

Artigo Técnico

Influência da razão DQO/[SO₄²⁻] e da concentração de Na⁺ na remoção de matéria orgânica e sulfato em reator UASB

Influence of COD/[SO₄²⁻] ratio and Na⁺ concentration on organic matter and sulfate removal in UASB reactor

Nelia Henriques Callado¹, Marcia Helena Zamariolli Damianovic², Eugenio Foresti³

RESUMO

O tratamento anaeróbio de efluentes industriais ricos em sulfato e sódio pode ser limitado por vários fatores, dentre os quais a relação DQO/sulfato, a concentração de SO₄²⁻ e a concentração de sódio. Entre os fenômenos investigados estão a competição entre bactérias redutoras de sulfato e arqueias metanogênicas por substrato, a concentração de sulfeto gerado na sulfetogênese e a inibição por cátions. Este trabalho apresentou e discutiu os resultados da operação de um reator UASB, com volume útil de 10,5 L e vazão de 16,0 L.dia⁻¹. Utilizou-se glicose, acetato e metanol (DQO≈2.000 mg.L⁻¹), sob razão DQO/sulfato variando de 0,20 a 6,15, concentração de sulfato de 0,3 a 10,0 g.L⁻¹ e concentração do cátion Na⁺ de 0,70 g.L⁻¹ a 5,40 g.L⁻¹. A eficiência de remoção de DQO foi mantida acima de 80%, e a concentração de sulfato removida ficou limitada a cerca de 800 mg.L⁻¹ durante o período experimental. A atividade metanogênica específica do lodo (AME) foi de 0,630 gCH₄-DQO.gSSV⁻¹ até carga de sulfato de 0,300 gSO₄²⁻.L⁻¹ e (razão DQO/sulfato de 6,15), declinando até atingir 0,168 gCH₄-DQO.gSSV⁻¹ (queda de 70%) na última fase com 10,000 gSO₄²⁻.L⁻¹ (razão DQO/[SO₄²⁻] de 0,24) e concentração de Na⁺ de 5,41±0,10 g.L⁻¹. O aumento crescente das concentrações de sódio e sulfato, mantendo-se a concentração de matéria orgânica constante, permitiu constatar a inibição da metanogênese por sódio e sulfeto, mesmo em concentrações abaixo das consideradas inibidoras individualmente. O efeito do sódio na estrutura do grânulo foi determinante na inibição da metanogênese observada.

Palavras-chave: metanogênese; sulfetogênese; relação DQO/[SO₄²⁻]; inibição por Na⁺.

ABSTRACT

The anaerobic treatment of industrial wastewater presenting high concentrations of sulfate and sodium may be limited by several factors, including the ratio COD / [SO₄²⁻], the concentration of SO₄²⁻ and the concentration of Na⁺. The competition between sulfate reducing bacteria and methanogenic archaea for substrate, the concentration of sulfide generated in sulfidogenesis, and the inhibition by cations are among the main phenomena that have been investigated. This paper presented and discussed the results of a UASB reactor with a volume of 10.5 L and flowrate of 16.0 L.day⁻¹, subjected to increasing COD/sulfate ratio whereas influent COD was kept constant. Glucose, acetate and methanol (≈2,000 COD mg.L⁻¹) were the carbon sources, and the COD/sulfate ratio ranged from 0.20 to 6.15 for sulfate concentrations of 0.3 to 10.0 g.L⁻¹, Na⁺ concentrations of 0.70 g.L⁻¹ to 5.40 g.L⁻¹. The CODremoval efficiency was maintained above 80%, and the sulfate removal was limited to 800 mg.L⁻¹ throughout the experimental period. The specific methanogenic activity (SMA) was 0.630 gCH₄-DQO.gSSV⁻¹ for 0.300 gSO₄²⁻.L⁻¹ (COD/sulfate of 6.15), decreasing to 0.168 (70% decrease) in the last phase (COD /sulfate of 0.24) at concentrations of 10.000 gSO₄²⁻.L⁻¹ and of Na⁺ 5.41±0.10 g.L⁻¹. The progressive increase of sulfate and sodium concentrations at constant influent COD resulted in methanogenesis inhibition by sodium and sulfide, even at concentrations below the inhibition limits, if individually considered. The effect of sodium in the granule structure was determinant for methanogenesis inhibition.

Keywords: methanogenesis; sulfidogenesis; COD/sulfate; cation inhibition Na⁺.

INTRODUÇÃO

A remoção simultânea de matéria orgânica e sulfato em reatores anaeróbios que tratam águas residuárias industriais tem sido objeto de

estudo de vários pesquisadores ao longo do tempo (RINZEMA; LIER; LETTINGA, 1988; LENS *et al.*, 1998; GREBEN; MAREE; MNQANQENI, 2000; DAMIANOVIC & FORESTI, 2009; COSTABILE *et al.*, 2011),

¹PhD. em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP). Professora associada e pesquisadora da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) - Maceió (AL), Brasil.

²PhD. em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), USP e em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Docente e pesquisadora do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC, USP - São Paulo (SP), Brasil.

³PhD. pela University of NewCastle Upon Tyne, Inglaterra. Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento, USP - São Paulo (SP), Brasil.

Endereço para correspondência: Nelia Henriques Callado - Avenida Hamilton Falcão, 379, Quadra B, Lote 34 - Santa Amélia - 57036-250 - Maceió (AL), Brasil -

E-mail: nelia.callado@yahoo.com.br

Recebido: 21/09/14 - Aceito: 12/07/16 - Reg. ABES: 140811

embora os resultados obtidos ainda sejam divergentes. Essa divergência pode ser resultado da influência que a metanogênese e a sulfetogênese sofrem com a variação da razão entre Demanda Química de Oxigênio (DQO)/sulfato. Outros fatores que interferem no processo são a fonte de carbono utilizada, as condições operacionais (concentração de sulfeto, pH, temperatura, potencial de oxirredução etc.), o inóculo, as características do lodo presente no reator, a cinética de crescimento dos organismos, a difusão do substrato, entre outros. (DAMIANOVIC & FORESTI, 2009).

Adicionalmente, altas concentrações de sais podem causar efeitos sobre as células, como efeito osmótico inespecífico e toxicidade específica dos íons sobre determinados sistemas celulares (SLEATOR & HILL, 2002). Esses efeitos podem levar as células à morte, reduzindo a eficiência, ou até mesmo provocar o colapso do sistema.

A importância da compreensão do efeito conjunto da presença de sódio e sulfato no tratamento biológico se deve ao fato de que vários tipos de atividades industriais produzem efluentes com tais características, tais como curtumes, a indústria petroquímica, entre outros.

A presença de altas concentrações de sulfato em águas residuárias tratadas em reatores anaeróbios pode causar variação na rota metabólica do processo, levando as bactérias redutoras de sulfato (BRS) a competir com as acetogênicas produtoras de hidrogênio (APH) e as arqueias metanogênicas (AM) pelos mesmos substratos (H_2 , acetato). A importância dessa competição aumenta quando a razão DQO/sulfato diminui e, nessa competição, as BRS são favorecidas por sua maior afinidade pelo substrato (menor constante de saturação do substrato, K_s). Além disso, a sulfetogênese é termodinamicamente mais favorável que a metanogênese (menor energia livre de Gibbs, ΔG°), como mostra a Tabela 1 (MUYZER & STAMS, 2008).

