

II-594 – REMOÇÃO DE SULFETO ORIUNDOS DE TRATAMENTO ANAERÓBIO UTILIZANDO NITRATO COMO ACEPTOR DE ELÉTRONS

José Tavares de Sousa⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba. Doutor em Engenharia Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Avaliador do SINAES. Pesquisador nível 1C do CNPq.

Luciana Leôncio Bertino Cabral⁽²⁾

Graduada em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba. Doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Wilton Silva Lopes⁽³⁾

Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba. Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente e Doutor em Química, ambos pela Universidade Federal da Paraíba. Pós-doutor pela Universidade de São Paulo e pela Delft University of technology.

Valderi Duarte Leite⁽⁴⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre Engenharia Civil pela Universidade Federal da Paraíba. Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Vice líder do grupo de pesquisa em saneamento ambiental do Programa de pós-graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental da UEPB.

Catarina Simone Andrade do Canto⁽⁵⁾

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba. Mestrado e doutorado em Engenharia Química pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP).

Endereço⁽¹⁾: Av.: Cônsul Joseph Noujain Habib, S/N, Catolé – Campina Grande - PB- CEP: 58.410-262 - Brasil - Tel: (83) 3310-9705 - e-mail: tavaresuepb@gmail.com

RESUMO

A maioria das estações de tratamento encontra-se trabalhando acima de sua capacidade e requerendo um aumento de vazão em função da demanda que aumenta dia após dia. Uma grande parte dessas estações utiliza tradicionalmente o sulfato de alumínio como coagulante primário e poucas vezes usam algum tipo de polímero como auxiliar de flocação. Na escolha desses produtos nem sempre a qualidade da água a ser tratada é levada em consideração. Procurando atender aos padrões de qualidade exigidos e a sobrecarga que muitas vezes é inevitável, observa-se que em cada caso haverá um coagulante e/ou um auxiliar de flocação mais adequado a essas situações. De posse de tal constatação, faz-se necessário que se investigue em laboratório por meio novas metodologias, os vários produtos que aplicados à água bruta possibilitem obter água tratada com qualidade, em quantidade satisfatória, visando sempre o menor custo.

Sendo assim, o presente trabalho vem relatar um estudo realizado em uma estação de tratamento de água projetada para a vazão nominal de 120 L/s, porém, funcionando com 158 L/s, apresentando por esse motivo, água decantada com altos valores de turbidez e cor, o que sobrecarrega os filtros.

Os estudos realizados nessa estação resultaram não só a melhoria da qualidade da água decantada e filtrada como também possibilitou o aumento de sua capacidade com razoável economia dos produtos químicos que atuam na coagulação. A estação trata atualmente a vazão de até 280 L/s, mantendo a qualidade da água conforme os padrões exigidos pela portaria 36/GM, de 1990.

PALAVRAS-CHAVE: Oxidação de sulfeto, remoção de odores, desnitrificação, esgoto sanitário, tratamento biológico.

INTRODUÇÃO

A otimização de sistemas biológicos de tratamento de esgoto que englobe melhorias na eficiência de remoção de material carbonáceo e de nutrientes, com características de fácil manuseio e baixo custo, é motivo de pesquisas na Engenharia Sanitária e Ambiental.

Os sistemas de tratamentos anaeróbios desempenham um excelente papel nesses aspectos, entretanto, para alcançar as exigências dos limites de concentrações de lançamento, faz-se necessária a utilização das tecnologias de pós-tratamento.

Outra desvantagem associada ao tratamento anaeróbio é a geração de maus odores, provocado pela produção de sulfeto. Esse composto pode ser constatado em baixas concentrações, além de apresentar um alto poder de corrosividade nas tubulações de concreto, ser tóxico aos humanos, reduzir a quantidade de oxigênio dissolvido na massa líquida, como também, diminuir a qualidade do biogás gerado no tratamento anaeróbio, diminuindo a expansão dos sistemas de tratamento descentralizados no mundo.

Já os sistemas aeróbio de filtros de areia de fluxo intermitente atuam na formação de biofilmes, favorecendo o desenvolvimento de microrganismo que sobrevivem em condições aeróbias, anóxicas e anaeróbias, ampliando, assim, a capacidade de tratamento. Tais sistemas também auxiliam na remoção da matéria orgânica, assim como, no processo de oxidação do nitrogênio amoniacial, produzindo íons nitrato.

A estratégia utilizada nesse pesquisa promoveu condições para o processo de desnitrificação e oxidação de sulfetos, simultaneamente, apresentando uma excelente alternativa de polimento do efluente oriundos dos tratamentos anaeróbios.

Esta pesquisa, objetivou avaliar a remoção de sulfeto oriundo de tratamento anaeróbio de esgotos sanitários, utilizando efluente nitrificado do filtro de areia de fluxo intermitente, além de verificar a relação molar N/S (nitrogênio / enxofre) que propicie as melhores condições de remoção de odores.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no labotório da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários – EXTRABES, da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, localizado na cidade de Campina Grande, PB, Brasil, com coordenadas 7°, 14', 23,26"S, 35°, 53', 03,23"O e elevação de 502m.

O esgoto sanitário utilizado para alimentar o sistema de tratamento foi proveniente da rede coletora de esgoto, da cidade de Campina Grande, gerenciado pela Companhia de Água e Esgoto da Paraíba – CAGEPA.

