possui concentração de oxigênio igual a C_L .

Substituindo as Equações 3.19 e 3.21 na Equação 3.17 e igualando com a Equação 3.18, tem-se:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_{G} \cdot H(C^{*} - C_{I}) = k_{L}(C_{I} - C_{L})$$
(3.22)

Da qual a concentração na interface pode ser explicitada:

$$C_{I} = \frac{k_{G}.H.C^{*} + k_{L}.C_{L}}{k_{L} + k_{G}.H}$$
(3.23)

Ao se utilizar o valor de C_I da Equação 3.23 na Equação 3.22, obtém-se a equação que correlaciona os coeficientes de transferência individuais com o coeficiente de transferência global referente à fase líquida (Equações 3.24 e 3.25).

$$K_{L} = \frac{1}{\frac{1}{H.k_{G}} + \frac{1}{k_{L}}}$$

$$J = K_{L} \cdot \left(C^{*} - C_{L}\right)$$
(3.24)
(3.25)

Da mesma forma pode-se obter uma equação que expressa a relação entre a resistência global, referenciada com a fase gasosa (Equações 3.26 e 3.27), como segue:

$$K_{G} = \frac{1}{\frac{1}{k_{G}} + \frac{H}{k_{L}}}$$
(3.26)

$$J = K_{G} \cdot (C^{*} - C_{L})$$
(3.27)

Para gases que apresentam baixa solubilidade, como o oxigênio, os valores de H são relativamente grandes. Desta forma, da Equação 3.24, pode-se verificar que $K_L \approx k_L$. Isso significa que praticamente toda a resistência à transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida se deve ao filme estacionário do lado líquido. Substituindo-se dm/dt por $d(V.C_L)/dt$, sendo V o volume relativo ao líquido, a Equação 3.25 pode ser rescrita (Equação 3.29) como:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L \cdot \frac{A}{V} (C^* - C_L) = K_L a (C^* - C_L)$$
(3.29)

Nessa expressão, *a* é a área interfacial gás-líquido por unidade de volume líquido $[L]^{-1}$ e K_L*a* é o coeficiente volumétrico global de transferência de massa $[T]^{-1}$. Esse coeficiente é o parâmetro mais importante na caracterização do processo de transferência de massa em um reator aeróbio. O K_L*a* é definido, segundo Atkison e Mavituna (1983), como o produto de dois termos: K_L como coeficiente de transferência de massa de líquido e "*a*" como a área interfacial específica de troca de massa.

Desta forma, para avaliar a transferência de oxigênio recorre-se a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (K_La) sob diferentes condições operacionais. A literatura apresenta diversas metodologias para determinação do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (K_La), os quais são o método do sulfito, o método do balanço e o dinâmico (ATKINSON & MAVITUNA, 1983), sendo o último mais utilizado.

3.4 Considerações Finais

Os processos microaeróbios são uma alternativa que representam menor consumo energético dentro do sistema, ao passo que, com o uso de membranas poliméricas permeáveis, a microaeração pode ser obtida somente pela troca atmosférica e o consumo energético pode ser ainda menor. A produção de enxofre elementar por meio da oxidação do sulfeto é, também, uma alternativa bastante interessante já que o produto gerado pode ser recuperado por processos físico-químicos de separação, além de ser um produto de alto valor agregado. Desta forma, os problemas vinculados ao sulfeto podem ser sanados com a sua conversão a enxofre elementar, permitindo seu reaproveitamento industrial ou agrícola.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho contemplou o estudo e obtenção de parâmetros referentes a novas configurações de reatores microaeróbios. O trabalho foi dividido em estudos fundamentais (hidrodinâmica e transferência de oxigênio) e operação do sistema que consistiu no estudo da oxidação do sulfeto a enxofre elementar, incluindo as rotas químicas e bioquímicas. A Figura

4.1 sumariza as fases do projeto.



Figura 4.1: Delineamento experimental: apresentação das etapas

4.1 Configurações dos reatores

Foram concebidas duas configurações que utilizavam membranas poliméricas porosas (tubos de silicone) a fim de se obter a microaeração do meio, já que esta é fundamental para a oxidação do sulfeto a enxofre elementar. A diferença entre as configurações se deu na forma de troca gasosa. Enquanto a configuração de membrana Submersa (RMS) teve troca realizada do interior da membrana para o meio líquido, na configuração de Membrana Externa (RME) a troca foi no sentido contrário, do exterior da membrana (sob pressão atmosférica) para o líquido no seu interior.

Os reatores foram operados em batelada com regime de mistura completa. A agitação for realizada por meio de barra magnética e controlada por meio de um agitador magnético (Fisatom modelo 752A). O modelo permite agitação de 120 a 1500 rpm, desta forma os reatores foram operados com agitação de aproximadamente 900 rpm para o RME e de aproximadamente 700 rpm para o RMS. A membrana de silicone (Perfimed[®]), utilizada nas

configurações, tinha diâmetro de 8 x 12,8 mm, espessura de 2,4 mm e um comprimento total de 0,2 m.

A Tabela 4.1 apresenta as principais dimensões dos reatores microaerados.

Correctoristica	Reator de Membrana	Reator de Membrana	
Característica	Externa	Submersa	
Altura Total	40,0 cm	30,0 cm	
Altura útil	36,0	25,5 cm	
Diâmetro interno	8,0 cm	9,5 cm	
Volume total	1,8 L	1,8 L	

Tabela 4.1: Dimensões dos reatores microaeróbios

Com intuito de analisar a oxidação de sulfeto em meio contendo matéria orgânica, foi utilizado, em uma das fases do trabalho, um reator anaeróbio sulfetogênico para geração de efluente rico em sulfeto. Os ensaios foram realizados em câmara para controle de temperatura que se manteve em 25°C. São apresentados, a seguir, os detalhes de cada configuração.

4.1.3 Reator de Membrana Submersa (RMS)

Na configuração RMS a membrana permeável a oxigênio (tubo cilíndrico de silicone) estava imersa no meio líquido, com ar sintético pressurizado para que ocorresse a difusão molecular para o meio líquido (Figura 4.2).



Figura 4.2: Configuração de reator com membrana submersa (1-reservatório, 2- membrana permeável a oxigênio, 3 manômetro digital, 4-entrada de ar sintético, 5- agitador magnético).

O reator de membrana submersa teve como principal variável a <u>pressão do ar no</u> <u>interior da membrana [bar]</u>, como fator de transferência de oxigênio do meio gasoso para o meio líquido. A alimentação de gás foi realizada por meio de cilindro de ar sintético e a pressão controlada por meio de manômetro (Figura 4.3). A pressão no interior da membrana foi variada com o intuito de variar o fluxo de transferência de massa na fase gasosa. As faixas de pressão de trabalho foram de 1,25 a 1,5; 1,5 a1,75 e 1,75 a 2,0 bar.



Figura 4.3: Cilindro de ar sintético utilizado para alimentação de gás para o reator de membrana submersa.

4.1.2 Reator de Membrana Externa (RME)

O reator de Membrana Externa teve como característica a membrana externa ao reservatório e suas paredes em contato com ar atmosférico. O meio, contido em um reservatório, era bombeado para o interior da membrana e a troca gasosa era realizada por permeação do ar sob pressão atmosférica (Figura 4.4).



Figura 4.4: Configuração de reator tubular com parede permeável a oxigênio (1reservatório 2- membrana permeável, 3-bomba de deslocamento positivo, 4-agitador magnético).

O RME teve por principal variável (variável operacional) a <u>velocidade do líquido no</u> <u>interior da membrana [m/s]</u>, calculada como a vazão de líquido dividida pela área seccional da membrana (Equação 4.1)

$$V_s = \frac{Q}{A_{\text{seccional}}} \tag{4.1}$$

No presente trabalho a área da membrana foi mantida e o sistema era manipulado através da vazão da bomba de recirculação alterando, assim, a relação. A variação da velocidade de escoamento do líquido teve por objetivo variar o fluxo de transferência de massa na fase líquida, com influência na transferência do oxigênio no filme líquido. A Tabela 4.2 apresenta os valores para a variável operacional para o RME e os respectivos valores de vazão para a obtenção da relação.

Tabela4.2:operacionais paracionais	Valores ara o RME	das	variáveis
v _s (m/h)	Q	(L/h)
9,3		-	1,2
37,3		2	4,8
65,3		8	8,4



Figura 4.5: Reatores de membrana submersa e de parede permeável em operação instalados na câmara para controle de temperatura.

4.1.3 Reator Anaeróbio Sulfetogênico

O Reator Anaeróbio Sulfetogênico foi empregado no tratamento de água residuária sintética rica em sulfato para a obtenção de efluente rico em sulfeto. O efluente gerado alimentou os reatores microaeróbios em uma das fases do trabalho a fim de verificar a oxidação do sulfeto em águas contendo outros compostos além do sulfeto, como matéria orgânica.

O Reator Anaeróbio Sulfetogênico teve a configuração de um Leito Fixo e Ordenado com espuma de poliuretano como material suporte (Figura 4.6) e foi inoculado com lodo proveniente de um UASB de abatedouro de aves. A configuração e o inóculo foram escolhidos por demonstrar boa eficiência na remoção de sulfato em Mockaitis (2010). O reator tinha volume total de 4,77 L e foi operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 h. As mangueiras de entradas e conexões do reator foram todas de PVC flexível (Tygon[®]) a fim de evitar a microaeração do mesmo. A Figura 4.7 apresenta o biorreator e a disposição do leito de espuma de poliuretano.



Figura 4.6: Representação esquemática do Reator Sulfetogênico. (A- representação do reator de leito fixo e ordenado, B- Módulos, C- Corte da disposição do leito). Adaptado de Mockaitis (2011)



Figura 4.7: Biorreator de leito fixo e ordenado. A-disposição do leito de espuma ao logo do reator. B- disposição do leito na secção transversal. C- Biorreator em operação. Adaptado de Mockaitis (2011).

4.2. Preparo dos meios para os ensaios de oxidação

4.2.1 Ensaios de oxidação química

Primeiramente fluxionou-se nitrogênio gasoso por 15 minutos para a deareção do meio. Após a deaeração, foi adicionado o sulfeto na forma de sulfeto de sódio nonahidratado (Na₂S.9H₂O). O volume utilizado de solução mãe foi calculado para que a concentração final de sulfeto fosse de aproximadamente 50 mg.L⁻¹. Após a adição de sulfeto, foram adicionados os reagentes para tamponamento do meio para o pH específico, conforme Tabela 4.3. Após o preparo do meio, o pH era aferido e ajustado se necessário.

Tabela 4.3: Constituintes para tamponamento do meio.				
Constituintes		pН		
	7,0	8,0	9,0	
Na ₂ HPO ₄	1,72 g.L ⁻¹	1,72 g.L ⁻¹		
NaH ₂ PO ₄	1,45 g.L ⁻¹	1,45 g.L ⁻¹		
H ₃ BO ₃		5,5 g.L ⁻¹	5,5 g.L ⁻¹	
NaOH		$1,0 \text{ mol. } L^{-1}$	1,0 mol. L ⁻¹	

O meio era preparado com volume exato para que não houvesse headspace nos reatores, a fim de se evitar a perda de sulfeto na sua forma gasosa. Após preparo, os reatores eram vedados e assim permaneciam até o término do ensaio, ou seja quando a concentração de sulfeto era menor que 1mg.L⁻¹.

4.2.2 Ensaios de oxidação bioquímica

Os ensaios bioquímicos foram realizados de maneira análoga a descrita para a via química, com a etapa de deaeração e adição de sulfeto de sódio em solução com concentração aproximada de 50 mg. L^{-1} .

Após a adição de sulfeto em solução, era adicionado meio nutricional para crescimento de *Thiobacillus sp.* descrito por Kuenen & Robertson (2006) (Tabela 4.4 e Tabela 4.5). O meio nutricional apresentava, também, caráter tamponante.

Constituintes	Concentração (g.L ⁻¹)	
KH ₂ PO ₄	0,3	
K ₂ H PO ₄	0,8	
MgSO ₄ . 7H ₂ 0	0,4	
NH ₄ Cl	0,4	

Tabela 4.4: Composição do meio de enriquecimento do inóculo.

Tabela 4.5: Composição da solução de micronutrientes.

Constituintes	Concentração (g.L ⁻¹)	
CaCl ₂	5,54	
FeSO ₄ . 9H ₂ 0	5,0	
$Mo_7O_{24}(NH_4)_6$. $4H_2O$	1,1	
$CoCl_2$. $6H_20$	1,61	
Na ₂ EDTA	50	
$MnCl_2 \cdot 4H_20$	5,06	
$CuSO_4$. $5H_20$	1,57	
$ZnSO_4$. $7H_20$	2,2	

O meio foi inoculado com lodo da unidade de lodos ativados da estação de tratamento da S/A São Carlos – Indústria de Papel e Embalagens previamente enriquecido. O enriquecimento se deus deu a fim de favorecer o crescimento de *Thiobacillus sp.*, com meio

nutricional descrito por Kuenen & Robertson (2006) (Tabela 4.4 e Tabela 4.5), em pH 8,0, 9,0 e 10,0. A característica do inóculo é descrita na Tabela 4.6. A Figura 4.8 apresenta o produto final do enriquecimento do lodo da indústria de papel.

Tabela 4.6: Características físicas do inoculo utilizado par ensaios bioquímicos.				
Características físicas do	inóculo			
Sólidos Totais (mgST.L ⁻¹)	3,25			
Sólidos Fixos Totais (mgSFT.L ⁻¹)	1,77			
Sólidos Suspensos Voláteis (mgSSV.L ⁻¹)	1,48			



Figura 4.8: Frascos com lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de produção de papel reciclado em pH 8,0 (A), 9,0 (B) e 10,0 (C).

O inóculo previamente enriquecido era adicionado ao meio com proporção de 10% em volume.

Pantoja Filho (2008) procedeu com o mesmo enriquecimento do inóculo e, ao operar biofiltros com diferentes preenchimentos e inóculo misto (lodo do sistema de lodos ativados de mesma origem e lodo do biofiltro aerado submerso da planta de tratamento de esgoto da cidade de São Carlos), o autor obteve eficiências de superiores a 99,3% de remoção do sulfeto de hidrogênio.

4.2.3 Ensaios com efluente gerado em reator anaeróbio sulfetogênico

O trabalho contou também com a realização de ensaios com efluente de um Reator Sulfetogênico (Figura 4.6 e 4.7) a fim de verificar a oxidação em águas mais complexas. O reator sulfetogênico foi alimentado com água residuária sintética simulando esgoto sanitário com presença de sulfato, a qual apresentou DQO de aproximadamente 500 mg.L⁻¹. O sistema foi operado com relação DQO/SO₄²⁻ de aproximadamente 2. A Tabela 4.7 apresenta a composição do meio sintético utilizado para a alimentação.

Tabela 4.7: Composição da água residuária sintética. Adaptado de Mockaitis (2011).

Constituintes	Concentração mg/L)
Sacarose	35
Amido	114
Celulose	34
Extrato de carne	208
Óleo de Soja	51
Cloreto de Sódio (NaCl)	250
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	4,5
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂ .6H ₂ O)	7
Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)	200
Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)	15

O efluente do reator sulfetogênico era coletado antes do preparo da batelada e apresentava concentrações de oxigênio dissolvido abaixo de 1 mg.L⁻¹, o que tornava a deaeração desnecessária. O procedimento de preparo do meio se diferenciava, já que este era centrifugado a fim de se retirar as partículas de enxofre formadas no sistema. Após a centrifugação, o meio era tamponado e vedado.