O sulfato, nas concentrações normalmente observadas em águas residuárias, não é tóxico. Porém, sua redução a sulfeto pode inibir o processo anaeróbio, não só pela competição entre BRS e AM, como também pela toxicidade desse composto, importante inibidor da metanogênese (PAULA JR. & FORESTI, 2009). No processo anaeróbio, o sulfeto é produzido nas formas de S^{2-} , HS^- e H_2S em solução, e H_2S no biogás. Em geral, em meio ácido, a toxicidade do sulfeto à metanogênese é maior que em meio neutro ou alcalino, pois o sulfeto não ionizado pode atravessar a membrana celular.

A redução de 1,5 g de sulfato requer a oxidação de 1,0 g de DQO, resultando em um decréscimo de 0,233 m^3 na produção de metano para cada quilograma de sulfato reduzido durante o tratamento anaeróbio. Em águas residuárias com razão DQO/sulfato de 0,67 ou inferior, a matéria orgânica

seria, teoricamente, direcionada para a redução de sulfato — remoção de DQO via sulfetogênese. Quando a razão DQO/sulfato é maior que 0,67, só é possível obter alta remoção de matéria orgânica se a sulfetogênese e a metanogênese ocorrerem simultaneamente. Abaixo desse valor, a sulfetogênese pode ser o processo dominante (HU *et al.*, 2015).

Lu *et al.* (2016) estudaram a influência da relação DQO/sulfato, entre 10,0 e 0,5, no tratamento anaeróbio de águas residuárias sintéticas em reator *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) e verificaram que razões DQO/sulfato maior que dez não interferiram na metanogênese, obtendo a remoção simultânea de DQO (73,5–80,3 %) e sulfato (82,6±6,4 %) para razão DQO acima de 2,0. Mas verificou-se instabilidade no sistema quando a razão DQO/sulfato foi reduzida para 2,0, e houve decréscimo na produção de biogás e acúmulo de ácidos graxos voláteis, especialmente acetato, quando a razão DQO/sulfato decresceu para 1,0 e 0,5. No entanto, vários trabalhos mostram remoções eficientes de DQO e sulfato em razões DQO/sulfato menores que 2,0 (SILVA *et al.*, 2002; DAMIANOVIC & FORESTI, 2007; COSTABILE *et al.*, 2011). A Tabela 2 apresenta dados de eficiência de remoção de DQO e sulfato em diferentes razões DQO/sulfato.

Os resultados apresentados na literatura são divergentes, como mostra a Tabela 2, o que indica que a ocorrência simultânea da metanogênese e sulfetogênese pode ser fortemente influenciada, entre outros fatores, pelas características do doador de elétrons, além da razão DQO/sulfato. Foi verificado, também, que a principal fonte de sulfato utilizada nas pesquisas é o Na_2SO_4 . A concentração de sódio fica ainda maior quando adicionados $NaHCO_3$ ou $NaOH$ para o controle do pH.

O efeito do sódio sobre a digestão anaeróbia tem sido extensivamente estudado (FEIJOO *et al.*, 1995; GUERRERO *et al.*, 1997; VALLERO *et al.*, 2003), no entanto os resultados disponíveis na literatura sobre as concentrações inibitórias do íon Na^+ são escassos. Esses autores admitem que o limite máximo de sódio em reatores anaeróbios ainda não está bem definido e depende de fatores tais como: adaptação da biomassa e efeitos como antagonismo/sinergismo, causados pela presença de outros cátions. Existem relatos (CHERNICHARO, 1997) de que concentrações de Na^+ de 3.500 a 5.500 $mg.L^{-1}$ são toleradas e requerem adaptação ao meio pelos micro-organismos, podendo retardar o processo. Concentrações acima de 8.000 $mg.L^{-1}$ são consideradas inibitórias e retardam o processo por longos períodos.

As AM, em ambiente salino, podem ter sua fisiologia afetada pela constituição catiônica celular e pela concentração do cátion no meio, enquanto as BRS atuam em ambientes salinos (MUYZER & STAMS, 2008).

Tabela 1 - Valores de K_s e ΔG° para metanogênese e sulfetogênese.

Processo		ΔG°	K_s
Metanogênese	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	- 135	Hidrogênio: 1,0 μm
	$CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3$	- 31	Acetato: 6,0 μm
Sulfetogênese	$4H_2 + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH$	- 154	Hidrogênio: 0,2 μm
	$CH_3COOH + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2HCO_3$	- 43	Acetato: 3,0 μm

Vallero, Lettinga e Lens (2005) citam que o maior limite de salinidade em que foi observada a redução dissimilatória do sulfato foi de 240 g de NaCl.L⁻¹, para o lactato, etanol e piruvato pela oxidadora incompleta *Desulfohalobium retbaense*, e que a máxima salinidade para a oxidação completa do acetato por meio de redução de sulfato relatada é de cerca de 130 g de NaCl.L⁻¹ para a *Desulfobacter halotolerans*.

O fenômeno da toxicidade em reatores anaeróbios é complexo, e os relatos da literatura sobre os níveis de sulfato, sulfeto e cátions que causam a inibição da metanogênese são divergentes. A quase totalidade das pesquisas sobre o efeito da relação DQO/sulfato na metanogênese alteram as concentrações de matéria orgânica e de sulfato, não discutindo os possíveis efeitos de inibição por cátions. Torna-se difícil, portanto, chegar a uma conclusão quanto à prevalência do fenômeno inibitório: competição pelo substrato entre AM e BRS, toxicidade do sulfeto, ou salinidade, ou combinações entre esses fenômenos como responsáveis pela inibição do processo.

Pelo exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a interferência da razão DQO/sulfato, a toxicidade do sulfeto e do Na⁺ no tratamento de água residuária sintética composta de glicose, acetato e metanol, submetido ao aumento gradativo de sulfato e de sódio, pela adição de Na₂SO₄, em reator UASB.

MATERIAL E MÉTODOS

Instalação experimental

Foi utilizado um reator UASB de forma prismática, construído com perfil de aço inoxidável, fechado com duas placas de acrílico, com volume

útil de 10,5 L e altura de 70 cm. A câmara de digestão apresenta seção quadrada de 12 cm de lado, 45 cm de altura e 4 pontos de amostragem. Acima da câmara de digestão, situa-se o dispositivo de separação de gás/sólido/líquido, a câmara de sedimentação com mais um ponto de amostragem e o dispositivo de saída de efluente tratado. A saída de gás da câmara era conectada, através de mangueira de borracha, a um medidor de gás — Wet Gas Meter Alexander Wright – DM 39. A Figura 1 ilustra a instalação experimental.

Inóculo

O inóculo utilizado foi lodo granulado proveniente de reator UASB da estação de tratamento de esgotos de Vila Leopoldina (São Paulo), operada pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP).

Água residuária

Foi utilizado substrato sintético (Tabela 3) com DQO média de 2,0 g.L⁻¹, tendo glicose como principal fonte de carbono. Metanol e acetato de amônio foram adicionados para favorecer a metanogênese. Além desses constituintes, o substrato foi preparado com soluções de minerais e de metais. NaHCO₃ foi adicionado para a manutenção do pH em valores próximos à neutralidade.

Procedimento experimental

O reator foi operado à temperatura ambiente (19 a 25°C), com vazão 16 L.dia⁻¹, sendo 8 L.dia⁻¹ de solução de sulfato de sódio e 8 L.dia⁻¹ de substrato sintético, em duas linhas de recalque que se juntavam antes da entrada do reator, resultando no tempo de detenção hidráulica médio de 15,6 h.