4.3 Análises Físico-Químicas

As variáveis e os métodos utilizados para todas as rotas de oxidação estão sumarizado na Tabela 4.8.

Variável	Método	Referência
Oxigênio Dissolvido	Luminecêscia	
pH	Potenciométrico	STANDARD METHODS (2005) Seção 4500-H+.B
Potencial Redox	Potenciométrico	STANDARD METHODS (2005) 4500-H+.B
Sulfato	Cromatografia iônica	
Sulfeto	Colorimetria de Azul de Metileno	STANDARD METHODS (2005) Seção 4500-S2D
Enxofre elementar	Colorimétrica	Bartlett & Skoog (1954)
Matéria Orgânica Dissolvida	Demanda Química de Oxigênio	STANDARD METHODS (2005) Seção 5220.
Concentração de ácidos voláteis totais.	Cromatografia Líquida	

Tabela 4.8:Variáveis e métodos

O equipamento utilizado para monitoramento do oxigênio dissolvido foi sonda de medidor por luminescência Hach modelo LDO HQ10. Potencial redox e pH foram monitorados por métodos potenciométricos com eletrodos específicos da marca Micronal modelo B474.

As especificidades de algumas variáveis analisadas são descritas a seguir.

A) Sulfato

O sulfato foi analisado por cromatografia iônica. O cromatógrafo de íons (Dionex 5000) foi equipado com detector de condutividade e coluna IonPac® AS11HC *Anion-Exchange Column* operando a uma temperatura de 30°C. A fase móvel utilizada foi solução de carbonato de cálcio (4,5 mM) e bicarbonato de cálcio (0,8 mM) com fluxo de 1,0 mL. min⁻¹.

B) Enxofre elementar

As análises de enxofre elementar foram realizadas por meio do método colorimétrico de extração em acetona descrito por Bartlett & Skoog (1954). O método consiste na adição de solução de cianeto que, em presença de enxofre e acetona, reage rapidamente formando

tiocianato, que por sua vez, na presença de solução de cloreto férrico, apresenta um produto de coloração vermelho-alaranjada.

A metodologia foi aplicada da mesma maneira para toda a etapa experimental, porém a coleta e preparo de amostra foi diferenciada. Para as amostras de ensaio químico foi coletada somente a amostra final, presumindo a ausência de enxofre no início do ensaio.

Para os ensaios de via bioquímica, as amostras eram coletadas no inicio e final da batelada. As amostras iniciais eram tratadas com solução de cloreto de mercúrio a fim de precipitar o sulfeto e anular sua interferência no comprimento de onda de leitura (460 nm). As amostras finais foram deixadas em solução de acetona por dois dias para que ocorresse a lise celular.

Os ensaios com água residuária proveniente de reator anaeróbio sulfetogênico apresentaram alta concentração de partículas visíveis de enxofre elementar. Assim, era preciso retirar o máximo possível de grânulos e proceder a coleta da amostra. Uma vez coletada, a amostra era centrifugada a 15000 rpm por 10 minutos e o material sedimentado era ressuspenso em acetona e, após dois dias, era realizado o procedimento.

As coletas para as análises foram diferenciadas para as duas configurações. As amostras do reator de membrana submersa eram coletadas somente no reservatório e para o reator de membrana externa a amostra era coletada tanto do reservatório quanto da mangueira, da qual a amostra era coletada por meio da lavagem com acetona.

Devido à dificuldade encontrada na coleta e não padronização desta, a metodologia foi realizada com caráter essencialmente qualitativo. Desta forma, os resultados de enxofre elementar obtidos pelo método não participam de qualquer cálculo de rendimento.

C) Ácidos Voláteis Totais

As análises de ácidos foram realizadas para os ensaios de oxidação de águas oriundas de reator anaeróbio a fim de verificar a oxidação da matéria orgânica presente. Os ácidos

cítrico, málico, succínico, lático, fórmico, acético, propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico, valérico e capróico foram analisados por cromatografia líquida (HPLC - High-Performance Liquid Chromatography) modelo Shimadzu[®] modular, que utiliza um detector de matriz luminosa (PDA – Photo Diode Array) e coluna BIO-RAD Aminex® HPX-87H (3000 x 7,8 mm), com uma pré-coluna de mesmo tipo. A fase móvel utilizada foi solução de ácido sulfúrico 0,005 M, e as condições operacionais da coluna foram de fluxo de 0,5 mL min⁻¹ e a temperatura de 43°C. O preparo da amostra consistiu em 2,0 mL da amostra a ser analisada e a adição de 80 mL de solução de ácido sulfúrico 1 N (2M). A integração e identificação dos picos foram realizadas através do software Shimadzu Class-VP® versão 5.032.

D) Demanda química de oxigênio

As análises de DQO foram realizadas também para os ensaios de oxidação de águas tratadas em reator anaeróbio. A análise de DQO foi realizada para as amostras brutas e para a fração dissolvida referente à soma da fração de matéria oxidável solúvel e da fração de matéria oxidável particulada e coloidal. Para tanto, as amostras foram filtradas a vácuo em uma membrana de filtração Millipore© de fibra de vidro com tamanho de poro de 1,2 µm.

4.4 Parâmetros calculados

Por meio das análises físico-químicas alguns parâmetros foram obtidos a fim de se avaliar a eficiência dos reatores, a saber:

A) Conversão de sulfeto total dissolvido (S-STD)

A conversão de sulfeto total dissolvido (STD) foi dado em termos de S-Sulfeto e foi definida como a subtração do S-Sulfeto inicial e do S-Sulfeto final (Equação 4.1). A Equação 4.2 refere-se a porcentagem de conversão de S-STD obtido.

$$S-STD_{\text{convertido}} = S-STD_{ini} - S-STD_{fin}$$

$$(4.1)$$

$$S-STD_{\text{convertido}} (\%) = (S-STD_{\text{convertido}} \cdot 100) / S-STD_{ini.}$$
(4.2)

Nas quais: *S-STD*_{convertido}: S de Sulfeto Total Dissolvido convertido (mg.L⁻¹);

*S-STD*_{*ini*}: S de Sulfeto Total Dissolvido inicial (mg.L⁻¹);

*S-STD*_{*fin*}: S de Sulfeto Total Dissolvido final (mg.L⁻¹).

B) Conversão de sulfeto total dissolvido a sulfato $(S-SO_4^{-2})$

A conversão de sulfato foi dada em termos S-Sulfato e foi definida como a subtração do S-Sulfato final e do S-Sulfato inicial (Equação 4.3). Já a conversão em porcentagem (Equação 4.4) foi obtida em relação ao S-STD inicial.

Conv.
$$S-SO_4^{-2}(\text{mg.L}^{-1}) = S-SO_4^{-2}_{fin} - S-SO_4^{-2}_{ini}$$
 (4.3)

Conv.
$$S-SO_4^{-2}(\%) = [(S-SO_4^{-2}_{fin} - S-SO_4^{-2}_{ini})/S-STD_{ini..}] \cdot 100$$
 (4.4)

Nas quais: Conv. S- SO_4^{-2} : Conversão de sulfeto a sulfato em termos de S;

 $S-SO_4^{-2}_{fin}$: S de sulfato final (mg.L⁻¹); $S-SO_4^{-2}_{ini}$: S de sulfato inicial (mg.L⁻¹); $S-STD_{ini}$: S de Sulfeto Total Dissolvido inicial (mg.L⁻¹).

C) Conversão de Sulfeto a Enxofre Elementar (S^0)

A conversão de enxofre elementar foi obtida pelo balanço dos compostos de enxofre (Equação 4.4). O balanço apresentado (BUISMAN et al., 1989; KRISHNAKUMAR et al. 2005) foi calculado pelas concentrações de sulfeto e sulfato convertidos. As perdas de sulfeto de hidrogênio (H₂S) por stripping não são consideradas, já que os ensaios e as coletas ocorreram com o reator totalmente vedado e sem headspace. Desta forma, a conversão de sulfeto a enxofre elementar também é dada em porcentagem de sulfeto convertido conforme Equação 4.5.

$$Conv. S^{0}(\text{mg.L}^{-1}) = (S-STD_{convertido} - S-SO_{4}^{-2}_{convertido})$$

$$(4.5)$$

Conv.
$$S^{0}(\%) = (Conv. S^{0} / S-STD_{ini}) \cdot 100$$
 (4.6)

Nas quais: *Conv.* S^0 : Conversão total a enxofre elementar em termos de S;

*S-STD*_{convertido}: S de Sulfeto Total Dissolvido convertido (mg.L⁻¹); *S-STD*_{ini}: S de Sulfeto Total Dissolvido inicial (mg.L⁻¹).

4.5 Procedimento Experimental

O trabalho foi dividido em estudos fundamentais e operação dos reatores microaerados. O estudos fundamentais englobaram os ensaios hidrodinâmicos e os ensaios para obtenção do coeficiente volumétrico global de transferência de massa (K_La), ambos realizados em triplicata. A operação dos reatores microaerados contou com os ensaios de oxidação do sulfeto por rota química, bioquímica e oxidação de efluente de reator sulfetogênico conforme fluxograma (Figura 4.9).



Figura 4.9: Representação do procedimento experimental.

O fluxograma está dividido por rota de oxidação. A oxidação química foi avaliada nas duas configurações, enquanto a oxidação bioquímica e de efluente de reator sulfetogênico foram avaliadas somente na configuração do reator de membrana externa (RME). A falta de dados para o reator de membrana submersa (RMS) foi devido à dificuldade operacional encontrada principalmente quanto ao controle da pressão.

4.5.1 Ensaio Hidrodinâmico

Os ensaios hidrodinâmicos foram realizados com a finalidade de se obter o tempo de mistura para as intensidades de agitação de trabalho: reator de membrana submersa 900 rpm e o reator de membrana externa 700 rpm.

O comportamento foi avaliado por meio do teste estímulo-resposta utilizando perturbação tipo pulso, no qual o traçador escolhido foi o cloreto de sódio (0,08 M). Os dados foram obtidos por sonda de detecção de condutividade acoplada a um transdutor CBL da Texas Instruments[®] e o transdutor foi acoplado a uma calculadora Texas TI 89. Os ensaios foram realizados em triplicata e os dados foram tratados com o uso do software Origin Pro 8.0 para ajuste do modelo matemático e cálculo do tempo de mistura.

4.5.2 Estimativa do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (K_L*a*)

Os coeficientes volumétricos de transferência de oxigênio (K_La) foram determinados para cada uma das variáveis operacionais de cada configuração. Desta forma, para o Reator de Membrana Submersa, foram realizados os ensaios para três faixas de pressão (1,25 - 1,5; 1,5 -1,75 e 1,75 - 2,0 bar) e para o Reator de Membrana Externa foram realizados os ensaios pra três diferentes velocidades superficiais (V_s), com manutenção da área da membrana e variação da vazão de recirculação na mangueira conforme Tabela 4.2.

Os coeficientes volumétricos de transferência de massa, foram determinados pelo método dinâmico em meio abiótico, que consiste no borbulhamento de nitrogênio no meio líquido até que se atinja concentração de oxigênio dissolvido igual a zero. Com concentração nula, o fluxo de nitrogênio é interrompido e, imediatamente, inicia-se a aeração do meio (ATKINSON & MAVITUNA, 1983).

As medidas de oxigênio dissolvido foram realizadas por medidor multiparâmetros digital de duplo canal da marca Hach[®]- modelo HQ40D, equipado com sonda de

luminescência para oxigênio dissolvido LDO101. Os dados foram ajustados utilizando o software Origin Pro 8.0[®].

Os ajustes são descritos por Atkinson & Mavituna (1983) e o K_La pode ser obtido por regressão linear ou não-linear integrando-se a Equação 3.28 e obtendo as seguintes expressões:

$$\ln\left(1 - \frac{C_{L}}{C^{*}}\right) = -K_{L}a.t$$
(4.6)
$$C_{L} = C^{*}.(1 - e^{-K_{L}a})$$
(4.7)

Os dados de oxigênio dissolvido para ambos reatores foram ajustados por regressão linear (Equação 4.6).

4.5.3 Operação dos reatores microaerados: Estudo das variáveis

As rotas de oxidação apresentadas foram avaliadas por meio da metodologia de planejamento fatorial. As rotas de oxidação foram estudadas em diferentes valores de pH (8,0, 9,0 e 10,0), além das variáveis operacionais (V_s e P) de cada reator microaerado.

A fim de avaliar a influência dos valores de pH e das variáveis operacionais na conversão do sulfeto, foi realizado planejamneto 2^2 com adição de pontos centrais. Um planejamento 2^2 pode ser definido como um estudo de dois fatores (variáveis) e dois níveis (variação dos fatores) com adição de pontos centrais em triplicata. Os fatores estudados foram pH e a variável operacional para cada reator (v_s e P) e os níveis variaram em +1 e -1.

O planejamento para o reator de membrana submersa (RMS) foi um fatorial 2^2 com repetições no ponto central. Já para o reator de membrana externa (RME) foi realizado o delineamento composto central rotacional (DCCR), que foi composto por 2^2 pontos fatoriais, triplicata do ponto central e 4 pontos axiais, cujos níveis variaram em $+2^{1/2}$ e $-2^{1/2}$. O reator de membrana submersa não apresenta os pontos axiais devido a dificuldade no controle da pressão, pois tais pontos necessitam de valores precisos. As Tabela 4.9 e 4.10 apresentam o planejamento experimental realizado para cada reator microaeróbio.

Ensaio	Fatores		Níveis	
	рН	pH Pressão (bar)		x2
1	8,0	1,25 - 1,5	-1	-1
2	8,0	1,75 - 2,0	-1	1
3	10,0	1,25 - 1,5	1	-1
4	10,0	1,75 - 2,0	1	1
5	9,0	1,5 - 1,75	0	0
6	9,0	1,5 - 1,75	0	0
7	9,0	1,5 - 1,75	0	0

Tabela 4.9: Planejamento Fatorial para Reator deMembrana Submersa.

Tabela 4.10: Planejamento Fatorial para Reator de Membrana Externa.

Ensaio			Fatores		Nível
	рН	v _s (m/h)	Q (m ³ /s)	x1	x2
1	8,0	9,3	4,3	-1	-1
2	8,0	65,3	30,2	-1	1
3	10,0	9,3	4,3	1	-1
4	10,0	65,3	30,2	1	1
5	9,0	37,3	17,3	0	0
6	9,0	37,3	17,3	0	0
7	9,0	37,3	17,3	0	0
8	7,6	37,3	17,3	$-2^{1/2}$	0
9	9,0	26,3	15,8	0	$-2^{1/2}$
10	10,4	37,3	17,3	$+2^{1/2}$	0
11	9,0	48,3	18,7	0	$+2^{1/2}$

Por meio do planejamento experimental foi possível a construção de superfícies de respostas com a interação das variáveis e das respostas de conversão do sulfeto total dissolvido a sulfato e enxofre elementar. As respostas de conversão foram obtidas conforme

descrito no item 4.4. O delineamento experimental e a construção das superfícies de resposta foram obtidas através do software *Statistica*[®] versão 8.0. O nível de significância usado para as análises estatísticas foram de 5% para oxidação química e 10% para a oxidação bioquímica e para os ensaios com efluente de reator anaeróbio devido às incertezas dos processos biológicos. Os passos para a obtenção dos resultados estão resumidos no formato de fluxograma (Figura 4.10).



Figura 4.10: Representação esquemática das etapas estatísticas necessárias para a construção das superfícies de resposta

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo apresenta os resultados dos estudos fundamentais (hidrodinâmico e transferência de oxigênio) realizados nas duas configurações apresentadas a fim de demonstrar a sua viabilidade principalmente quanto à microaeração.

Em seguida são apresentados os resultados referentes à operação do sistema no que tange a oxidação do sulfeto, visando avaliar as condições, nas quais há menor produção de sulfato e maior produção de enxofre elementar.

5.1 Etapa 1: Estudos Fundamentais

5.1.1 Ensaios Hidrodinâmicos

A finalidade dos ensaios hidrodinâmicos foi a determinação do tempo de mistura e, assim, avaliar se o reator trabalha em regime de mistura completa. O ensaio se fez necessário para garantir que a coleta de amostra de meio líquido tomada em qualquer ponto do reator seria representativa do volume reacional total.

Os dados de condutividade foram plotados em função do tempo e realizados em triplicata para cada reator. O modelo que melhor se ajustou aos dados obtidos para os dois reatores foi o sigmoidal tipo Boltzman, apresentado na Equação (5.1).

$$y = \frac{Cf - C}{Cf - Co} = \frac{(y_1 - y_2)}{1 + exp^{(t - t_0)/\tau}} + y_2$$
(5.1)

Na qual:

 $C_f = Condutividade após estabilização;$

 C_0 = Condutividade da água antes do pulso;

 y_1 = Valor de y quando a Condutividade for igual a C_0 ;

 y_2 = Valor de y quando a Condutividade for igual a C_f;

 t_0 = Tempo correspondente ao centro da sigmóide;

 τ = Constante de tempo.

As Figura 5.1 e 5.2 apresentam as variações da condutividade ao longo do tempo obtidas nos ensaios no reator de membrana submersa e do reator de membrana externa, respectivamente.



Figura 5.1: Ajuste médio do modelo de Boltzman para os dados obtidos no ensaio com reator de membrana submersa (RMS) sob agitação de 900 rpm.



Figura 5.2: Ajuste médio do modelo de Boltzman para os dados obtidos no ensaio com reator tubular de parede permeável (RME) sob agitação de 700 rpm.

Para o cálculo do tempo de mistura (t_m), admitiu-se que este é o tempo que se leva para atingir 99,9% da concentração final do traçador, ou seja, quando ($C_f - C$) for igual a 0,001($C_f - C_0$). Assim, o tempo de mistura pode ser obtido pela equação (5.2).

$$\mathbf{t}_{m=6,91.\tau + t_0} \tag{5.2}$$

Os tempos de mistura obtidos foram de 141,2 s para o Reator de membrana Submersa e 76,9 s para o Reator de Membrana Externa. O tempo de mistura é da ordem de segundos para tempos de reação que serão da ordem de horas, permitindo considerar que há mistura rápida no reator e garantindo que as amostras colhidas em um determinado tempo, em qualquer ponto, representarão adequadamente o comportamento da massa líquida no reator.

5.1.2 Determinação do Coeficiente Volumétrico de Transferência de massa (K_La)

Os resultados das estimativas dos coeficientes volumétricos globais de transferência de oxigênio (K_La) são apresentados para cada reator microaerado.

Os dados foram obtidos através da aplicação do método dinâmico e foram ajustados por regressão linear. Os dados de concentração de oxigênio dissolvido utilizados para o ajuste foram aqueles que representaram a maior variação de concentração de OD durante o tempo de ensaio. Desta forma, os valores constantes ou ainda valores muito baixo de OD foram desconsiderados a fim de se obter resultados mais precisos. O procedimento foi realizado já que valores muito baixos de OD não são precisos e os valores constantes ocorrem mais lentamente e apresentam diferença (C*-C_L) muito pequena, causando imprecisão no cálculo do logaritmo Neperiano (SANT'ANNA JR, 2010). Os dados, em sua totalidade, obtidos durante os ensaios são apresentados em gráficos relacionando concentração de OD e tempo no Apêndice A. O valor da concentração de saturação foi obtido experimentalmente e apresentou valor de $8,18 \text{ mg.L}^{-1}$ a temperatura constante de 25° C.

5.1.2.1 Reator de Membrana Submersa

Os valores ajustados para a estimativa do K_La no Reator de Membrana Submersa, referentes às triplicatas para cada variável de trabalho, são apresentados nas Figuras 5.3 a 5.10. Para a última variável operacional (Pressão 1,75 a 2,0) é apresentada a duplicata do ensaio, já que, devido a um erro experimental, um dos ensaios foi perdido.



Figura 5.3: Determinação do $K_L a$ para a faixa de pressão 1,25 a 1,5 bar obtida em RMS. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.4: Determinação do $K_L a$ para a faixa de pressão 1,25 a 1,5 bar obtida em RMS. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.5: Determinação do $K_L a$ para a faixa de pressão 1,25 a 1,5 bar obtida em RMS. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.6: Determinação do $K_L a$ para a faixa de pressão 1,5 a 1,75 bar obtida em RMS. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.7: Determinação do K_La para a faixa de pressão 1,5 a 1,75 bar obtida em RMS. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.8: Determinação do K_La para a faixa de pressão 1,5 a 1,75 bar obtida em RMS. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.


Figura 5.9 Determinação do $K_L a$ para a faixa de pressão 1,75 a 2,0 bar obtida em RMS. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.10: Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ajustado por regressão linear para a faixa de pressão 1,75 a 2,0 bar obtida em RMS. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.

Os valores dos coeficientes encontrados, assim como a média desses, são apresentados na Tabela 5.1.

Pressão (Bar)	$\mathbf{K}_{\mathbf{L}}\mathbf{a}$ (\mathbf{h}^{-1})	r ²	$\mathbf{K}_{\mathbf{L}}\mathbf{a} \mathbf{M} \mathbf{\acute{e}dio}$ (h ⁻¹)	Desvio- padrão
	0,096	0,996		
1,25 a 1,5	0,163	0,989	0,123	0,035
	0,110	0,984		
	0,082	0,983		
1,5 a 1,75	0.081	0,994	0.078	0,0066
	0,070	0,996	,	,
175 - 20	0,108	0,995	0 107	0.0001
1,73 a 2,0	0,106	0,989	0,107	0,0001

Tabela 5.1: Valores dos coeficientes (K_La) para cada variável operacional referentes ao Reator de Membrana Submersa.

5.1.2.2 Reator de Membrana Externa

Os valores ajustados para a estimativa do K_La no Reator de Membrana Externa, referentes as triplicatas para cada variável de trabalho, são apresentados nas Figura 5.11 a Figura 5.19.



Figura 5.11: Determinação do $K_L a$ para a variável operacional: $v_s = 9,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em RME. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.12: Determinação do K_La para a variável operacional: $v_s = 9,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em RME. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.13: Determinação do $K_L a$ para a variável operacional: $v_s = 9,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em RME. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.14: Determinação do K_La para a variável operacional: $v_s = 37,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em RME. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.15: Determinação do $K_L a$ para a variável operacional: $v_s = 37,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em RME. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.16: Determinação do K_La para a variável operacional: $v_s = 37,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em RME. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.17: Determinação do $K_L a$ para a variável operacional: $v_s = 65,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em RME. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.18: Determinação do $K_L a$ para a variável operacional: $v_s = 65,3m.h^{-1}$ obtida em RME. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.



Figura 5.19: Determinação do $K_L a$ para a variável operacional: $v_s = 65,3 \text{ m.h}^{-1}$ obtida em RME. O gráfico no detalhe apresenta os resíduos obtidos.

Os valores dos coeficientes encontrados, assim como a média desses, são apresentados na Tabela 5.2.

v _s (m/h)	Q (m³/h)	$\mathbf{K}_{\mathbf{L}}\mathbf{a}$ (\mathbf{h}^{-1})	\mathbf{r}^2	K _L a Médio (h ⁻¹)	Desvio
		0,144	0,997		
9,3	12	0,154	0,999	0,145	0,008
	4,5	0,138	0,999		
37.3		0,141	0,996		
57,5	17,3	0,150	0,998	0,146	0,006
		0,138	0,996		
		0,155	0,998		
65.3	30.2	0,187	0,994	0,172	0,016
		0,176	0,997		

Tabela 5.2: Valores dos coeficientes (KLa) para cada variável operacional referentes ao Reator Tubular de Parede Permeável.

5.1.3 Discussão dos Dados de Transferência de Oxigênio

Os ensaios de transferência de massa tiveram por objetivo a avaliação do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (K_La), para o qual foram encontrados valores de 0,123; 0,078 e 0,107 h⁻¹ para o RMS e 0,145; 0,146 e 0,172 h⁻¹ para o RME. Os valores são bastante inferiores em relação às faixas encontradas na literatura para reatores aerados, confirmando a possibilidade do uso de reatores com membranas poliméricas para a microaeração do meio. Fazolo (2003), ao operar um reator radial, com vazão de ar variando de 2 a 14 L.min⁻¹, obteve valores de K_La entre 20 e 58 h⁻¹. Gebara et al. (1999) utilizaram vazão de ar que variou entre 6,6 a 50 L.min⁻¹ e obtiveram valores de K_La entre 5,8 e 41,8 h⁻¹. Franco (2009), ao tratar lixiviado de aterro sanitário em planta de lodos ativados, obteve valor de K_La de 9,46 h⁻¹. González-Sanches et al. (2005), operando um biorreator de células suspensas para oxidação de tiossulfato, obtiveram, em tanque de aeração separado, K_La da ordem de 200 h⁻¹.

Através da aeração por difusão molecular em membrana foi possível diminuir o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio para o meio líquido (K_La) em relação ao que se obtém na transferência por meio de borbulhamento de ar. O processo pode

compatibilizar transferência com consumo e garantir baixas concentrações de oxigênio dissolvido no meio, favorecendo a reação de oxidação parcial do sulfeto a enxofre elementar e não permitindo a oxidação a sulfato.

As variáveis operacionais (pressão para o RMS e velocidade no interior da membrana- V_S - para o RME), foram adotadas a fim de se obter controle do sistema a fim e garantir concentrações de oxigênio dissolvido compatíveis à demanda.

Ao considerar a teoria dos dois filmes, modelo segundo o qual a interface gás-líquido é visualizada como sendo composto de dois filmes que atuam como estrutura restritiva às trocas entre gás e líquido, é possível fazer uma simples analogia na qual a membrana se comporta como uma bolha de ar. São apresentadas as representações esquemáticas das fases resistivas encontradas na bolha de ar (Figura 5.20) e, por analogia, as mesmas resistências são indicadas na membrana submersa (Figura 5.21) e externa (Figura 5.22).



Figura 5.20: Representação das estruturas resistivas na bolha. 1-resistência no filme gasoso dentro da bolha, 2- na interface gás líquido, 3- no filme líquido próximo à interface, 4- meio líquido.



Figura 5.21: Representação das estruturas resistivas membrana de silicone submersa ao líquido (1) Resistência equivalente ao filme gasoso dentro da bolha; (2) Parede da membrana equivalente à interface gás- líquido; (3) Resistência equivalente ao filme líquido próximo à interface.



 Figura 5.22: Representação das estruturas resistivas na membrana de silicone externa (1) Resistência equivalente ao filme gasoso dentro da bolha; (2) Parede da membrana equivalente à interface gás- líquido; (3) Resistência equivalente ao filme líquido próximo à interface.

O controle do sistema através das variáveis se dá, portanto, por meio do filme da fase gasosa para o reator de membrana submersa (RMS) e do filme da fase líquida para o reator de membrana externa (RME). Em linhas gerais, a hipótese levantada era a de que a variação da pressão no RMS provocaria alteração do filme da fase gasosa aumentando ou diminuindo a transferência de oxigênio, enquanto a variação da velocidade do líquido no interior da membrana (V_s) no RME provocaria alteração do filme da fase líquida.

No entanto, os valores de K_La para o reator de membrana submersa não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre as médias das três faixas estudadas. O teste ANOVA (Apêndice A1), para comparação das médias, foi realizado com intervalo de 5% de significância e foi possível aceitar a hipótese de igualdade entre as médias dos ensaios, demonstrando que a alteração da pressão nas faixas estudadas não alterou o processo de transferência de massa.

Da mesma forma, as médias obtidas para as variáveis do Reator de Membrana Externa foram também analisadas aplicando-se o teste estatístico ANOVA. O teste foi realizado com intervalo de 5% de significância e houve pequena diferença estatística para um dos ensaios de V_s de 37,3 m.h⁻¹ (Tabela ANOVA - Apêndice A2). De forma geral, os ensaios resultaram em valores próximos, podendo assim aceitar a igualdade entre as médias.

Esses resultados indicam que a alteração tanto do filme na fase gasosa quanto do filme da fase líquida não resultaram em alteração na transferência de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida, demonstrando inviabilidade no uso das variáveis operacionais escolhidas para controle do processo. Assim, torna-se necessário o estudo de novas variáveis para controle da microaeração do sistema.

Teoricamente, como já visto, o K_L , ou coeficiente global de transferência de massa $[L].[T]^{-1}$ (ou coeficiente de película), está associado à interface (SANT'ANNA JR., 2010) e, analogamente, a resistência na membrana de silicone estaria em sua parede. No caso das

membranas poliméricas, como alterações na resistência 1 (Figura 5.21) e na resistência 3 (Figura 5.22) não alteraram os processos de transferência para o RMS e RME, respectivamente, a principal estrutura resistiva que causaria alteração na transferência de oxigênio seria a estrutura 2, sendo essa a limitante do processo de transferência. Assim, o valor de K_L poderá ser alterado pela alteração da espessura da parede da membrana.

O parâmetro de quantificação de transferência de massa, o coeficiente volumétrico global de transferência de massa, $K_L a$ [T]⁻¹, pode ser alterado também pela variação de "*a*" que é a área interfacial de transferência gás-líquido, definido pela Equação 5.8 :

$$a = \frac{Al}{Vmemb}$$
(5.8)

Na qual: Al =área lateral do cilindro (membrana);

 $V_{\text{memb.}} = Volume \text{ da membrana.}$

Para a membrana cilíndrica, chega-se a Equação 5.9:

$$a = \frac{2\pi RL}{\pi R^2 L} = \frac{2}{R} \tag{5.9}$$

A equação 5.9 indica que o termo "*a*" do coeficiente global, depende somente do raio da membrana tubular. Desta forma, seria possível o controle do sistema por meio da alteração do raio da membrana. É possível notar, também, que o comprimento da membrana não influência na transferência. Aplicando-se o método dinâmico em mangueiras com comprimento de 2,5 m para o Reator de Membrana Externa foi obtida a média de 0,14 h⁻¹ para o valor de K_La. Estatisticamente, as médias obtidas nesse ensaio e nos ensaios com membranas de 0,2 m são iguais, o que está de acordo com a fundamentação teórica.