Tabela 2 - Eficiências de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e sulfato em diferentes razões DQO/sulfato.

Referências e fontes de carbono e sulfato	DQO (mg.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	Razão DQO sulfato	Remoção DQO (%)	Remoção SO ₄ ²⁻ (%)
A: Silva <i>et al.</i> (2002) C: S: Efluente diluído de indústria química de peróxidos orgânicos rico em sulfato	2800	5400	0,50	61,0	65
	3900	4880	0,80	77,0	65
	3200	2403	1,30	70,0	<4
A: Damianovic & Foresti (2007) C: Ácidos graxos voláteis e Etanol S: Na ₂ SO ₄	5000	1020	4,90	97,0	95
	6200	2125	2,90	97,0	83
	1163	1170	1,00	92,0	36
A: Friedl <i>et al.</i> (2010) C: Esgoto sanitário sintético S: Na ₂ SO ₄	518	373	1,30	46,0 a 79,0	30 a 72
	517	768	0,69	36,0 a 63,0	25 a 55
	523	1514	0,35	37,0 a 60,0	23 a 37
A: Costabile <i>et al.</i> (2011) C: Esgoto sanitário sintético + etanol S: Na ₂ SO ₄	500	500	1,00	69,0 a 76,0	56 a 66
	1429	783	1,90	78,0 a 82,0	84 a 88
	4033	2471	1,60	54,0 a 64,0	69 a 70
A: Hu <i>et al.</i> (2015) C: Acetato + etanol S: Na ₂ SO ₄	3000	150	20,00	87,8	97,8
	3000	1500	2,00	85,4	64,5
	3000	6000	0,50	79,2	14,7
A: Lu <i>et al.</i> (2016) C: Substrato sintético S: Na ₂ SO ₄	1000	100	10,00	63,0 a 95,0	55 a 81
	1000	500	2,00	80,0±11,0	45 a 95
	1000	2000	0,50	80,0±10,0	15±8

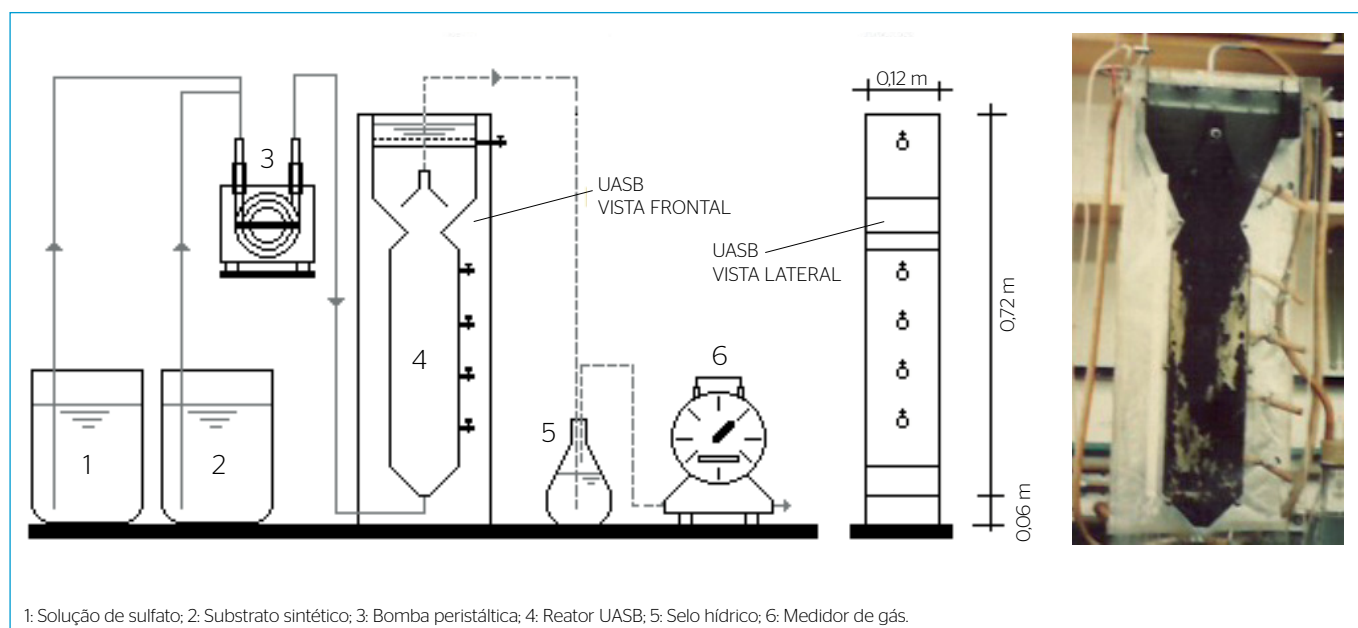
A: Autor; C: Fonte de carbono; S: Fonte de sulfato.

O planejamento operacional do reator (Tabela 4) envolveu 14 fases decorrentes do incremento gradativo da concentração de sulfato (Na_2SO_4), que resultava no decréscimo da razão DQO/sulfato e no aumento da concentração do sódio, mantendo-se constantes os demais constituintes que compõem o substrato sintético.

Determinações analíticas

As análises de sulfato, pH, DQO, DQOc (efluente centrifugado), Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF), Sólidos Voláteis (SV) foram determinadas de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and*

Wastewater (APHA/AWWA/WEF, 2005). A metodologia adaptada por Ripley, Boyle e Converse (1986) foi utilizada para análise de alcalinidade como CaCO_3 . A determinação da concentração de ácidos voláteis totais (AVT) como ácido acético (HAc) foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Dilallo e Albertson (1961). A especificação dos ácidos voláteis foi realizada por cromatografia segundo metodologia do padrão externo (MORAES *et al.*, 2001), utilizando cromatógrafo CG 3537, com detector de ionização de chama. A periodicidade de monitoramento do afluente, efluente e biogás foi de duas vezes por semana. Os ensaios de atividade metanogênica específica seguiram a



1: Solução de sulfato; 2: Substrato sintético; 3: Bomba peristáltica; 4: Reator UASB; 5: Selo hidrático; 6: Medidor de gás.

Figura 1 - Instalação experimental e fotografia do reator UASB.

Tabela 3 - Composição do substrato sintético e da solução de minerais e metais.

	Composto	Concentração
Composição do substrato	Glicose - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	1,75 g.L ⁻¹
	Acetato de amônio - $\text{CH}_3\text{-COONH}_4$	0,40 g.L ⁻¹
	Metanol - CH_3OH	0,50 mL.L ⁻¹
	Solução de minerais e metais	1,50 mL.L ⁻¹
	Bicarbonato de sódio - NaHCO_3	2,00 g.L ⁻¹
Composição da solução de minerais e metais	Sulfato ferroso - $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,00 mg.L ⁻¹
	Sulfato de magnésio - $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,50 mg.L ⁻¹
	Sulfato de níquel - $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,50 mg.L ⁻¹
	Cloreto de cálcio - CaCl_2	44,50 mg.L ⁻¹
	Cloreto de cobalto - CoCl_2	0,08 mg.L ⁻¹
	Cloreto férrico - $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,50 mg.L ⁻¹
	Fosfato de sódio dibásico - $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33,40 mg.L ⁻¹
Fosfato de potássio dibásico - K_2HPO_4	21,75 mg.L ⁻¹	

Tabela 4 - Planejamento operacional do reator UASB.

Fase	$[\text{SO}_4^{2-}]$ mg.L ⁻¹	DQO/[sulfato]	$[\text{Na}^+]$ mg.L ⁻¹
1	300	6,15	694
2	400	4,61	742
3	500	4,19	790
4	750	2,49	909
5	1.000	1,91	1.029
6	1.250	1,51	1.149
7	1.500	1,37	1.268
8	2.000	0,97	1.508
9	2.500	0,85	1.747
10	3.000	0,65	1.986
11	4.000	0,57	2.465
12	5.000	0,44	2.944
13	7.500	0,30	4.140
14	10.000	0,24	5.337

Obs: O período operacional foi de 224 dias, e cada fase teve duração média de 14 dias.

metodologia proposta por Penna, Vazoller e Campos (1995) e foram realizados ao final de determinadas fases operacionais.

A composição gasosa foi determinada por cromatografia utilizando equipamento da Gow-Mac, modelo 69-152, e aferida pelo equilíbrio do H_2S entre a fase líquida e gasosa de acordo com a constante de Henry (Equação 1 — SPEECE, 1996).

$$[H_2S_{(g)}] = P \times S_{[H_2S]} \quad (1)$$

Onde:

$[H_2S_{(g)}]$: concentração de H_2S na fase líquida ($mg.L^{-1}$)

P: percentual de H_2S no gás (%)

$S_{[H_2S]}$: solubilidade do H_2S (Equação 2 — SPEECE, 1996) ($mg.L^{-1}$)

$$S_{[H_2S]} = 6.209,3 \times e^{-0,024 \times T} \quad (2)$$

Onde:

T: temperatura ($^{\circ}C$)

As concentrações de sulfato (APHA/AWWA/WEF, 2005) foram medidas somente a partir da fase quatro, e as concentrações de sulfeto total dissolvido (STD) foram calculadas considerando as relações estequiométricas entre sulfato reduzido e sulfeto gerado e aplicando a Equação 3. A especiação do sulfeto foi feita pelo equilíbrio iônico do mesmo na fase líquida (Equações 4 e 5).

$$STD \text{ teórico} = (\text{sulfato afluente} - \text{sulfato efluente})/3 \quad (3)$$

$$pH = pk + \log \left(\frac{[HS_{(L)}^-]}{[H_2S_{(L)}]} \right) \quad (4)$$

$$pK = 7,257 \times e^{(-0,00172 \times T)} \quad (5)$$

A remoção de matéria orgânica via metanogênese e sulfetogênese foi estimada pela relação estequiométrica da redução de sulfato, como ilustrado nas Equações 6 e 7:

$$DQO_{RS} = SO_4^{2-} \times 0,67 \quad (6)$$

$$DQO_{RM} = DQO_R - DQO_{RS} \quad (7)$$

Biomassa

Foi feita avaliação da biomassa em três amostras de lodo, nas fases 10 ($3,0 \text{ gSO}_4^{2-}.L^{-1}$), 13 ($7,5 \text{ gSO}_4^{2-}.L^{-1}$) e 14 ($10,0 \text{ gSO}_4^{2-}.L^{-1}$). Para a análise granulométrica, o lodo era lavado três vezes com água e colocado em placa de Petri com papel milimetrado, embaixo da placa, para ser observado. Para a identificação das morfologias, o cultivo foi feito utilizando o meio basal-carbonato extrato de levedura-triptona (BCTY) e foram

adicionadas, individualmente, as fontes de carbono (28 mM de lactato de sódio, 30 mM de acetato de sódio, 30 mM de metanol, H_2+CO_2 - gás 80:20). O crescimento das culturas foi feito sob incubação a $35 \pm 1^{\circ}C$, por 30 e 60 dias para BRS e 120 dias para AM. Após o crescimento — aumento visual de turbidez —, as amostras foram subcultivadas. As amostras foram observadas por microscopia de luz e fluorescência e microscopia óptica — microscópio Olympus-BHT.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho do reator em relação à eficiência de remoção de DQO foi avaliado considerando a relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ e a concentração de Na^+ , em três faixas de valores: relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ acima de 2,00 e concentração de Na^+ menor que 1.000 mg.L^{-1} ; relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ menor que 2,00 e maior que 0,67 com concentração de Na^+ entre 1.000 mg.L^{-1} e 2.000 mg.L^{-1} ; e relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ abaixo de 0,67 com concentração de Na^+ acima de 2.000 mg.L^{-1} , como ilustrado na Figura 2.

Na primeira faixa (fase um a quatro), a eficiência de remoção de DQO foi de $94,9\% \pm 0,7\%$ até a razão DQO/sulfato de 2,49 ($0,80 \text{ gSO}_4^{2-}.L^{-1}$) e $0,92 \pm 0,02 \text{ gNa}^+.L^{-1}$. Na segunda (fase cinco a nove), a eficiência média foi de $92,1\% \pm 1,1\%$ para a razão DQO/sulfato entre 1,91 e 0,85, e concentração de Na^+ entre $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ e $2,00 \text{ g.L}^{-1}$. Na terceira faixa, com razão DQO/sulfato inferior a 0,67, concentração de sulfato de $3,0 - 10,0 \text{ g.L}^{-1}$ e concentração de sódio de $2,00 - 5,40 \text{ g.L}^{-1}$, a eficiência decresceu mais acentuadamente, com valor médio de $86,0 \pm 3,5\%$, atingindo 80% na última fase com concentração de $10,0 \text{ gSO}_4^{2-}.L^{-1}$ (razão DQO/sulfato de 0,24) e concentração do cátion Na^+ de $5,41 \pm 0,20 \text{ g.L}^{-1}$.

Atenção especial deve ser dada à quantidade de sulfato reduzido no reator (Figura 2). Apesar do aumento da concentração de sulfato, apenas uma fração, praticamente constante em torno de $0,80 \pm 0,16 \text{ g.L}^{-1}$, foi metabolizada durante as fases experimentais.

A via metanogênica de remoção de matéria orgânica foi predominante durante todo o período experimental, embora tenha declinado concomitantemente ao aumento da remoção pela via sulfetogênica (Tabela 5).

A razão entre a DQO removida e o sulfato removido ($DQO_r/[SO_4^{2-}]_r$) pode fornecer um indicativo de como o reator utilizou a matéria orgânica. A Figura 3 mostra que os valores obtidos variaram de 2,05 a 3,83, muito superiores à razão de 0,67 requerida pela sulfetogênese, corroborando que a maior fração da DQO foi removida via metanogênese. Conclui-se, portanto, que a redução da contribuição da metanogênese na remoção de matéria orgânica não foi consequência da competição entre AM e BRS, sendo que a razão DQO/sulfato não foi determinante para a inibição da metanogênese.