Considerando o balanço de oxigênio no sistema (Equação 5.10) tem-se:

$$\frac{dCod}{dt} = K_{L}a. (C_{od}^{*} - C_{od}) - r_{od}$$
(5.10)

Na qual: Cod= Concentração de oxigênio dissolvido

Cod*= concentração de saturação

r_{od}= velocidade de consumo de oxigênio

Considerando o equilíbrio entre transferência e consumo, tem-se:

$$\frac{dC_{od}}{dt} = 0 => K_{L}a(C_{od}^{*}-C_{od}) = r_{od}$$
(5.11)

$$-KLa.Cod = r_{od} - kLa.Cod^*$$
(5.12)

Ao isolar o termo C_{od} tem-se:

$$Cod = \frac{KLa.C_{od}^* - r_{od}}{KLa}$$
(5.13)

$$Cod = Cod^* - \frac{r_{od}}{K_L a}$$
(5.14)

Substituindo o termo "a" da equação 5.14 pela equação 5.9, chaga-se a:

$$Cod = Cod^* - \frac{R \cdot r_{od}}{2 \cdot K_L}$$
(5.15)

De posse da Equação 5.15 é possível notar que a concentração de oxigênio dissolvido no meio pode ser alterada pelo raio da membrana (que afeta a área interfacial de transferência) ou pelo K_L, no caso influenciado pela espessura da membrana. Outra vantagem do sistema de membranas é a possibilidade de cálculo dos termos "K_L" e o termo "a" separadamente. Como as configurações apresentaram valor de "*a*" para a membrana utilizada, considerando o diâmetro externo, de 3,125 cm⁻¹, o K_L médio para o RMS foi de 0,040 cm.h⁻¹ e 0,049 cm.h⁻¹ para o RME.

Os ensaios de transferência de massa realizados no presente trabalho representam um grande passo ao estudo da configuração e a utilização de membranas poliméricas porosas, já que além de refutar a hipótese de influência velocidade de escoamento, pressão do gás e comprimento da membrana sobre o K_L a foi possível estabelecer novas variáveis de controle do sistema (raio e espessura da parede da membrana polimérica), permitindo, assim, maior domínio sobre os processos.

5.20peração dos Reatores Microaerados

5.2.1 Reator de Membrana Submersa

5.2.1.1 Oxidação química

A oxidação química foi avaliada no reator de membrana submersa resultando em baixas conversões de sulfeto a sulfato $(2,3 \pm 2,4\%)$, para concentração média de sulfeto inicial de 58,4 ± 4,4 mg.L⁻¹. A conversão de sulfeto a enxofre, obtida através de balanço (item 4.2.2), apresentou valores médios de 91,3 ± 4,5%. Os resultados da análise colorimétrica de enxofre elementar demonstraram a presença desse elemento ao final da batelada.

Os valores monitorados de sulfeto, sulfato e os resultados de conversão são mostrados na Tabela 5.3.. Os resultados indicam a efetividade da microaeração no RMS, como previsto pelos baixos valores de K_La obtidos (média de 0,103 h⁻¹).

Var So Oper		iáveis acionais	S- S' (mg.)	Г D L ⁻¹)	S-S (mg.	04 ⁻² .L ⁻¹)	Со	nversões ('	%)
Ens	Pressão (bar)	Faixa desejada	Inicial	final	Inicial	final	S-STD	S- S04 ⁻²	S^0
1	$1,29 \pm 0,038$	1,25 -1,5	59,64	0,78	1,37	4,66	98,7	5,5	93,2
2	$1,75 \pm 0,32$	1,75 -2,0	59,93	1,36	6,57	6,60	97,75	0,05	97,7
3	1,36 ± 0,17	1,25 -1,5	52,36	2,62	2,23	3,11	95,0	1,7	93,3
4	$1,54 \pm 0,35$	1,75 -2,0	63,71	5,14	2,63	6,30	91,9	5,7	86,2
5	$1,55 \pm 0,1$	1,5 -1,75	53,14	1,84	9,27	10,83	96,53	2,95	93,58
6	$1,52 \pm 0,05$	1,5 -1,75	57,0	5,0	5,40	5,63	91,2	0,4	90,8

Tabela 5.3: Valores das variáveis monitoradas e valores de conversão de STD a sulfato e enxofre referentes a oxidação química para o RMS.

As variáveis pH e pressão no interior da membrana foram estudadas com o auxílio de planejamento experimental que englobou as variáveis em um planejamento 2² com repetição dos pontos centrais a fim de garantir a validade estatística do modelo. As respostas utilizadas

para a obtenção do modelo e construção das superfícies de resposta foram as de conversão do sulfeto a sulfato e enxofre elementar. A matriz de planejamento experimental (Tabela 5.4) apresenta as variáveis pH e pressão e seus níveis para oxidação pela rota química no Reator de Membrana Submersa.

Planejamento Experimental								
Ensaio	F	atores	Ní	vel				
	рН	Pressão (bar)	x ₁	X ₂				
1	8,0	1,25 -1,5	-1	-1				
2	8,0	1,75 -2,0	-1	1				
3	10,0	1,25 -1,5	1	-1				
4	10,0	1,75 -2,0	1	1				
5	9,0	1,5 -1,75	0	0				
6	9,0	1,5 -1,75	0	0				
7	9,0	1,5 -1,75	0	0				

Tabela 5.4: Matriz de Planejamento Experimental para os ensaios de oxidação química no RMS.

Para cada variável de resposta (Conversão de SO_4^{-2} e Conversão de S^0) foram obtidos os modelo lineares descritos pela Equação 5.16.

$$Y = \beta_0 + \beta_{1x1} + \beta_{2x2} + \beta_{12x1 x2} + e$$
(5.16)

Sendo Y a variável de resposta, x_i a variável independente em valores codificados e β_i o coeficiente do modelo para a variável *i*.

Ao ajustar, portanto, o modelo aos dados, foram obtidos os modelos codificados para as duas respostas, apresentados nas Equações 5.17 e 5.18. As respectivas análises de variância são apresentadas nas Tabela 5.5 e 5.6, sendo P a variável para Pressão e pH a variável para potencial hidrogeniônico.

Conv.
$$SO_4^{-2}$$
 (%) = 2,3826 -0,2725P + 1,215pH + 2,552P·pH (5.17)

Conv.
$$S^{0}(\%) = 89,3882 - 1,6052pH + 0,1884P - 0,6437P \cdot pH$$
 (5.18)

Fonte de Variação	GL	Soma dos Quadrados	Quadrado médio	F calc	p-valor
pH	1	0,30459	0,30459	0,057129	0,826490
Pressão	1	1,48135	1,48135	0,277842	0,634612
pH x Pressão	1	25,43428	25,43428	4,770450	0,116895
Erro	3	15,99489	5,33163		

Tabela 5.5: ANOVA para a conversão de STD a SO_4^{-2} da oxidação química no RMS a partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes.

Tabela 5.6: ANOVA para a conversão de STD a S^0 da oxidação química no RMS a partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes.

Fonte de Variação	GL	Soma dos Quadrados	Quadrado médio	F calc	p-valor
pН	1	10,3074	10,30742	0,208331	0,692854
Pressão	1	0,1420	0,14196	0,002869	0,962151
pH x Pressão	1	1,6573	1,65732	0,033497	0,871654
Falta de ajuste	1	34,2618	34,26184		
Erro	2	98,9524	49,47619		

A partir dos valores dados pelas Tabela 5.5 e Tabela 5.6, observa-se que $F_{calc} < F_{tab}$ e p > 0,05, sendo possível aceitar a hipótese de falta de ajuste linear dos modelos. Pode-se ainda inferir que as variáveis testadas não influenciaram o desempenho do sistema.

O resultado é confirmado relacionando os valores experimentais com os valores previstos pelo modelo linear (Figura 5.23). Seria, portanto, necessário propor um novo modelo, o que levaria a novos ensaios com pontos axiais. Os pontos axiais são realizados por meio do valor da variável $\pm 2^{1/2}$. Os pontos não foram verificados uma vez que a exatidão nos valores de pressão não foram alcançados, tornando a operação inviável e impossibilitando o teste do modelo de segunda ordem.



Figura 5.23: Análise gráfica dos valores observados versus ajuste do modelo para conversão de sulfeto a sulfato e enxofre elementar para a oxidação química no RMS.

São apresentadas as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a conversão de sulfato (Figura 5.24) e conversão de enxofre elementar (Figura 5.25). Ressalta-se que devido à falta de ajuste para os modelos, a apresentação de tais gráficos é meramente descritiva, não havendo nenhum valor prático para as amostras.





Figura 5.24: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a sulfato para a oxidação química no RMS. As legendas apresentam os valores das variáveis codificadas.





Figura 5.25: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a enxofre elementar para a oxidação química no RMS. As legendas apresentam os valores das variáveis codificadas.

Ao analisar as superfícies de resposta (Figuras 5.24 e 5.25), foi possível determinar as condições do processo nas quais se obteve a maior conversão do sulfeto a enxofre elementar, as quais se deram em pH inferior a 8,0 e pressão superior a 1,5 bar.

Desta forma, seria necessária uma nova varredura dessas variáveis com as novas restrições, lembrando que tal análise é meramente descritiva dada à falta de ajuste e, também, que a hipótese de igualdade entre os valores de conversão de sulfeto a sulfato e enxofre pode ser aceita. Tal hipótese de igualdade é aceita ao analisar os efeitos estimados, no qual as médias apresentam p – valor < 0,05 (Apêndice Tabela B 1.2 - linha em vermelho).

O resultado de igualdade entre as médias das respostas de conversão apontam que o sistema não foi influenciado pelas variáveis operacionais testadas. Os ensaios de K_La para a configuração RME confirmam que a variável não exerceu influencia na oxidação.

A Tabela 5.7 apresenta as relações entre oxigênio dissolvido e sulfeto dissolvido total (OD/ STD) inicial e final para cada ensaio. Adotou-se para os ensaios uma relação inicial $(mgO_2.L^{-1}/mgSTD.L^{-1})$ de aproximadamente 0,01. As altas relações finais se devem as altas

concentrações de OD encontradas, já que, com a total oxidação do sulfeto, o oxigênio não era consumido e se acumulava no meio líquido. O tempo de batelada foi em média $144 \pm 33,9$ horas.

Ensaio	OD/Sulfeto		Tempo batelada
	Inicial	Final	(horas)
1	0,015	6,863	96
2	0,015	0,400	144
3	0,007	0,010	96
4	0,010	1,043	168
5	0,018	3,211	168
6	0,010	1,288	168
7	0,010	0,277	168

Tabela 5.7: Valores de relação OD/Sulfeto e tempo de batelada para os ensaios de oxidação química no RMS.

O meio líquido se manteve visualmente inalterado durante toda a batelada para todos os ensaios, isto é, sem nenhuma formação coloidal ou mudança de tonalidade, como pode ser observado na Figura 5.26.



Figura 5.26: Exemplo do aspecto visual dos ensaios de oxidação química no RMS.

5.2.2. Reator de Membrana Externa

5.2.2.1 Oxidação Química

Os ensaios em RME com oxidação química apresentaram valor máximo conversões de sulfeto a sulfato de 43,1% e mínimo de 0,54%. Os valores percentuais médios de conversão a enxofre elementar foram de 83,6 \pm 11,7%. A análise colorimétrica de enxofre elementar para o reator de membrana externa demonstrou a presença do elemento tanto na mangueira quanto no reservatório em todos os ensaios. Os resultados indicam a efetividade da microaeração no RME, como previsto pelos baixos valores de K_La obtidos (média de 0,146 h⁻¹).

A Tabela 5.8 apresenta os resultados das variáveis monitoradas e as conversões percentuais obtidas para o reator de membrana externa.

saios	Var Oper	Variáveis Operacionais		5TD .L ⁻¹)	S-S (mg	O ₄ ⁻² .L ⁻¹)	Con	Conversões (%)	
Ens	рН	v _s (m/h)	Inicial	Final	Inicial	Final	S-STD	S-S04 ⁻²	S ⁰
1	8,0	9,3	52,36	0,19	2,68	25,27	99,6	43,1	56,5
2	8,0	65,3	56,53	1,55	1,17	11,83	97,3	18,9	78,4
3	10,0	9,3	41,12	0,58	1,63	10,50	98,6	21,6	77,0
4	10,0	65,3	44,70	2,33	7,60	7,93	94,8	0,7	94,0
5	9,0	37,3	63,03	10,96	0,93	6,37	82,6	8,6	74,0
6	9,0	37,3	48,19	4,36	0,71	6,33	90,9	11,7	79,3
7	9,0	37,3	53,14	3,01	1,50	8,33	94,3	12,9	81,5
8	7,6	37,3	42,57	1,75	1,37	7,43	95,9	14,2	81,7
9	9,0	26,3	43,64	2,13	4,13	4,37	95,1	0,5	94,6
10	10,4	37,3	45,77	0,78	1,04	8,80	98,3	17,0	81,4
11	9,0	48,3	39,47	1,45	6,37	15,80	96,3	23,9	72,4

Tabela 5.8: Valores das variáveis monitoradas e valores de conversão de STD a sulfato e enxofre referentes a oxidação química para o RME.

A influência das variáveis pH e v_s na oxidação foi estudada por meio de planejamento do tipo DCCR. A Tabela 5.9 apresenta a matriz de planejamento experimental para as variáveis pH e velocidade de escoamento (v_s) e seus níveis. Os modelos e as superfícies de resposta foram construídas com das respostas das conversões apresentadas na Tabela 5.8.

	Planejamento Experimental								
Encoio	Fat	tores		Ní	vel				
LIISAIO	рН	Q (m ³ /s)	v _s (m/h)	X ₁	X2				
1	9,3	4,3	9,3	-1	-1				
2	65,3	30,2	65,3	-1	1				
3	9,3	4,3	9,3	1	-1				
4	65,3	30,2	65,3	1	1				
5	37,3	17,3	37,3	0	0				
6	37,3	17,3	37,3	0	0				
7	37,3	17,3	37,3	0	0				
8	37,3	17,3	37,3	$-2^{1/2}$	0				
9	26,3	15,8	26,3	0	$-2^{1/2}$				
10	37,3	17,3	37,3	$+2^{1/2}$	0				
11	48,3	18,7	48,3	0	$+2^{1/2}$				

Tabela 5.9: Matriz de Planejamento para os ensaios de oxidação química no RME.

Apesar de apresentados os valores nos pontos axiais, o modelo linear (Equação 5.16) foi o que melhor se ajustou aos dados de produção de sulfato e de enxofre elementar (r² 83,26% e 86,19%). Os modelos codificados ajustados às respostas são apresentados nas Equações 5.19 e 5.20.

Conv.S-
$$SO_4^{-2}$$
 (%) = 16,777 -9,9182pH - 11,2728 v_s + 0,8629 v_s. pH (5.19)

Conv.
$$S^{0}(\%) = 82,5382 + 11,247pH + 10,004 v_{s} - 0,7029 v_{s} \cdot pH$$
 (5.20)

As análises de variância (ANOVA) para os modelos são apresentadas nas Tabela 5.10 e Tabela 5.11 e as análises gráficas que relacionam os valores experimentais com os valores previstos pelo modelo linear estão apresentadas na Figura 5.27.

Tabela 5.10: ANOVA para a conversão de STD a SO₄⁻² da oxidação química no RME a partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes.

Fonte de Variação	GL	Soma dos Quadrados	Quadrado médio	F calc	p-valor
pH	1	393,485	393,4851	6,492006	0,084094
Vs	1	508,312	508,3119	8,386504	0,062709
pH x v _s	1	2,979	2,9790	0,049150	0,838782
Erro	3	181,832	60,6107		

Tabela 5.11: ANOVA para a conversão de STD a S^0 da oxidação química no RME a partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes.



Figura 5.27: Análise gráfica dos valores observados versus ajuste do modelo para conversão de sulfeto a sulfato e enxofre elementar para a oxidação química no RME.

A partir das Tabela 5.10 e 5.11 é possível notar que a variável pH foi relevante para a conversão do sulfeto a enxofre elementar, visto que o valor de *p-valor* para o fator foi menor que 5%. Como a variável pH foi significativa e o modelo obteve um alto valor de r², é possível afirmar que o modelo de conversão de sulfeto a enxofre elementar se ajustou aos dados experimentais.

A análise do diagrama de Pareto (Apêndice B 2) mostrou, também, que a variável pH é significante (retângulo à direita da linha divisória p=0,05). Os valores de p – valores para a variável velocidade de escoamento no interior da membrana (v_s) e a interação entre as variáveis pH e v_s, demonstram que o termo v_s não influenciou o processo de conversão de sulfeto e a interação entre elas é inexistente. Os ensaios de K_L*a* comprovaram, teoricamente e experimentalmente, que a variável velocidade de escoamento (v_s) não influenciou na taxa de transferência de oxigênio, não influenciando, também, na oxidação do sulfeto.

Os resultados apresentados podem ser também representados pelas Superfícies de Resposta e suas respectivas curvas de contorno (Figura 5.28 e 5.29).





Figura 5.28: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a sulfato para a oxidação química no RME. As legendas apresentam os valores das variáveis codificadas.





Figura 5.29: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a enxofre elementar para a oxidação química no RME. As legendas apresentam os valores das variáveis codificadas.

A partir das análises das superfícies de resposta (Figuras 5.28 e 5.29) foi possível determinar as condições do processo nas quais se obteve simultaneamente a maior conversão do sulfeto a enxofre elementar e a menor conversão a sulfato. Tais condições se deram em pH superior a 10,0.

Como já mencionado, a análise colorimétrica de enxofre elementar demonstrou a presença do elemento tanto na mangueira quanto no reservatório em todos os ensaios. A Figura 5.30 mostra a formação de uma fina camada de enxofre elementar no interior da membrana de silicone, enquanto que a Figura 5.31 mostra deposição de material coloidal na tampa do reator (ensaio de nº 8).



Figura 5.30: Formação coloidal na mangueira do reator de membrana externa.



Figura 5.31: Formação coloidal na tampa do reator de membrana externa.

Durante os ensaios foram observadas modificações na coloração do meio, inicialmente com coloração verde amarelada seguida pelo esbranquiçamento do meio. As mudanças podem estar relacionadas à formação de polissulfetos, o que será discutido no item 5.2.3.

Os valores iniciais e finais de oxigênio dissolvido apresentaram valores médios de $0,48 \pm 0,18$ e $1,9 \pm 1,5$ mgO₂. L⁻¹. A Tabela 5.12 apresenta as relações OD/STD para os ensaios de oxidação química, nos quais os valores iniciais se mantiveram próximos a 0,01. O tempo de batelada para os ensaios de oxidação química no RME foram em média de $122,2 \pm 36,3$ horas.

Ensaio	OD/S	Sulfeto	Tempo batelada
	Inicial	Final	(horas)
1	0,01	2,85	120
2	0,01	0,67	96
3	0,02	1,17	120
4	0,01	0,45	120
5	0,01	0,28	168
6	0,01	0,89	168
7	0,01	1,28	168
8	0,01	0,17	72
9	0,01	0,46	96
10	0,01	5,00	144
11	0,01	0,31	72

Tabela 5.12: Valores de relação OD/Sulfeto e tempo de batelada para os ensaios de oxidação química no RME.

O Reator de Membrana Externa apresentou bons resultados quanto à sua operação, indicando sua viabilidade operacional. Uma característica operacional nessa configuração esteve relacionada à deposição de material coloidal no interior da membrana, necessitando, assim, de limpezas periódicas, que podem ser realizadas com o aumento da vazão e, consequentemente, da velocidade superficial. Tal aumento é possível já que a alteração da velocidade não alterou os rendimentos.

5.2.2.2 Oxidação Bioquímica

A oxidação bioquímica foi estudada somente na configuração RME (reator de membrana externa) devido à inviabilidade de operação do RMS (reator de membrana submersa). O volume de inóculo adicionado aos ensaios era de aproximadamente 10% do volume do reator, ou seja, aproximadamente 180 ml, que representou em média $21.8 \pm 11.3\%$ em massa do inóculo enriquecido.

Houve formação visível de partículas nas mangueiras e no reservatório nos ensaios com pH superior a 9,0 e a análise colorimétrica demonstrou a presença de enxofre elementar nas amostras. Os valores médios apresentados de conversão a sulfato foram de 52,85 \pm 36,7% com conversão máxima de 95,2% e mínima de 3,2%. A conversão do sulfeto a enxofre elementar apresentou valores médios de 41,5 \pm 36,7%, com conversão máxima de 93,8% e mínima de 0%. As variações nos valores de conversão sugerem a influência das variáveis operacionais estudadas e possilvelmente de outros fatores desconhecidos, já que há disparidade de resultados. A Tabela 5.13 sumariza os valores das variáveis monitoradas. É importante salientar que os altos valores de concentração inicial de sulfato se justificam pela adição da solução de micronutrientes (Tabela 4.5), a qual continha FeSO₄, CuSO₄ e ZnSO₄. Além disso, o meio de enriquecimento do inóculo (Tabela 4.4) continha MgSO₄.

saios	Va Oper	Variáveis Operacionais		TD L ⁻¹)	S-S (mg	S-SO ₄ ⁻² (mg.L ⁻¹) Convers		versões ('	0%)
Ens	рН	v _s (m/h)	Inicial	Final	Inicial	Final	S-STD	S-S04 ⁻²	S ⁰
1	8,0	9,3	34,04	3,49	61,30	68,14	89,7	20,1	69,6
2	8,0	65,3	46,25	0,97	57,22	96,59	97,9	85,1	12,8
3	10,0	9,3	64,97	4,95	61,60	63,68	92,4	3,2	89,2
4	10,0	65,3	55,76	1,55	93,99	102,87	97,2	15,9	81,3
5	9,0	37,3	50,62	2,13	72,47	102,50	95,8	59,3	36,5
6	9,0	37,3	45,19	3,98	72,37	112,63	91,2	89,1	2,1
7	9,0	37,3	62,06	3,30	69,92	100,0	94,7	48,5	46,2
8	7,6	37,3	44,70	3,01	61,34	91,45	93,3	67,3	25,9
9	9,0	26,3	47,32	2,72	80,39	125,0	94,3	94,3	0,0
10	10,4	37,3	61,96	1,84	81,63	83,63	97,0	3,2	93,8
11	9,0	48,3	54,98	2,62	74,70	127,06	95,2	95,2	0,0

Tabela 5.13: Valores das variáveis monitoradas e valores de conversão de STD a sulfato e enxofre referentes a oxidação bioquímica para o RME.

A influência das variáveis pH e velocidade de escoamento do líquido no interior da membrana foram estudadas também por meio do planejamento experimental do tipo DCCR. A Tabela 5.14 apresenta a matriz de planejamento experimental com as variáveis estudadas e seus respectivos níveis. Os modelos e as superfícies de resposta foram construídos com base nos resultados de conversão apresentados na Tabela 5.13.

Planejamento Experimental							
Ensaio	Fatores			Nível			
	рН	Q (m³/s)	v _s (m/h)	x ₁	x ₂		
1	8,0	4,3	9,3	-1	-1		
2	8,0	30,2	65,3	-1	1		
3	10,0	4,3	9,3	1	-1		
4	10,0	30,2	65,3	1	1		
5	9,0	17,3	37,3	0	0		
6	9,0	17,3	37,3	0	0		
7	9,0	17,3	37,3	0	0		
8	7,6	17,3	37,3	$-2^{1/2}$	0		
9	9,0	15,8	26,3	0	$-2^{1/2}$		
10	10,4	17,3	37,3	$+2^{1/2}$	0		
11	9,0	18,7	48,3	0	$+2^{1/2}$		

Tabela 5.14: Matriz de Planejamento para os ensaios bioquímicos no RME.

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados de produção de sulfato e enxofre elementar com coeficiente de regressão (R²) de 70,9% e 71,7%. Desta forma, são apresentados os modelos codificados ajustados às respostas nas Equações 5.21 e 5.22.

Conv.
$$S-SO_4^{-2}$$
 (%) = 65,63 -22,09pH - 23,66 pH² + 9,89 v_s + 6,075 v²_s -13,075 v_s. pH
(5.21)

Conv.
$$S^{0}$$
 (%) = 28,26 + 23,004pH + 24,13pH² - 8,09 _{Vs} - 5,80 _{Vs²} + 12,24 _{Vs} pH
(5.22)

São apresentadas as análises de variância (ANOVA) para os modelos nas Tabela 5.15

e Tabela **5.16**.

Tabela 5.15: ANOVA para a conversão de STD a SO_4^{-2} da oxidação bioquímica no RME a partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes.

Fonte de Variação	GL	Soma dos Quadrados	Quadrado médio	F calc	p-valor
pH (linear)	1	3905,98	3905,978	4,981575	0,075979
pH (quad.)	1	3160,26	3160,263	4,030511	0,100953
v _s (linear)	1	782,47	782,465	0,997934	0,363672
v _s (quad.)	1	208,38	208,383	0,265766	0,628162
pH x v _s	1	683,85	683,854	0,872168	0,393226
Erro	5	3920,42	784,085		

Fonte de Variação	GL	Soma dos Quadrados	Quadrado médio	F calc	p-valor
pH (linear)	1	4233,55	4233,551	5,535289	0,065339
pH (quad.)	1	3287,19	3287,188	4,297938	0,092867
v _s (linear)	1	524,06	524,056	0,685193	0,445501
v _s (quad.)	1	190,27	190,274	0,248779	0,639101
pH x v _s	1	599,53	599,529	0,783873	0,416501
Erro	5	3824,15	764,829		

Tabela 5.16: ANOVA para a conversão de STD a S^0 da oxidação bioquímica no RME a partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes.

Como os bioprocessos podem apresentar grande variabilidade, foram considerados, como significativos, os parâmetros com p - valores menores que 10% (p < 0,1). Ao analisar as Tabelas 5.13 e 5.14 é possível notar que p – valor para a variável pH foi significativo e, como a o R² foi de 71%, pode-se concluir que o modelo para enxofre elementar (Equação 5.22) se ajusta aos dados experimentais. As análises gráficas que relacionam os valores experimentais com os valores previstos pelo modelo são apresentados na Figura 5.32.



Figura 5.32: Análise gráfica do ajuste do modelo aos valores experimentais para produção de sulfato e enxofre elementar para a oxidação bioquímica no RME.

É possível observar, também, nas Tabelas 5.15 e 5.16 que os termos linear e quadrático da variável pH foram significativos para a conversão do sulfeto a enxofre elementar e que a interação entre as variáveis pH e velocidade de escoamento (v_s) não foi significativa. O resultado estatístico de oxidação bioquímica é corroborado pelos resultados de transferência de oxigênio. Os ensaios de K_L*a* comprovaram, teoricamente e experimentalmente, que a variável velocidade de escoamento (v_s) não influenciou na taxa de transferência de oxigênio, não influenciando, também, na oxidação do sulfeto. A análise do diagrama de Pareto (Apêndice B) mostrou também que a variável pH é significante (retângulo à direita da linha divisória p=0,1).

Os resultados apresentados são também representados pelas Superfícies de Resposta e suas respectivas curvas de contorno nas Figura 5.33 e Figura 5.34.



Figura 5.33: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a sulfato para a oxidação bioquímica no RME. As legendas apresentam os valores das variáveis codificadas.



Figura 5.34: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a enxofre elementar para a oxidação bioquímica no RME. As legendas apresentam os valores das variáveis codificadas.

Como já mencionado, a conversão do sulfeto foi afetada possivelmente pela variável pH. A partir das análises das superfícies de resposta (Figuras 5.35 e 5.36), foi possível determinar as condições do processo nas quais se obteve simultaneamente a maior conversão do sulfeto a enxofre elementar e a menor conversão a sulfato. Tais condições se deram em pH inferior a 7,5 e superior a 10,0.

Buisman et al. (1989) utilizaram biomassa adaptada a pH 7,5 e encontraram um ponto ótimo de oxidação do sulfeto a enxofre elementar em uma faixa de pH entre 8,0 e 8,5, enquanto as menores velocidades de conversão se encontravam na faixa de 6,5 – 7,5 e acima de 9,5. Krishnakumar et al. (2005) relataram eficiência de conversão em enxofre elementar próxima a 80% e conversão a sulfato de 2-3% em pH igual a 8,0 com cargas acima de 19 kgS⁻² .m⁻³.d⁻¹. Janssen et al. (1998) obtiveram máxima conversão de enxofre também em pH igual a 8,0. Constata-se que as faixas de pH de melhor eficiência na conversão a enxofre encontradas na literatura não são as mesmas encontradas para os ensaios bioquímicos realizados.

A diferença entre os resultados pode estar ligada ao inóculo. Entre as condições pode-se elencar a escolha do mesmo, o processo de enriquecimento, ou ainda a concentração de biomassa utilizada nos ensaios. É necessário, portanto, a realização de ensaios com diferentes fontes e diferentes concentrações de inóculo para se chegar a alguma conclusão a esse respeito.

Diversos trabalhos têm sido realizados utilizando consórcios compostos, principalmente, por espécies de *Thiobacillus*. Alcántara et al. (2004), utilizando sistema contínuo, obtiveram eficiência de conversão a enxofre elementar de 85%. Janssen et al. (1997) operando um reator de leito expandido relataram a obtenção de um lodo com ótimas propriedades de sedimentação constituído principalmente por enxofre elementar (92%) e biomassa (2%). Os resultados de conversão a enxofre são próximos aos resultados obtidos nos

ensaios com valores de pH próximo a 10,0 A utilização de consórcios é vantajosa dada à dificuldade operacional encontrada com a utilização de culturas puras.

As condições de melhor conversão de sulfeto nos ensaios de oxidação bioquímica foram semelhantes às condições encontradas nos ensaios de oxidação química para a configuração RME. Devido à semelhança é possível inferir maior contribuição da oxidação química em relação à oxidação bioquímica nos ensaios com a presença de microrganismos. No entanto, a contribuição da via química só pode ser comprovada a través de ensaios específicos.

Apesar da semelhança com os resultados da oxidação química houve formação de partículas diferentes para as duas vias de oxidação. Enquanto a oxidação química apresentou partículas coloidais com aspecto esbranquiçado, os ensaios com a presença de microrganismos apresentaram partículas maiores com coloração amarelo palha. Janssen *et al.* (1999) descreveram o enxofre biologicamente produzido com coloração amarelo palha e com características hidrofílicas.