Na Figura 3, observam-se dois patamares: um para a razão e um para o sulfato removido. O primeiro, da fase 4 a 11, com valores médios da razão $DQO_r/sulfato_r$ de 3,17 e sulfato removido de $0,6 \text{ g.L}^{-1}$,

e o segundo, nas 3 últimas fases, com valores médios de 2,1 e 0,9 g.L⁻¹ respectivamente, quando a concentração de sódio ultrapassou 3 g.L⁻¹ e a de sulfeto, 150 mg.L⁻¹. McCartney e Oleszkiewicz (1993) citam que, em reatores com lodo em suspensão, a inibição por sulfeto pode ocorrer em valores de pH baixos e elevados, tendo sido constatada inibição

de 50% na metanogênese em concentrações de H₂S na faixa de 50 a 130 mg.L⁻¹. Visser, Hulshoff Pol e Lettinga (1996) citam que, para lodo granular, a inibição é causada pela concentração de sulfeto total (TS = H₂S + HS⁻ + S₂⁻), tendo sido observado 50% de inibição em concentrações de H₂S não ionizado de 250 mg.L⁻¹ — em pH de 6,4 a 7,2.

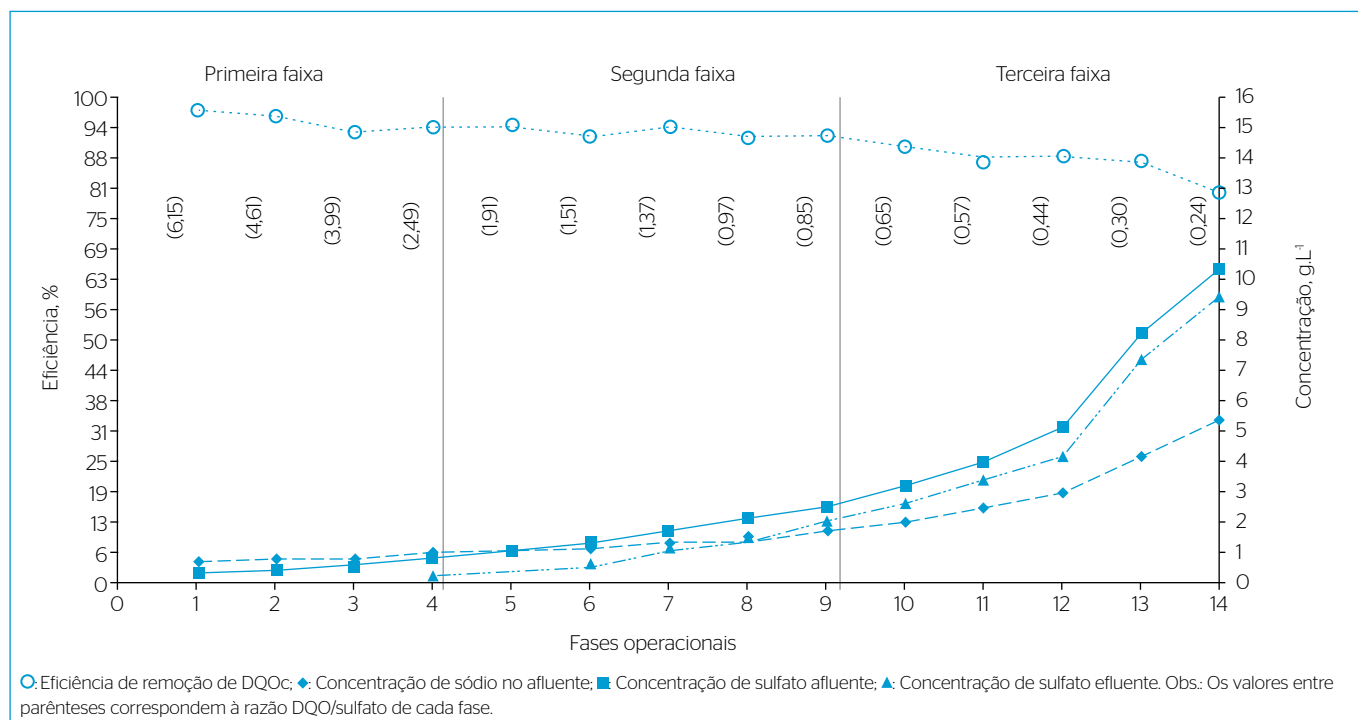


Figura 2 - Eficiências de remoção de DQO e sulfato, e concentrações de Na⁺ e sulfato.

Tabela 5 - Valores médios de DQO, sulfato, e de eficiências de remoção de DQO.

Faixa	Fase	Razão DQO [SO ₄ ²⁻]	Valores do afluente		Valores do efluente		Eficiência de remoção de DQO (%)		
			DQO (gO ₂ .L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (g.L ⁻¹)	DQO (gO ₂ .L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (g.L ⁻¹)	Eficiência total	Via metanogênese	Via sulfetogênese
1º: E _{DQO} =95%	1	6,15	1,85±0,35	0,30	0,05±0,04	0,11±0,04	97,0±1,4	90,3±1,6	6,7±1,6
	2	4,61	1,84±0,03	0,40	0,08±0,01	0,09±0,06	95,9±0,5	84,3±3,2	11,8±3,2
	3	3,99	2,01±0,23	0,50	0,15±0,07	0,03±0,02	92,6±3,4	76,9±0,8	15,8±0,8
	4	2,49	1,87±0,29	0,78±0,04	0,11±0,03	0,22±0,06	93,9±1,9	72,4±3,7	21,5±3,7
2º: E _{DQO} =92%	5	1,91	1,91±0,21	1,00	0,11±0,03	0,35±0,13	94,1±2,0	69,7±7,7	24,3±7,7
	6	1,51	1,89±0,15	1,27±0,03	0,16±0,03	0,56±0,21	91,6±2,3	67,4±7,6	24,2±7,6
	7	1,37	2,05±0,27	1,65±0,13	0,13±0,02	1,19±0,03	93,5±1,3	77,1±2,6	16,4±2,6
	8	0,97	1,95±0,12	2,10±0,30	0,17±0,07	1,41±0,25	91,4±3,7	67,2±4,8	24,1±4,8
3º: E _{DQO} =86%	9	0,85	2,11±0,34	2,49±0,17	0,17±0,08	1,99±0,27	91,9±2,9	75,9±4,5	16,0±4,5
	10	0,65	1,95±0,22	3,14±0,19	0,21±0,10	2,58±0,20	89,5±5,0	69,9±5,4	19,6±5,4
	11	0,57	2,27±0,25	3,98±0,30	0,31±0,11	3,36±0,24	86,3±4,1	66,1±8,1	20,2±8,1
	12	0,44	2,21±0,30	5,09±0,14	0,28±0,06	4,14±0,26	87,5±1,5	59,7±2,4	27,8±2,4
	13	0,30	2,28±0,17	8,22±0,40	0,30±0,04	7,34±0,30	86,7±2,6	60,7±2,2	26,0±2,2
	14	0,24	2,38±0,14	10,15±0,20	0,47±0,18	9,41±0,17	80,1±7,4	54,9±4,8	25,3±4,8

Obs: Os dados da DQO efluente incluem a fração devida ao sulfeto.

A inibição acentuada das AM nas últimas três fases resultou em maior disponibilidade de matéria orgânica para sulfetogênese. Os dados apresentados conduzem à suposição de que a inibição da metanogênese pode ter sido causada pela presença de cátions de sódio e pela ação inibitória do sulfeto. Vallero *et al.* (2003) operaram um reator UASB que degradava metanol em condições termofílicas (55°C) na presença de excesso de sulfato (DQO/sulfato=0,5) e elevada salinidade. Os autores verificaram que a adição de 25 gNaCl.L⁻¹ (10 gNa⁺.L⁻¹) inibiu a degradação do metanol e que, mesmo em baixas concentrações de sódio (3,0 gNa⁺.L⁻¹), houve alterações consideráveis na rota metabólica do metanol.