A formação visível de partículas de enxofre nas mangueiras e no reservatório se deu nos ensaios com pH superior a 9,0. A formação de precipitado no interior da membrana foi observada principalmente em ensaios realizados com menores velocidades de escoamento (v_s). Em ensaios com maior velocidade de escoamento (v_s), provavelmente o precipitado era carreado novamente para dentro do reservatório. Os ensaios com pH igual a 9,0 e velocidade de escoamento (v_s) de 37,3 m.h⁻¹ (exceto ensaio 6) apresentaram um grande acúmulo na mangueira com aspecto branco amarelado (Figura 5.35). O material foi extraído em acetona e coletado para análise colorimétrica demonstrando a presença de enxofre elementar (Figura 5.36).



Figura 5.35: Formação de precipitado na mangueira nos ensaios de oxidação bioquímica no RME.





Figura 5.36: Material extraído da mangueira do reator de membrana externa durante os ensaios de oxidação bioquímica.

Por meio de observação puramente visual, foi observada alteração de coloração para os ensaios com valores de pH de 7,5, 8,0 e 9,0 (melhor detalhado na seção 5.2.4), enquanto que para os ensaios com pH 10 e 10,4 (ensaios 3, 4 e 10) nenhuma alteração foi notada, exceto pela formação de grande volume de precipitado de coloração branca ao final dos ensaios. O precipitado formado durante o ensaio 4 foi coletado e preparado para análise de
Espectroscopia de Raio-X (EDX) que detectou um valor percentual do elemento enxofre de 14,6%. A Figura 5.37 apresenta o resultado de EDX do precipitado que aponta para outros elementos como Magnésio (10,04%), Fósforo (8,68%), Potássio (1,87%) e Cálcio (0,16%) presentes devido à adição de nutrientes e solução tampão. A grande presença do elemento Cobre (31,3%) se deve. provavelmente, à corrosão do metal presente nos reatores para a vedação do mesmo.



Figura 5.37: Resultado da análise de EDX do precipitado branco encontrado em ensaios de pH superior a 10 durante a oxidação bioquímica no RME.

As concentrações médias de oxigênio iniciais e finais foram de $0,74 \pm 0,43$ e $0,66 \pm 0,87 \text{ mgO}_2$. L⁻¹. O tempo total de batelada foi em média de $78,5 \pm 15,4$ horas, apresentando tempos mais curtos de batelada em relação à via química (aproximadamente 120 horas para o RME e 140 horas pra o RMS). Buisman et al. (1990) reportaram que a oxidação química não catalisada pode ser até 75 vezes mais lenta que a oxidação biológica para concentrações de sulfeto inferiores a 10 mg.L⁻¹ e até 7 vezes mais lenta para concentrações próximas a 100 mg.L⁻¹. A Tabela 5.17 apresenta as relações OD/STD para os ensaios de oxidação química, onde os valores iniciais se mantiveram próximos a 0,01.

Ensaio	OD/S	Sulfeto	Tempo batelada
	Inicial	Final	(horas)
1	0,01	0,05	48
2	0,02	0,15	72
3	0,00	0,17	72
4	0,01	1,51	72
5	0,03	0,06	96
6	0,01	0,03	96
7	0,01	0,05	96
8	0,01	0,18	72
9	0,02	0,08	72
10	0,01	1,23	96
11	0,03	0,08	72

Tabela 5.17: Valores de relação OD/Sulfeto e tempo de batelada para os ensaios de oxidação bioquímica no RME.

5.2.2.3 Ensaios com efluente de reator sulfetogênico

Foram realizados ensaios com efluente de reator sulfetogênico com o objetivo de avaliar a oxidação do sulfeto na presença de matéria orgânica.

Os ensaios resultaram em valores médios de conversão de sulfeto a sulfato de 46,7 \pm 28,3% e de sulfeto a enxofre elementar de 48,7 \pm 26,5%. O valor inicial médio de sulfeto total dissolvido foi de 44,6 \pm 9,5 mg.L⁻¹. Os valores de sulfeto total dissolvido, sulfato e os percentuais de conversões obtidos são sumarizados na Tabela 5.18.

aios	Variáveis Operacionais		S- STD (mg.L ⁻¹)		S-SO ₄ ⁻² (mg.L ⁻¹)		Conversões (%)			
Ens	рН	v _s (m/h)	Inicial	Final	Inicial	Final	S-STD	S-S04 ⁻²	S ⁰	
1	8,0	9,3	50,91	0,87	24,81	50,00	98,29	49,480	48,81	
2	8,0	65,3	32,97	0,78	21,93	52,93	97,65	94,026	3,62	
3	10,0	9,3	46,74	0,97	27,43	44,37	97,93	36,229	61,70	
4	10,0	65,3	31,71	4,36	38,80	42,23	86,24	10,828	75,41	
5	9,0	37,3	55,47	0,00	31,07	73,53	100,00	76,550	23,45	
6	9,0	37,3	46,16	0,00	20,35	48,63	100,00	61,276	38,72	
7	9,0	37,3	32,58	3,49	31,93	36,48	89,29	13,965	75,32	
8	7,6	37,3	56,15	4,85	18,70	61,07	91,36	75,459	15,91	
9	9,0	26,3	55,27	5,33	15,57	36,37	90,35	37,632	52,72	
10	10,4	37,3	37,24	0,48	30,27	34,30	98,70	10,832	87,87	
11	9,0	48,3	46,16	0,00	19,27	41,43	100,00	48,024	51,98	

Tabela 5.18: Valores das variáveis monitorada para a oxidação de efluente de reator sulfetogênico no RME.

Os ensaios de oxidação de águas com presença de sulfeto e matéria orgânica apresentaram valores máximos de conversão de sulfeto a enxofre de 88% e mínimo de 3,6%. Os valores de conversão de sulfeto a sulfato foram de 94% para conversão máxima e mínima de 10,8%.

A variabilidade dos valores de conversão pode estar associado à influencia das variáveis pH e v_s no processo de oxidação e dos valores destas. Desta forma, a verificação da influência exercida e em que faixa esta acontece foi realizada para a oxidação de efluente de reator sulfetogênico também através do método de planejamento experimental 2² com repetição dos pontos centrais, a fim de garantir a validade estatística do modelo e ainda a adição de pontos axiais (DCCR). O delineamento experimental é apresentado na matriz de planejamento na Tabela 5.19.

Ensaio	Fat	tores		Ní	vel
	pН	Q (m³/s)	V _s (m/h)	X ₁	x ₂
1	8,0	4,3	9,3	-1	-1
2	8,0	30,2	65,3	-1	1
3	10,0	4,3	9,3	1	-1
4	10,0	30,2	65,3	1	1
5	9,0	17,3	37,3	0	0
6	9,0	17,3	37,3	0	0
7	9,0	17,3	37,3	0	0
8	7,6	17,3	37,3	$-2^{1/2}$	0
9	9,0	15,8	26,3	0	$-2^{1/2}$
10	10,4	17,3	37,3	$+2^{1/2}$	0
11	9,0	18,7	48,3	0	$+2^{1/2}$

Tabela 5.19: Matriz de Planejamento para osensaiosde oxidação de efluente de reatorsulfetogênico no RME.

Assim como para a oxidação bioquímica, o modelo que melhor de ajustou foi o quadrático e os modelos codificados, ajustadas às respostas de produção de sulfato e enxofre elementar, são apresentados nas Equações 5.23 e 5.24, com coeficiente de regressão (R²) de 0,70 para ambos.

$$Conv.S-SO_{4}^{-2} (\%) = 51,155 - 24,795 pH + 0,938 pH^{2} - 2,734 v_{s} - 9,296 v_{s}^{2} + 17,597 v_{s} \cdot pH$$
(5.23)
$$Conv. S-S^{0} (\%) = 48,844 + 24,795 pH - 0,933 pH^{2} + 2,734 v_{s} + 9,297 v_{s}^{2} + 17,597 v_{s} \cdot pH$$

(5.24)

São apresentadas as análises de variância (ANOVA) para os modelos nas Tabela 5.20 e Tabela **5.21** e as análises gráficas que relacionam os valores experimentais com os valores previstos pelo modelo quadrático estão na Figura 5.38.

Fonte de Variação	GL	Soma dos Quadrados	Quadrado médio	F calc	p-valor
pH (linear)	1	4918,451	4918,451	8,630327	0,032341
pH (quad.)	1	4,972	4,972	0,008725	0,929208
Q/A (linear)	1	59,814	59,814	0,104955	0,759075
Q/A (quad.)	1	488,088	488,088	0,856440	0,397206
pH x Q/A	1	1238,688	1238,688	2,173506	0,200412
Erro	5	2849,516	569,903		

Tabela 5.20: ANOVA da resposta para Produção SO_4^{-2} a partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes.

Tabela 5.21: ANOVA da resposta para Produção S^0 a partir da matriz com valores codificados das variáveis independentes.

Fonte de Variação	GL	Soma dos Quadrados	Quadrado médio	F calc	p-valor
pH (linear)	1	4918,506	4918,506	8,630148	0,032342
pH (quad.)	1	4,973	4,973	0,008725	0,929207
Q/A (linear)	1	59,818	59,818	0,104958	0,759072
Q/A (quad.)	1	488,071	488,071	0,856384	0,397221
pH x Q/A	1	1238,668	1238,668	2,173402	0,200421
Erro	5	2849,607	569,921		



Figura 5.38: Análise gráfica do ajuste do modelo aos valores experimentais para produção de sulfato e enxofre elementar respectivamente.

A partir dos valores apresentados nas Tabelas 5.20 e 5.21, pode-se notar que os termos quadráticos não foram significativos. O termo pH linear foi significativo, mas como a coeficiente de regressão (R²) para o modelo linear foi menor (64%) que o quadrático, pode-se inferir a falta de ajuste do modelo linear e quadrático aos dados experimentais.

É possível notar, também, que o fator pH foi relevante para a conversão de sulfeto a sulfato e enxofre elementar, visto que o valor de *p*-valor para o fator foi menor que 10%. A

análise do diagrama de Pareto (Apêndice B 4) mostrou, também, que a variável pH é significante (retângulo à direita da linha divisória p=0,1).

Devido à falta de ajuste, a análise das superfícies de resposta se torna meramente descritiva, ou seja, sem valor estatístico. Desta forma, são apresentadas as superfícies de resposta e suas respectivas curvas de contorno nas Figura 5.39 e Figura 5.40 para análise das condições de valores de pH propícios a conversão do sulfeto total dissolvido a enxofre elementar e a baixa conversão do sulfeto a sulfato.





Figura 5.39: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a sulfato para a oxidação de efluente de reator sulfetogênico no RME. As legendas apresentam os valores das variáveis codificadas.





Figura 5.40: Superfície de Resposta e Curvas de Contorno para a conversão de sulfeto a enxofre elementar para a oxidação de efluente de reator sulfetogênico no RME. As legendas apresentam os valores das variáveis codificadas.

A análise das superfícies indica que a maior conversão de sulfeto a enxofre elementar, com menor formação de sulfato, será obtida em soluções com pH superiores a 10. É necessário ressaltar que a análise das superfícies de resposta é meramente descritiva. Desta forma, as condições apresentadas representam a faixa para posterior estudo e obtenção de novos modelos.

Os resultados estatísticos apresentados são semelhantes ao da rota química para a mesma configuração, sugerindo a ativa participação da rota química na oxidação do meio. Buisman et al. (1989) encontraram que a velocidade oxidação química foi de, aproximadamente, 4% da observada para oxidação biológica em ensaios a 25°C. Gonzáles-Sanches & Revah (2006) relataram a vantagem da contribuição da oxidação química na oxidação biológica em meio alcalino (pH > 9,0), já que essa, ao ser realizada, diminuiria a concentração de sulfeto na sua faixa inibitória. Buisman et al. (1991) ao realizarem ensaio biologuímicos em pH igual a 8,0 avaliaram a contribuição da oxidação química utilizando o

meio sobrenadante após centrifugação e assumindo atividade biológica nula. Os autores encontraram que quanto maior a carga de sulfeto afluente maior era a contribuição da oxidação química, sendo que com concentrações afluentes menores que 2 mg.L⁻¹ a contribuição da oxidação química foi menor que 1% da oxidação total e a máxima contribuição (40,1%) ocorreu com concentração afluente de aproximadamente 162 mg.L⁻¹.

Assim, pelos dados da literatura, é possível notar que a oxidação química acontece simultaneamente com a oxidação biológica, mas tal tema é abordado de forma incipiente e não há concordância a respeito da porcentagem de contribuição que pode estar associada a fatores como concentração, pH, força iônica, entre outros.

Nos ensaios com efluente de reator anaeróbio foi constatada, também, deposição de material na mangueira de silicone (Figura 5.41 e Figura 5.42). A análise do material, por meio de método colorimétrico, confirmou a presença de enxofre elementar.



Figura 5.41: Imagem final do ensaio 3 da oxidação de efluente de reator sulfetogênico no RME.





Figura 5.42: Imagem final do ensaio 8 de efluente de reator sulfetogênico no RME.

O ensaio 9 (pH 9,0 e v_s de 37,3 m.h⁻¹) não apresentou deposição de material na mangueira, possivelmente devido ao alto tempo de batelada (aproximadamente 144 horas), assim a formação teria sido desfeita e retornado ao reservatório. Os ensaios apresentaram duração média 67,6 ± 41,3 horas, com duração mínima de 24 e máxima de 144 horas. Em geral o tempo de batelada se apresentou menor que o tempo de oxidação química e bioquímica para a mesma configuração e as relações OD/STD apresentaram uma média de 0,019 ± 0,01 conforme Tabela 5.22.

Ensaio	OD/S	Sulfeto	Tempo batelada
	Inicial	Final	(horas)
1	0,01	0,13	24
2	0,02	0,21	24
3	0,02	1,45	48
4	0,02	0,08	48
5	0,01	0,00	48
6	0,02	0,00	48
7	0,02	0,04	72
8	0,02	0,01	72
9	0,01	0,03	144
10	0,04	0,98	72
11	0,05	0,00	144

Tabela 5.22: Valores de relação OD/Sulfeto e tempo de batelada para os ensaios de oxidação bioquímica no RME.

Foram analisadas, também, as variáveis relacionadas ao ciclo do carbono a fim de avaliar a oxidação da matéria orgânica presente no efluente do reator sulfetogênico. Os principais resultados estão sumarizados na Tabela 5.23.

Insaio	DQO (mgO	DQO total $(mgO_2.L^{-1})$		O vida 2.L ⁻¹)	Á.V.T (mgO ₂ .L ⁻¹)*		Á.V.T (mgO ₂ .L ⁻¹)*		Remoção DQO total (%)	Remoção DQO dissolvida (%)
Ŧ	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final				
1	176,4	119,7	98,12	87,4	36,96	39,40	32,15	10,93		
2	122,2	85,6	60,88	53,9	0,00	20,03	29,93	11,47		
3	144,7	132,5	137,3	118,3	60,48	43,85	8,42	13,84		
4	137,1	102,3	110,1	82,7	12,98	82,70	25,38	24,89		
5	122,0	109,3	130,5	85,78	17,10	16,82	10,36	34,27		
6	159,9	84,9	128,5	58,6	30,41	30,15	46,93	54,40		
7	151,6	84,7	99,09	73,6	79,05	21,98	44,16	25,72		
8	162,4	103,7	103,4	47,6	0,00	47,60	36,15	53,97		
9	196,1	50,7	137,7	24,99	23,61	20,60	74,13	81,85		
10	147,7	133,0	131,88	120,8	21,80	30,56	9,98	8,40		
11	157,9	57,8	133,6	57,75	52,25	16,57	63,43	56,77		

Tabela 5.23: Valores das variáveis para compostos de carbono relativo a oxidação de efluente de reator sulfetogênico no RME.

*Concentração expressa em termos de matéria orgânica (mg O2·.L⁻¹). Valores normalizados.

As análises relacionadas ao ciclo do carbono foram realizadas com o intuito de verificar se o oxigênio transferido seria utilizado para a oxidação da matéria orgânica remanescente. A remoção de matéria oxidável dissolvida apresentou valores médios de $34,2 \pm 24,2 \%$ (com valor máximo de 81,9% e mínimo de 8,4%) para a total a remoção média foi de $34,6 \pm 21,5\%$ (com valor máximo de 74,1% e mínimo de 8,4%) para a fração dissolvida.

5.2.3 Formação de Polissulfetos

No decorrer de alguns ensaios foram observadas alterações da coloração do meio para um tom verde-amarelado e, posteriormente (geralmente após o total consumo do sulfeto), foi observado o seu esbranquecer. Buisman et al. (1989) e Janssen et al. (1995) relacionaram a coloração verde-amarelada com a formação de polissulfetos (principalmente tetra e pentassulfetos) e o esbranquecer do meio com a formação de enxofre elementar. A alteração da coloração nos ensaios de oxidação química foi observada somente no Reator de Membrana Externa. A coloração amarela foi mais intensa em pH 8,0 e 7,5, moderada em pH 9,0, e, em pH 10,0, a coloração não foi observada. Quanto à duração da coloração no ensaio, o tom amarelado foi observado no segundo dia e permaneceu durante aproximadamente dois dias. Todos os ensaios que apresentaram o tom amarelo mudaram para o tom esbranquiçado no final da batelada (Figura 5.43). Buisman et al. (1989), em um sistema com TDH de 22 min, pH 8,0 e concentração de sulfeto afluente de 100 mg.L⁻¹ reportaram a formação de polissulfetos a partir do 4º dia.



Figura 5.43: Exemplo do meio com aspecto esbranquiçado.

O reator de membrana submersa, nos ensaios de oxidação química, não apresentou alteração de aspecto no tocante à coloração e à turbidez, exceto quanto a um ensaio (dados não apresentados), no qual um erro operacional elevou a pressão acima de 2,5 bar e o meio se apresentou esbranquiçado, reforçando a necessidade de novos estudos com maiores valores de pressão.

Os ensaios de oxidação bioquímica se comportaram como os de oxidação química no RME, apresentando coloração mais forte em valores de pH 8,0 e 7,5 (Figura 5.44), coloração amarelo mais fraca para pH 9,0 e nenhuma alteração da cor em pH 10,0. De forma geral, a

alteração da cor se dava sempre na mesma sequência: amarelo translúcido (mais forte ou fraco dependendo do pH), amarelo opaco e esbranquiçado (Figura 5.45).



Figura 5.44: Aspecto amarelo de um ensaio bioquímico com valor de pH 8,0 no RME.



Figura 5.45: Ensaio de oxidação bioquímica RME com valor de pH 9,0 e $v_s = 37,3 \text{ m.h}^{-1}$ (A) amarelo translucido (B) amarelo opaco (C) tom esbranquiçado ao final.

Os ensaios com efluente do reator sulfetogênico se comportaram da mesma forma exceto pelo tom de amarelo esverdeado que se mostrou mais forte devido ao tom já amarelado do efluente (Figura 5.46).



Figura 5.46: Ensaio de oxidação de efluente de reator sulfetogênico no RME com pH 9,0 e $v_s = 37,3 \text{ m.h}^{-1}$. (A) cor do meio (B) amarelo-esverdeado (C) tom esbranquiçado ao final.

Buisman et al. (1989) reportaram a formação visível de polissulfetos em ensaios com concentrações que excediam 30 mgS⁻².L⁻¹ e, quando a concentração decaia abaixo de 20 mgS⁻².L⁻¹, o meio se tornava branco e turvo, indicando a presença de enxofre elementar. Buisman et al. (1990) reportaram que a formação de polissulfetos somente se tornou visível com concentrações acima de 75 mgS⁻².L⁻¹, provavelmente devido à ausência de solução tamponante ou qualquer concentração traço de metal que poderia catalisar a reação. Na ausência de catalisadores são necessárias baixas concentrações de oxigênio ou concentrações mais altas de sulfeto para que ocorra a oxidação parcial do sulfeto a enxofre elementar. Buisman et al. (1989) também utilizaram tampão fosfato o que pode ter catalisado a reação. O tampão fosfato foi relatado como agente catalisador da oxidação química por Chen & Morris (1972).

5.2.4 Considerações finais

Os resultados apresentados nos ensaios de oxidação química foram satisfatórios principalmente quanto às baixas conversões de sulfeto total dissolvido a sulfato $(2,3 \pm 2,4\%)$ para o RMS e 15,7 ± 11,8% para o RME). A oxidação química do sulfeto para os dois

reatores apresentou valores médios de 91,3 \pm 4,7% para a configuração RMS e 79,2 \pm 10,3% para a configuração RME.

Os ensaios de oxidação bioquímica e de efluente de reator sulfetogênico foram realizados somente para o reator de membrana externa. Os valores médios de conversão do sulfeto na oxidação bioquímica foram de $52,8 \pm 36,7\%$ para a conversão a sulfato e $41,6 \pm 36,7\%$ para enxofre elementar. Os valores médios para a oxidação do efluente de reator sulfetogênico foram de $46,7 \pm 28,3\%$ para conversão do sulfeto a sulfato e $48,7 \pm 26,4\%$ para a conversão a enxofre elementar.

A interação entre as variáveis foram analisadas. A análise da superfície de resposta para a oxidação química no RMS apontou para possível maximização da conversão de sulfeto a enxofre elementar em valores de pH inferiores a 8,0 e pressão superior a 1,5 bar. É necessário ressaltar que esses resultados foram obtidos em análise meramente descritiva e que, estatisticamente, as conversões foram iguais para todas as variáveis.

Para todos os ensaios de oxidação na configuração RME, o pH foi o parâmetro significativo na conversão do sulfeto total dissolvido, ou seja, a variável pH possivelmente tenha interferido no desempenho do sistema.

Para os ensaios de oxidação química no RME, as superfícies de resposta demonstraram condições favoráveis de oxidação parcial do sulfeto em valores de pH superior a 10,0. Os ensaios de oxidação bioquímica monstraram condições favoráveis para valores de pH inferiores a 8,0 ou superiores a 10,0. A análise para a oxidação de efluente de reator sulfetogênico apresentou também condições favoráveis em valores de pH superiores a 10,0.

Desta forma, estatisticamente, o fator pH foi a variável preponderante no processo e a variável velocidade de escoamento no interior da membrana (v_s) não interferiu no sistema. O resultado estatístico está de acordo com os resultados obtidos para a transferência de oxigênio. Os ensaios e a análise dos resultados de transferência de massa monstraram que as variáveis

operacionais, pressão e velocidade de escoamento no interior da membrana (v_s), não exerceram influencia na oxidação do sulfeto.

As similaridades entre os resultados obtidos na análise das superfícies de resposta, principalmente quanto a oxidação química e a de efluente de reator sulfetogênico no RME, apontam para a uma maior contribuição da via química no processo. Apesar da similaridade nas condições de melhor desempenho do sistema, os ensaios de oxidação bioquímica e de efluente de reator sulfetogênico apresentaram deposição de material com coloração amarelopalha, sugerindo a contribuição da rota bioquímica.

É possível que resultados mais satisfatórios para a oxidação bioquímica possam ser obtidos com a alteração das condições do consórcio. Tal alteração pode ser obtida na escolha do inóculo, no processo de enriquecimento, ou ainda variando-se a concentração de biomassa utilizada nos ensaios. Ressalta-se que a literatura traz resultados satisfatórios no que tange a utilização do inóculo do sistema de lodos ativados de indústria de papel (PANTOJA FILHO, 2008) e, também, quanto a utilização de consórcios compostos principalmente por espécies de *Thiobacillus*. (ALCÁNTARA et al., 2004; JANSSEN et al.,1997).

O Reator de Membrana Externa apresentou bons resultados, apontando para sua viabilidade operacional. A configuração apresentou deposição de material coloidal no interior da membrana, necessitando, assim, de limpezas periódicas, que podem ser realizadas com o aumento da vazão de recirculação. Pode também ter ocorrido a formação de polissulfetos nos ensaios no RME para valores de pH inferiores a 10,0.

6 **CONCLUSÕES**

Com base nos resultados obtidos nos experimentos realizados, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- As configurações de reatores se mostraram eficientes e viáveis na conversão do sulfeto a enxofre elementar;
- A utilização de membrana de silicone se mostrou eficiente quanto à microaeração do meio ao apresentar valores de coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio da ordem de 0,10 h⁻¹ para o reator de membrana submersa (RMS) e 0,146 h⁻¹ para o reator de membrana externa (RME);
- Os ensaios de oxidação foram influenciados pela variável pH e não foram influenciados pelas variáveis operacionais pressão e velocidade de escoamento do líquido no interior da membrana;
- A oxidação química apresentou alta conversão do sulfeto a enxofre nas duas configurações, com percentual médio de conversão de 91,3% no RMS e 79,2% no RME. As conversões de sulfeto a sulfato apresentaram média de 2,3% no RMS e 15,7% no RME;
- A oxidação bioquímica no RME apresentou valores médios de conversão de sulfeto a enxofre de 41,6% enquanto a conversão a sulfato apresentou percentual médio de 52,8%;
- A oxidação do efluente de reator sulfetogênico atingiu valores médios de 48,7% para a de conversão de sulfeto a enxofre elementar e 46,7% para a conversão a sulfato;
- As superfícies de resposta indicaram condições favoráveis à baixa conversão de sulfeto a sulfato e alta conversão a enxofre para as rotas de oxidação estudadas. A oxidação química no RMS obteve bons resultados em valores de pH inferiores a 8,0 e,

no RME, em pH superior a 10,0. A oxidação biológica apresentou bons resultados na faixa de pH de 8,0 a 10,0. A oxidação do efluente de reator sulfetogênico obteve resultados similares aos da oxidação química para o RME com bons resultados para pH 10,0 e 10,4.

 A formação de espécies de polissulfetos pode ter ocorrido nas três rotas na configuração RME para valores de pH 7,5, 8,0 e 9,0;

7 SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos, são propostas as seguintes sugestões para trabalhos futuros.

- A utilização da via bioquímica com uso de outras fontes de inóculo ou ainda com diferentes concentrações deste.
- Alternativas que tornem a configuração RMS viável operacionalmente com maior controle da pressão e avaliação da oxidação química em pressões superiores a 2,5 bar.
- Utilização de agentes coagulantes para a aglutinação das partículas de enxofre a fim de viabilizar sua sedimentação e posterior retirada do sistema;
- Avaliação de sistemas de membrana externa com controle da vazão, utilizada para recirculação do meio, a ser empregada para limpeza das membranas e posterior recuperação dos produtos formados.
- Estudos para padronização na coleta e extração de material para as configurações. A coleta é importante para análise colorimétrica de enxofre elementar.

8 **BIBLIOGRAFIA**

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, v. 3, p. 42–71, 2008.

ALCANTARA, S.; VELASCO, A.; MUNOZ, 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. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 3, p. 918-923, 2004.

ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. Biochemical engineering and biotechnology handbook. *Macmillan Publishers Ltda, New Yorkew York*, p. 737, 1983.

BARTLETT J.K; SKOOG, D.A. Colorimetric Determination of Elemental Sulfur in Hydrocarbons. Analytical Chemistry, v. 26, n. 6, 1954.

BUISMAN, C. J. N.; POST, R.; IJSPEERT, P; GERAATS, G; LETTINGA, G. Biotechnological Process for sulphide removal with sulphur reclamation. *Acta. Biotechnology*, v . 9, p. 255-267, 1989.

BUISMAN, C. J. N.; LETTINGA, G. Sulphide removal from anaerobic waste treatment efluent of a papermill. *Water Research*, v. 24, p. 313-319, 1990.

BUISMAN, C. J., P. JANSSEN A., LETTINGA G. Kinetics of chemical and biological sulphide oxidation in aqueous solutions. *Water Research*, v. 24, n. 5, p. 667-671, 1991.

FRANCO, R. S. O. Avaliação da eficiência do tratamento combinado de lixiviado com esgoto doméstico em estação de tratamento de esgoto. Rio de janeiro. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 109 p., 2009.

GONZALEZ-SANCHEZ, A.; REVAH, S. The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 40, n. 2, p. 292-298, 2007.

GULLIVER, J.S. Introduto air water mass transfer. In AIR-WATER MASS TRANSFER. 2ND International Symposium on Gas Transfer at water surfaces, Minneapolis, American Society of Civil engineering, New York. p. 1-7, (1991).

JAMBO, H.C.M. Processo eletroquímico para a conversão de compostos de enxofre em águas residuais de refinaria. *Rio de Janeiro. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.* p. 196, 2005.

JANSSEN, A.; SLEYLTER, R.; VAN DER KAA, C.; JOCHEMSEN, J.; BONTSEMA; J.; MA, S.; LETTINGA, G. Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 47, n. 3, p. 327 - 333., 1995.

JANSSEN, A. J. H.; LETTINGA, G.; DE KEIZER, A. Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur - colloidal and

interfacial aspects of biologically produced sulphur particles. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 151, n. 1-2, p. 389-397, 1999.

JANSSEN, A. J. H.; MEIJER, S.; BONTSEMA, J.; LETTINGA, G. Application of the redox potential for controlling a sulfide oxidizing bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 60, n. 2, p. 147-155, 1998.

KLEINJAN, W. E.; DE KEIZER, A.; JANSSEN, A. J. H. Biologically produced sulfur. *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I*, v. 230, p. 167-187, 2003.

_____. Equilibrium of the reaction between dissolved sodium sulfide and biologically produced sulfur. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, v. 43, n. 3-4, p. 228-237, 2005a.

_____. Kinetics of the chemical oxidation of polysulfide anions in aqueous solution. *Water Research*, v. 39, n. 17, p. 4093-4100, 2005b.

KRISHNAKUMAR, B.; MAJUMDAR,S.; V.B. MANILAL, V.B.; AJIT HARIDAS. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR). *Water Research*, v. 39, p. 639-647, 2005.

KUENEN, J.G., Colourless sulphur bacteria and their role in the sulphur cycle. Plant and soil, v.43 (1), p. 49–76, 1975.

KUENEN, J.G., ROBERTISON, L.A. The use of natural bacterial populations for the treatment of sulfur containing wastewater. *Biodegradation*, v.3, p. 239-254, 1992.

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

LENS, P. N. L.; KUENEN, J. G. The biological sulfur cycle: Novel opportunities for environmental biotechnology. *Water Science and Technology*, v. 14(8), p. 57-66, 2001.

LENS, P.,VALLERO, M., ESPOSITO, G., ZANDVOORT, M. Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology. *Environmental Science & Bio/Technology*, v. 1, p. 311-325, 2002.