O início da inibição da metanogênese pela adição crescente de sódio e sulfato na forma de Na₂SO₄ ficou evidenciado nos valores da atividade metanogênica específica (AME). A AME, na Fase 1, foi de 0,630 gCH₄-DQO.gSSV⁻¹, declinando até atingir 0,168 gCH₄-DQO.gSSV⁻¹ (queda de 70%) na última fase com 10 gSO₄²⁻.L⁻¹ (razão DQO/sulfato de 0,24) e concentração de Na⁺ de 5,41±0,10 g.L⁻¹.

Paralelamente, tanto a vazão do biogás quanto o percentual de metano diminuíram. Os dados da Tabela 6 mostram que o percentual de metano caiu de 70,50±1,77 para 60,00±2,18%, com diminuição de 40% na vazão de metano, enquanto o percentual de sulfeto de hidrogênio no gás atingiu 4,00±0,21%, mesmo em pH acima de 7.

Verificou-se que o HS⁻ predominou e que a concentração de sulfeto não ionizado (H₂S), calculada até a 11ª fase, manteve-se abaixo de 100,0 mg.L⁻¹ (59,0 ± 29,0 mg.L⁻¹), aumentando para um valor médio de 150,0±11,2 mg.L⁻¹ nas 3 últimas fases, valores abaixo do considerado tóxico para lodo granular (250 mg.L⁻¹ em pH de 6,4 a 7,2 (VISSER; HULSHOFF POL; LETTINGA, 1996). Até a 6ª fase, o lodo era constituído

por grânulos arredondados e de coloração escura, com 3,0 a 3,5 mm de diâmetro, bem formados e resistentes. Após essa fase, os grânulos passaram a apresentar coloração cinza-escura, diâmetro de 3,5 a 4,0 mm, e alguns pareciam envoltos por uma película branca, que desaparecia quando eram lavados com água. A partir da 11ª fase, predominavam grânulos maiores de 4,0 a 4,5 mm, parcialmente desagregados, que flostavam com mais facilidade, causando decréscimo da manta de lodo.

Em revisão sobre o tema com biomassa em suspensão, Speece (1996) citou trabalhos em que a concentração de sulfeto molecular para 50% de inibição da metanogênese variou de 20 a 300 mg.L.

As três faixas de remoção de DQO observadas têm correspondência com as faixas de concentração de Na⁺. Em presença de sódio inferior a 1,0 g.Na⁺.L⁻¹, a eficiência de média de remoção de DQO esteve no patamar de 95% e a sulfetogênese foi estimulada, saindo de 6,7±1,6% na fase 1 para 24,3±7,7% na fase 5. Para concentrações maiores que 1,0 g.Na⁺.L⁻¹ e menores que 2,0 g.Na⁺.L⁻¹, a eficiência caiu para 92%. Para valores a partir de 2,0 g.Na⁺.L⁻¹, a eficiência de remoção de DQO decresceu progressivamente com o aumento da concentração de sódio no reator, atingindo 80,1±7,4%, na presença de 5,41±0,20 g.Na⁺.L⁻¹. Ocorreu o declínio da via metanogênica de 69,9±5,4% para 54,9±4,8%, enquanto a contribuição na remoção de DQO pela via sulfetogênica passou de 19,6±5,4% para 25,3±4,8% (Tabela 5), com o acúmulo de acetato no efluente.

O declínio na eficiência de remoção de DQO também foi verificado por Vallero *et al.* (2003) na degradação anaeróbia termofílica de metanol em ambiente salino. Esses autores citam que o aumento da concentração de NaCl provocou uma diminuição constante na produção de sulfeto, acompanhada por uma queda na eficiência de remoção de

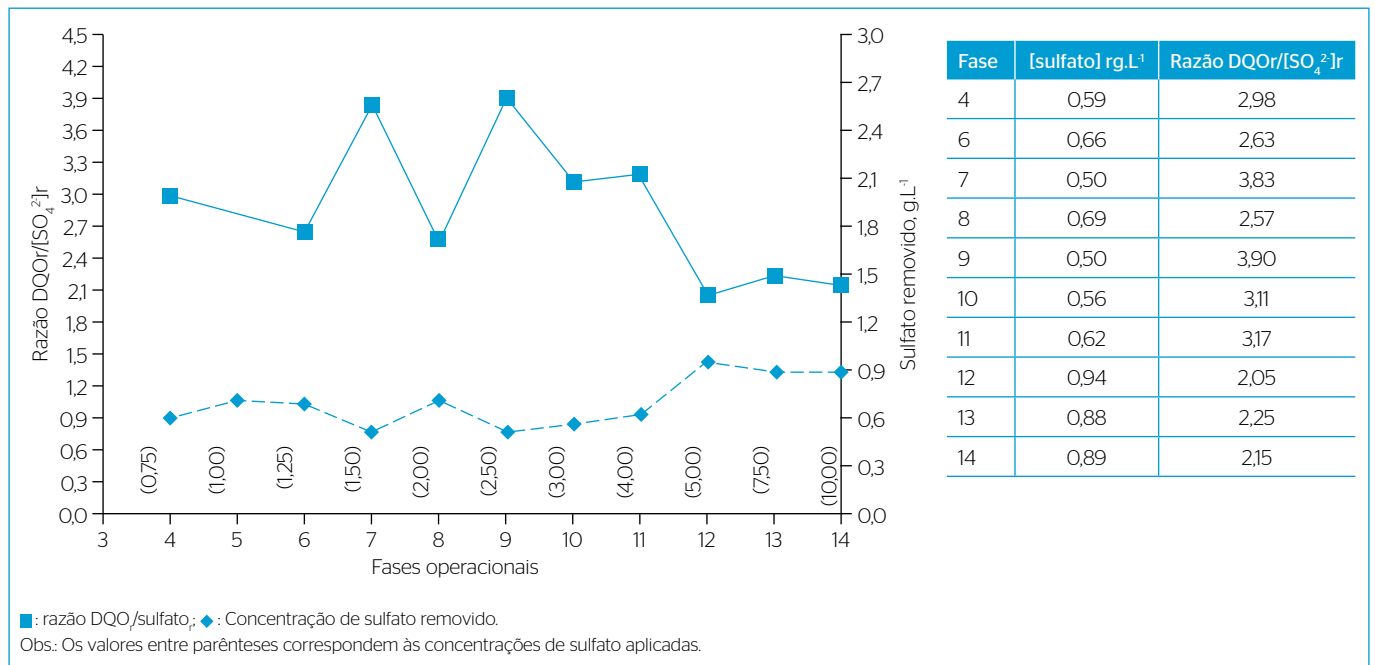


Figura 3 - Concentrações médias de sulfato removido e razão sulfato/DQO.

metanol de 80 para cerca de 65% para 7,5 g.NaCl.L⁻¹, atingindo apenas 14% para adição de 12,5 g.NaCl.L⁻¹. Como apresentado anteriormente, apenas a metanogênese foi afetada no presente trabalho.

De acordo com a literatura, a presença desses compostos, individualmente (sódio e sulfeto), não causaria severa inibição da metanogênese, mas a desagregação do lodo pela elevada concentração do cátion Na⁺ pode ter contribuído para o aumento da sensibilidade das AM ao sulfeto total gerado pela redução do sulfato.

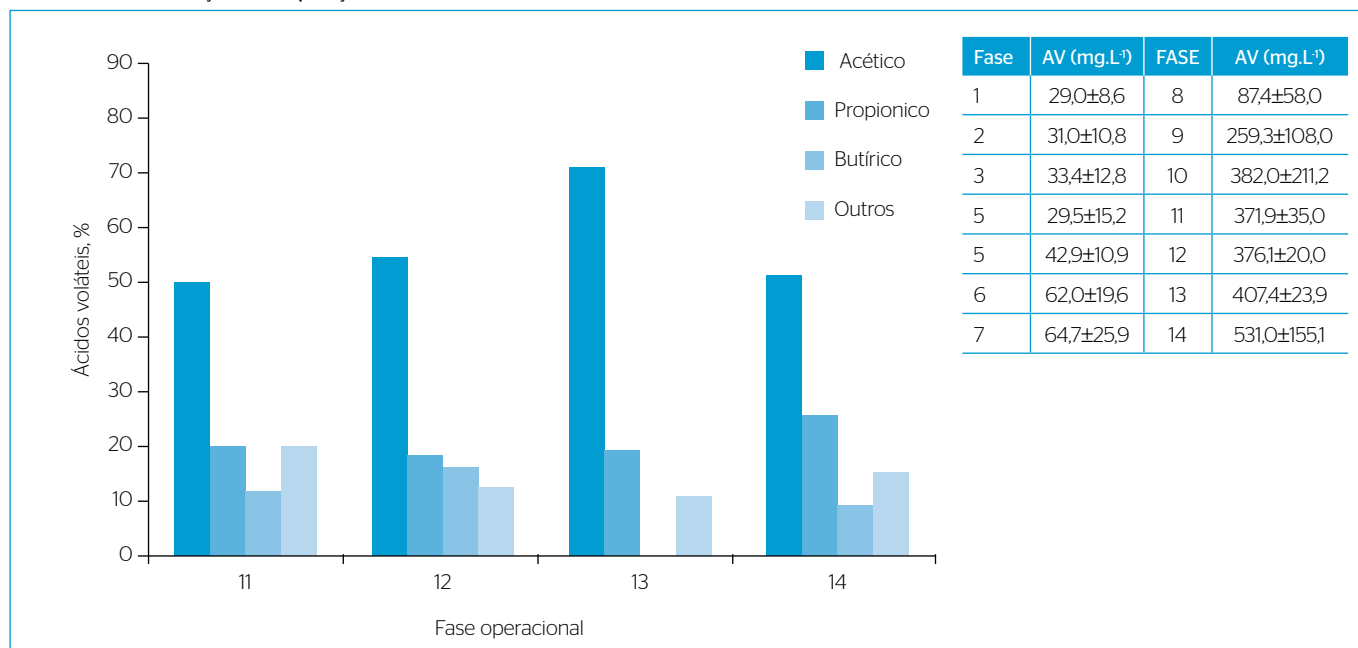
Conforme pode ser observado (Tabela 7), os ácidos voláteis eram prontamente consumidos até a 8ª fase. A partir da 9ª fase (2,5 gSO₄²⁻.L⁻¹ e razão DQO/[SO₄²⁻] de 0,85), houve acúmulo desses ácidos, com predomínio dos ácidos acético, propiônico e butírico, sugerindo que não houve competição entre as BRS e as AM pelo acetato, corroborando a hipótese de inibição de arqueias metanogênicas acetoclásticas, devido à presença do cátion Na⁺. Foram observados resultados similares de acúmulo de acetato tanto em estudo sobre a influência da salinidade

Tabela 6 - Concentrações de sulfeto e sódio, produção e composição do biogás.

Faixa	Fase	[Na ⁺] g.L ⁻¹	T °C	pH	Sulfeto dissolvido			Biogás		
					STDteo. (mg.L ⁻¹)	H ₂ S (mg.L ⁻¹)	HS ⁻ (mg.L ⁻¹)	Q _{CNTP} (L.dia ⁻¹)	H ₂ S (%)	CH ₄ (%)
1º: E _{DQO} =95%	1	0,69	25,1±1,7	7,22±0,22	67,8±33,4	22,1±0,9	45,7±33,9	11,7±0,4	0,7±0,45	70,5±1,77
	2	0,74	24,9±1,5	7,23±0,20	109,0±30,7	36,5±4,3	72,6±32,1	11,4±1,7	1,1±0,17	69,4±2,62
	3	0,79	25,7±1,7	7,14±0,12	158,8±24,0	61,9±2,6	96,8±25,1	11,8±1,1	1,9±0,21	69,2±1,20
	4	0,92±0,02	24,5±1,7	7,01±0,08	199,6±34	93,5±4,8	106,1±30,4	12,7±1,0	2,7±0,34	68,0±0,72
2º: E _{DQO} =92%	5	1,03	25,0±1,4	7,19±0,18	231,5±73,0	81,8±2,5	149,3±33,0	12,8±1,9	2,4±0,28	68,9±3,92
	6	1,17±0,02	24,5±2,0	7,21±0,18	229,5±69,3	78,8±4,3	150,7±71,2	11,1±1,3	2,4±0,16	67,7±4,25
	7	1,34±0,07	24,3±1,4	7,19±0,09	166,9±26,2	62,3±6,6	104,6±23,1	10,9±1,3	1,8±0,17	68,4±0,07
	8	1,56±0,15	23,1±2,0	7,28±0,13	233,9±46,8	76,1±7,7	157,8±49,5	8,7±1,1	2,1±0,13	67,2±3,23
3º: E _{DQO} =86%	9	1,74±0,08	23,7±1,5	7,18±0,14	167,9±47,5	65,4±17,1	102,4±34,9	9,0±1,0	1,9±0,51	65,8±4,67
	10	2,06±0,09	23,0±2,2	7,12±0,19	189,8±52,4	76,7±10,2	113,1±54,8	8,8±0,1	2,2±0,25	65,3±2,85
	11	2,46±0,15	21,6±0,9	7,09±0,20	215,7±87,1	89,5±9,9	126,2±82,4	Nm	2,4±0,28	64,4±0,86
	12	2,99±0,07	21,3±0,9	7,01±0,10	305,2±26,3	151,6±13,7	153,3±27,9	Nm	4,1±0,33	65,3±4,65
	13	4,48±0,19	21,9±0,7	7,05±0,07	294,7±24,8	137,8±6,2	156,9±24,2	Nm	3,7±0,16	60,9±2,25
	14	5,41±0,10	19,8±2,1	6,94±0,17	299,8±57,2	160,0±8,2	139,8±57,2	8,1±0,1	4,0±0,21	60,0±2,18

Nm: não medidos; STDteo: sulfeto total dissolvido teórico.

Tabela 7 - Concentração e composição dos ácidos voláteis no efluente do reator.



(VALLERO *et al.*, 2003) quanto em estudo sobre a razão DQO/SO₄²⁻ (LU *et al.*, 2016) na digestão anaeróbia.

A principal fonte de carbono do substrato sintético foi a glicose. A fermentação da glicose pode gerar lactato, que pode ser usado pelas BRS incompletas, gerando acetato, que é o substrato preferencial das AM.