LOHWACHARIN, J.; ANNACHHATRE, A. P. Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 7, p. 2114-2120, 2010.

LLOYD. D. Hydrogen sulfide: clandestine microbial messenger? *TRENDS in Microbiology*, v.14, n.10, p. 456-462, 2006.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. Microbiologia de brock. *Prentice-Hall, 3º Edition*, 2004.

MILLERO FJ, HUBINGER S, FERNANDEZ M, GARNETT S. Oxidation of H2S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength. *Environ Sci Technol*, v.21, p. 439–43, 1987.

MOCKAITIS, G. Redução de sulfato em biorreator operado em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa granulada com agitação mecânica e "Draft-tube". *São Carlos. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.*, p. 344, 2008.

MOMESSO, A,M. Absorção e dessorção de gases através da interface ar-água em sistemas de agitação mecânica. São Carlos - SP, *Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.*, 145 p., 1996.

NIELSEN A, VOLLERTSEN J, HVITVED- JACOBSEN T. Determination of kinetics and stoichiometry of chemical sulfide oxidation in wastewater of sewer networks. *Environ Sci Technol* 2003;37:3853–8.

O'BRIEN D. J, BIRKNER F. B. Kinetics of oxygenation of reduced sulfur species in aqueous solution. *Environ Sci Technol.* v.11, p. 1114–20, 1977.

PANTOJA FILHO, J. L. R. Avaliação da utilização de diferentes materiais suportes na biofiltração de sulfeto de hidrogênio. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos - SP, 2008.

REDONDO, S. U. A. Filmes de silicona policíclica. Obtenção, caracterização e avalização da permeabilidade a gases. *Campinas - SP. Dissertação (Mestrado)- Universidade estadual de Campinas.*, p. 67, 1999.

REIFFENSTIEN, R.J., HULBERT, W.C., ROTH,S.H. Toxicology of H₂S. Annu. Rev. Pharmacology Toxicology. v. 32, p. 109-34, 1992.

RODRIGUEZ, R. P. Aplicação de reatores anaeróbios para remoção de sulfato de águas de drenagem ácida de minas. *São Carlos. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo*, p. 174, 2010.

SANT'ANNA JR, G.L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2010.

SANTOS, J. M.; LOPES, E. S.; REIS, N. C.; DE SA, L. M.; HORAN, N. J. Mathematical modelling of hydrogen sulphide emission and removal in aerobic biofilters comprising chemical oxidation. *Water Research*, v. 43, n. 14, p. 3355-3364, 2009.

SILVA, A. J. Biodessulfatação com posterior oxidação parcial do sulfeto em reatores operados em bateladas seqüenciais. *São Carlos. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.*, p. 174, 2005.

STEUDEL, R. The chemical sulfur cycle. In: Lens, P.,Hulshoff Pol, L. (Eds.), Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution. *Principles and Engineering*, IWA Publishing, London, p. 1–31, 2000.

SUBLETTE, K. L. Microbial treatment of sour gases for the removal and oxidation of hydrogen sulphide. *Gas Separation Et Purification* v. 4, p. 91-96, 1990.

SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - a review. *Canadian Biosystems Enginnering*, v. 48, p. 2.1 - 2.14, 2006.

Van den ENDE, F., van GEMERDEN, H. Sulphide oxidation under oxygen limitation by a Thiobacillus thioparus isolated from a marine microbial mat. *FEMS Microbiol. Ecol*, v. 13 (1), p. 69–87, 1993.

WILHELM, E.; BATTINO, R.; WILCOCK, R. J. Low-pressure solubility of gases in liquid water. . *Chem. Rev.*, v. 77, p. 219–262, 1997.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Coeficiente volumétrico global de transferência de massa

APÊNDICE A 1 - Dados de transferência de oxigênio para o RMS



Figura A1.1: Dados de concentração de oxigênio dissolvido por tempo para a faixa de pressão 1,25 a 1,5 bar.



Figura A1.2: Dados de concentração de oxigênio dissolvido por tempo para a faixa de pressão 1,5 a 1,75 bar.



Figura A1.3: Dados de concentração de oxigênio dissolvido por tempo para a faixa de pressão 1,75 a 2,0 bar

Univariate Tests of Significance for KLa RMS (Spreadsheet5) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition								
	SS	Degr. of - Freedom	MS	F	р			
Intercept	0,081136	1	0,081136	156,7141	0,000058			
"Var1"	0,003149	2	0,001575	3,0415	0,136706			
Error	0,002589	5	0,000518					

Tabela A 1.1: ANOVA para as médias dos ensaios de K_La do RMS

APÊNDICE A 2 - Dados de transferência de oxigênio para o RME.



Figura A 2.1: Dados de concentração de oxigênio dissolvido por tempo para v_s = 9,3 m.h⁻¹.



Figura A 2.2: Dados de concentração de oxigênio dissolvido por tempo para V_S = 37,3 m.h⁻¹.



Figura A 2.3: Dados de concentração de oxigênio dissolvido por tempo para $V_s = 65,3 \text{ m.h}^{-1}$.

Tabela A 2.1: ANOVA para as médias dos ensaios de K_La do RME.

Univariate Tests of Significance for KLa RME (Spreadsheet5) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition								
	SS Degr. of - Freedom MS F							
Intercept	0,212521	1	0,212521	1729,375	0,000000			
"Var1"	0,001633	2	0,000816	6,643	0,030112			
Error	0,000737	6	0,000123					

Tabela A 2.2	2: Teste	TUKEY	pra	diferencia	çao da	is medias	dos	ensaios	de K_L a	a do	<u>RME</u> .
T 1 1 A O /				1. 0 .	~ 1	/ 1'	1	•	1 TZ	1	DMT

Univariate Te	parameterization Effective hypothesis decomposition								
Grupos {1} {2} {3}									
1	1		0,964333	0,053202					
2	2	0,964333		0,038870					
3	3	0.053202	0.038870						

APÊNDICE B 1: Oxidação Química RMS



Figura B 1.1: Gráfico das médias e Diagramas de Pareto para a Produção de Sulfato- RMS oxidação química.



B 1.2: Gráfico das médias e Diagramas de Pareto para a Produção de Enxofre Elementar-RMS Oxidação química.

Tabela B 1.1: Efeitos e coeficientes de regressão para a produção de sulfato – RMS oxidação química.

	Effect Estimates; Var.:DV_ 1; R-sqr=,62988; Adj:,25975 (Design) 2**(2-0) design; MS Residual=5,331631 DV: DV_ 1								
	Effect	Std.Err.	t(3)	р	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	
Factor					Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.	
Mean/Interc.	2,382658	0,872732	2,730113	0,071934	-0,39477	5,16008	2,382658	0,872732	
(1)pH	-0,551899	2,309033	-0,239017	0,826490	-7,90027	6,79647	-0,275950	1,154516	
(2)Pressão	1,217107	2,309033	0,527107	0,634612	-6,13127	8,56548	0,608553	1,154516	
1 by 2	5,043241	2,309033	2,184136	0,116895	-2,30513	12,39161	2,521620	1,154516	

Tabela B 1.2: Efeitos e coeficientes de regressão para a produção de enxofre elementar – RMS oxidação química.

	Effect Estimates; Var.:Prod. S ⁰ (%); R-sqr=,08331; Adj:0, (DesignS03) 2**(2-0) design; MS Residual=44,40474 DV: Prod. S ⁰ (%)								
	Effect	Std.Err.	t(3)	р	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	
Factor					Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.	
Mean/Interc.	89,38818	2,518637	35,49069	0,000049	81,3728	97,40361	89,38818	2,518637	
(1)Ph	-3,21052	6,663688	-0,48179	0,662916	-24,4173	17,99631	-1,60526	3,331844	
(2)Pressão	0,37677	6,663688	0,05654	0,958466	-20,8301	21,58360	0,18839	3,331844	
1 by 2	-1,28737	6,663688	-0,19319	0,859149	-22,4942	19,91946	-0,64369	3,331844	



APÊNDICE B 2: Oxidação Química RME

B 2.1: Gráfico das médias e Diagramas de Pareto para a Produção de Sulfato- RME oxidação química.



B 2.2: Gráfico das médias e Diagramas de Pareto para a Produção de Enxofre elementar-RME oxidação química.

Tabela B 2. 1: Efeitos e coeficientes de regressão para a produção de sulfato – RME oxidação química.

	Effect Estimates; Var.:Y SO4-2 (%); R-sqr=,83266; Adj:,66532 (Designcod linear2) 2**(2-0) design; MS Residual=60,6107 DV: Y SO4-2 (%)								
	Effect	Std.Err.	t(3)	р	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	
Factor					Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.	
Mean/Interc.	16,7775	2,942562	5,70167	0,010699	7,4130	26,14208	16,7775	2,942562	
(1)pH	-19,8365	7,785288	-2,54794	0,084094	-44,6127	4,93980	-9,9182	3,892644	
(2)Q/A	-22,5458	7,785288	-2,89595	0,062709	-47,3220	2,23049	-11,2729	3,892644	
1 by 2	1,7260	7,785288	0,22170	0,838782	-23,0503	26,50225	0,8630	3,892644	

Tabela B 2.2: Efeitos e coeficientes de regressão para a produção de enxofre elementar – <u>RME oxidação química.</u>

	Effect Estimates; Var.:YS ⁰ (%); R-sqr=,86191; Adj:,72382 (Designcod linear) 2**(2-0) design; MS Residual=48,50524 DV: YS ⁰ (%)								
	Effect	Std.Err.	t(3)	р	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err.	
Factor					Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.	
Mean/Interc.	82,53824	2,632360	31,35522	0,000071	74,1609	90,91559	82,53824	2,632360	
(1)pH	22,49419	6,964571	3,22980	0,048223	0,3298	44,65856	11,24709	3,482285	
(2)Q/A	20,00742	6,964571	2,87274	0,063907	-2,1570	42,17179	10,00371	3,482285	
1 by 2	-1,40580	6,964571	-0,20185	0,852946	-23,5702	20,75857	-0,70290	3,482285	



Figura B 3.1: Gráfico de Pareto para a produção de sulfato e enxofre elementar respectivamente para o RME oxidação bioquímica ($\alpha = 0,1\%$)

Tabela B 3.1: Efeitos e coeficientes de regressão para a produção de sulfato – RME oxidação bioquímica.

	Effect Estimates; Var.:YS0 $_4^{-2}$ (%); R-sqr=,68058; Adj:,36116 (design bio axial cod) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=1106,316 DV: YS0 $_4^{-2}$ (%)								
	Effect	Std.Err.	t(5)	р	-90,%	+90,%	Coeff.	Std.Err.	
Factor					Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.	
Mean/Interc.	70,2751	19,20344	3,65950	0,014602	31,579	108,9709	70,2751	19,20344	
(1)pH (L)	-46,7242	23,51931	-1,98663	0,103695	-94,117	0,6683	-23,3621	11,75966	
pH (Q)	-53,6227	27,99358	-1,91554	0,113577	-110,031	2,7857	-26,8113	13,99679	
(2)Q/A(L)	19,0904	23,51931	0,81169	0,453862	-28,302	66,4829	9,5452	11,75966	
Q/A(Q)	19,8842	27,99358	0,71031	0,509258	-36,524	76,2926	9,9421	13,99679	
1L by 2L	-25,8176	33,26133	-0,77620	0,472729	-92,841	41,2056	-12,9088	16,63067	

Tabela B 3.2: Efeitos e coeficientes de regressão para a produção de enxofre elementar – RME oxidação bioquímica.

	Effect Estimates; Var.:YS ⁰ (%); R-sqr=,69439; Adj:,38879 (design bio axial cod) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=924,3679							
	DV: YS° (%)						
	Effect	Std.Err.	t(5)	р	-90,%	+90,%	Coeff.	Std.Err.
Factor					Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.
Mean/Interc.	29,7249	17,55342	1,693398	0,151158	-5,6461	65,0959	29,72493	17,55342
(1)pH (L)	46,7242	21,49846	2,173376	0,081794	3,4038	90,0447	23,36212	10,74923
pH (Q)	50,8047	25,58829	1,985468	0,103850	-0,7569	102,3664	25,40236	12,79414
(2)Q/A(L)	-19,3641	21,49846	-0,900718	0,409024	-62,6845	23,9564	-9,68203	10,74923
Q/A(Q)	-11,4302	25,58829	-0,446698	0,673777	-62,9919	40,1314	-5,71511	12,79414
1L by 2L	25,8176	30,40342	0,849168	0,434550	-35,4468	87,0820	12,90880	15,20171

APÊNDICE B 3: Oxidação Bioquímica RME



APÊNDICE B 4: Oxidação de efluente de reator sulfetogênico RME.

B 4.1: Gráfico de Pareto para a produção de sulfato e enxofre elementar respectivamente para o RME- oxidação de efluente de reator sulfetogênico ($\alpha = 0,1\%$).

Tabela B 4.1: Efeitos e coeficientes de regressão para a produção de sulfato – RME- oxidação de efluente de reator sulfetogênico (α = 0,1%).

	Effect Estimates; Var.:YSO ₄ ⁻² (%); R-sqr=,70434; Adj:,40869 (design cod quad) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=569,9032 DV: YSO ₄ ⁻² (%)							
	Effect	Std.Err.	t(5)	р	-90,%	+90,%	Coeff.	Std.Err.
Factor					Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.
Mean/Interc.	51,1557	13,78288	3,71154	0,013833	23,3825	78,9288	51,1557	13,78288
(1)pH (L)	-49,5906	16,88051	-2,93774	0,032341	-83,6056	-15,5755	-24,7953	8,44025
pH (Q)	1,8767	20,09182	0,09341	0,929208	-38,6093	42,3627	0,9384	10,04591
(2)Q/A(L)	-5,4688	16,88051	-0,32397	0,759075	-39,4838	28,5463	-2,7344	8,44025
Q/A(Q)	-18,5938	20,09182	-0,92544	0,397206	-59,0798	21,8922	-9,2969	10,04591
1L by 2L	-35,1950	23,87265	-1,47428	0,200412	-83,2995	12,9095	-17,5975	11,93632

Tabela B 4.2: Efeitos e coeficientes de regressão para a produção de enxofre elementar – RME- oxidação de efluente de reator sulfetogênico ($\alpha = 0,1\%$).

	Effect Estimates; Var.:YS ⁰ (%); R-sqr=,70434; Adj:,40868 (design cod quad) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=569,9214 DV: YS ⁰ (%)							
	Effect	Std.Err.	t(5)	р	-90,%	+90,%	Coeff.	Std.Err.
Factor					Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.
Mean/Interc.	48,84443	13,78310	3,543792	0,016496	21,0708	76,61804	48,84443	13,78310
(1)pH (L)	49,59085	16,88078	2,937711	0,032342	15,5753	83,60644	24,79543	8,44039
pH (Q)	-1,87677	20,09215	-0,093408	0,929207	-42,3634	38,60988	-0,93838	10,04607
(2)Q/A(L)	5,46891	16,88078	0,323973	0,759072	-28,5467	39,48450	2,73446	8,44039
Q/A(Q)	18,59347	20,09215	0,925410	0,397221	-21,8932	59,08012	9,29674	10,04607
1L by 2L	35,19472	23,87303	1,474246	0,200421	-12,9106	83,30002	17,59736	11,93651