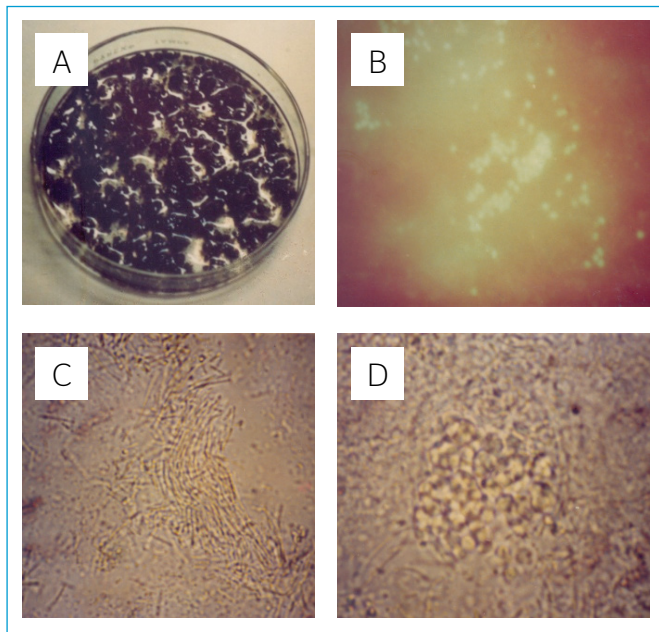


Figura 4 - A: Grânulos do lodo; B: Arquéias metanogênicas do gênero *Methanosarcina* sp em microscopia de fluorescência; C: Arquéias metanogênicas do gênero *Methanosaeta* sp; D: *Methanosarcina* sp em microscopia óptica.

Observações ao microscópio permitiram identificar que as morfologias de AM (Figura 4) e BRS predominantes eram semelhantes à *Methanosaeta* sp e *Mathanosarcina* sp — que utilizam preferencialmente acetato e metanol — e *Desulfotomaculum* sp, *Desulfovibrio* sp e *Desulfococcus* sp — utilizadoras de lactato e sulfato.

CONCLUSÕES

A inibição da metanogênese observada não foi consequência da presença de elevadas concentrações de sulfato e dos baixos valores da relação DQO/sulfato.

A utilização de substratos específicos (acetato e metanol) como doadores de elétrons disponíveis para a metanogênese e a sulfetogênese não promoveu a competição entre AM e BRS. Não houve predominância das BRS sobre a AM, mesmo para as baixas relações DQO/sulfato.

O declínio da AME não foi associado à competição por acetato, que esteve presente no efluente.

A alta eficiência do reator na remoção de DQO (maior que 80%) pode ser associada à participação crescente da via sulfetogênica na remoção de matéria orgânica, compensando parcialmente a diminuição da conversão de matéria orgânica pela via metanogênica.

O efeito sinérgico entre o sulfeto biogenicamente produzido e o cátion sódio pode ser apontado como o principal inibidor da rota metanogênica. O aumento crescente das concentrações de sódio e sulfato, mantendo-se a concentração de matéria orgânica constante, permitiu constatar a inibição da metanogênese por sódio e sulfeto, mesmo em concentrações abaixo das consideradas inibidoras individualmente.

REFERÊNCIAS

- APHA/AWWA/WEF - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION/AMERICAN WATERWORKS ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 14th ed. Washington (DC), APHA.
- CHERNICHARO, C.A.L. (1997) *Reatores anaeróbios*. 2^a ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais.
- COSTABILE, A.L.O.; CANTO, C.S.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2011) Temperature and feed strategy effects on sulfate and organic matter removal in an AnSBB. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 7, p. 1714-1723.
- DAMIANOVIC, M.H.R.Z. & FORESTI, E. (2007) Anaerobic degradation of synthetic wastewaters at different levels of sulfate and COD/sulfate ratios in Horizontal-Flow Anaerobic Reactors (HAIB). *Environmental Engineering Science*, v. 24, n. 3, p. 383-393.
- DAMIANOVIC, M.H.R.Z. & FORESTI, E. (2009) Dynamics of sulfidogenesis associated to methanogenesis in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor. *Process Biochemistry*, v. 44, n. 9, p. 1050-1054.
- DILALLO, R. & ALBERTSON, O.E. (1961) Volatile acids by direct titration. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, v. 33, n. 4, p. 356-365.
- FEIJOO, G.; SOTO, M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. (1995) Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: antagonism and adaptation phenomena. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 17, n. 2, p. 180-188.
- GREBEN, H.A.; MAREE, J.P.; MNQANQENI, S. (2000) Comparison between sucrose, ethanol and methanol as carbon and energy sources for biological sulphate reduction. *Water Science Technology*, v. 41, n. 12, p. 247-253.

- GUERRERO, L.; OMIL, F.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. (1997) Treatment of saline wastewaters from fish meal factories in an anaerobic filter under extreme ammonia concentrations. *Bioresource Technology*, v. 61, n. 1, p. 69-78.
- HU, Y.; JING, Z.; SUDO, Y.; NIU, Q.; DU, J.; WU, J.; LI, Y.Y. (2015) Effect of influent COD/SO₄²⁻ Ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater. *Chemosphere*, v. 130, p. 24-33.
- LENS, P.N.L.; VISSER, A.; JANSSEN, A.J.H.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (1998) Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 28, n. 1, p. 41-88.
- LU, X., ZHEN, G.; NI, J.; HOJO, T.; KUBOTA, K.; LI, Y.Y. (2016) Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on biodegradation behaviors of starch wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Bioresource Technology*, v. 214, p. 175-183.
- MCCARTNEY, D.M. & OLESZKIEWICZ, J.A. (1993) Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD:sulfate ratio and acclimation. *Water Environment Research*, v. 65, n. 5, p. 655-664.
- MORAES, E.M.; FORESTI, E.; ZAIAT, M.; ADORNO, M.A.T. (2001) Determinação de ácidos voláteis por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos metodológicos*. Belo Horizonte: PROSAB. p. 35-42.
- MUYZER, G. & STAMS, A.J. (2008) The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews. Microbiology*, v. 6, n. 6, p. 441-454.
- PAULA JR., D.R. & FORESTI, E. (2009) Sulfide toxicity kinetics of a UASB reactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 26, n. 4, p. 669-675.
- PENNA, J.A.; VAZOLLER, R.; CAMPOS, J.R. (1995) Estudo da metodologia de atividade metanogênica específica. In: *18º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Anais. Salvador: ABES.
- RINZEMA, A.; LIER, J.V.; LETTINGA, G. (1988) Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 10, n. 1, p. 24-32.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986) Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 58, n. 5, p. 406-411.
- SILVA, A.J.; VARESCHE, M.B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2002) Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. *Process Biochemistry*, v. 37, n. 9, p. 927-935.
- SLEATOR, R.D. & HILL, C. (2002) Bacterial osmoadaptation: the role of osmolytes in bacterial stress and virulence. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 26, n. 1, p. 49-71.
- SPEECE, R.E. (1996) *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Nashville (TN): Archae Press. 393 p.
- VALLERO, M.V.G.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G.; LENS, P.N.L. (2003) Effect of NaCl on thermophilic (55°C) methanol degradation in sulfate reducing granular sludge reactors. *Water Research*, v. 37, n. 10, p. 2269-2280.
- VALLERO, M.V.G.; LETTINGA, G.; LENS, P.N.L. (2005) High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity. *Journal of Membrane Science*, v. 253, n. 1-2, p. 217-232.
- VISSER, A.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (1996) Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. *Water Science and Technology*, v. 33, n. 3, p. 99-110.