O sistema compacto foi constituído por um Reator Anaeróbio Híbrido (RAH) seguido de um Filtro de Areia de Fluxo Intermítente (FaFint). O RAH, por sua vez, foi formado por um Reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) na parte inferior, acoplado a um filtro anaeróbio e a um tanque de equilíbrio. A configuração do sistema é mostrada na Tabela 1.

O esgoto sanitário (EB) foi armazenado em um tanque de equalização, equipado por um agitador mecânico de baixa rotação, o qual promovia a homogeneização da massa líquida, mantendo o material particulado em suspensão.

O Filtro Anaeróbio foi preenchido com espumas de poliuretano, utilizadas como meio suporte para agregar o biofilme. Este material foi cortado em cubos com arestas de 2cm e apresenta volume de vazios de aproximadamente 97%.

O tanque de equilíbrio, localizado na parte superior do RAH, teve a finalidade de promover a intermitência no filtro de areia. Nele era acumulado oito litros de efluente e a descarga desse efluente no FaFint foi desempenhada por sifonamento.

O FaFint apresentava uma configuração geométrica cilíndrica, composta por quatro camadas a partir da base do reator, as quais foram distribuídas da seguinte maneira: a camada inferior continha 10 cm de brita 4; nas camadas intermediárias, 5 cm de brita 2 – esse material teve o propósito de impedir que partículas fossem arrastadas para fora do sistema – e 60 cm de areia grossa (de acordo com a NBR 6502, 1995), que apresentava o diâmetro de 0,48 mm, com índices de vazios em torno de 78% e coeficiente de uniformidade de 0,24. Na parte superior, uma camada de 5 cm de brita 4, que objetivou a uniformização da distribuição do afluente. Um

tubo de aeração manteve a captação do ar de forma natural, sem a necessidade de equipamento mecânico. O efluente final era canalizado através de uma tubulação de PVC conectado a uma torneira.

Tabela 1: Configuração do Reator Anaeróbio Híbrido e do Filtro de Areia de Fluxo Intermítente

Características	Reator Anaeróbio Híbrido - RAH	Filtro de Areia de Fluxo
Diâmetro	0,20m	0,30m
Material Construtivo	PVC	PVC
Altura	2,00m	1,00m
Altura útil	1,91m	0,80m
Volume do reator UASB	25L	
Volume do Filtro Anaeróbio	27L	
Volume do tanque de Equilíbrio	8L	
Volume do FaFint		43
Tempo de Detenção Hidráulica	24h	
Número de ciclos por dia	6	6
Taxa de Aplicação		850L/m ³ d
Vazão Afluente	60L/d	60L/d

O experimento foi conduzido em duas fases. Em cada fase, o efluente nitrificado foi produzido no FaFint e recirculado para o RAH. O Fafint foi projetado para oxidar os compostos reduzidos de enxofre do RAH, através da intermitência do fluxo que permitiu a oxigenação do meio. As vazões e os tempos de duração de cada fase foram:

FASE 1 – Nesse estágio, foi inserido 83,36% de esgoto sanitário e 16,7% de efluente nitrificado através da recirculação do líquido tratado no FaFint, com duração de 30 dias.

FASE 2 – Para a última fase, a proporção utilizada foi de 50% de esgoto sanitário e 50% de efluente nitrificado através da recirculação, por um intervalo de 80 dias.

A partida do sistema anaeróbio foi dada utilizando-se esgoto sanitário municipal como substrato. O efluente tratado era lançado no Filtro de areia de Fluxo Intermítente (FaFint) com o objetivo de promover a nitrificação do efluente do RAH. Após 20 dias, tempo suficiente para o crescimento da massa microbiana responsável pela nitrificação desse efluente, realizou-se a recirculação do efluente do FaFint para o RAH, cada fase alimentada com proporções distintas de esgoto sanitário e recirculação do efluente nitrificado produzido no FaFint.

Os indicadores de monitoramento, que obdeceram aos métodos dispostos em APHA et al. (2012), foram: Demanda Química de Oxigênio (DQO), sulfato, sulfeto, Nitrogênio Total Kjeldal (NTK), nitrogênio amoniacal e nitrito. A análise de enxofre elementar utilizou o método de Cloreto de Bário, desenvolvido por JORGENSEN et al. (1979). Já as concentrações do íon nitrato foram determinados por Cromatografia de Íons, em um equipamento Dionex – Thermo Scientific, modelo ICS – 1100, fazendo uso de uma coluna aniónica Dionex Ion Pac AS 23 e uma pré-coluna Dionex Ion Pac AG 23, com supressora ASRS300 de 2mm. O eluente foi uma solução 4,5mM Na₂CO₃/0,8mM NaHCO₃.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Na Tabela 2 estão os resultados das concentrações das frações de enxofre expressas em carga (mg /L dia), referentes ao afluente que alimentou o RAH, assim como, ao efluente do RAH, que alimentou o FaFint (identificado por RAH) e ao efluente final (FaFint), durante as duas fases de operação do sistema.

Observou-se que o efluente do FaFint apontou uma oxidação dos compostos de enxofre bastante efetiva (5,40 mg/L), mostrando a eficácia que o sistema representou na remoção de sulfetos.

Tabela 2: Resultados das frações de enxofre durante as fases do experimento, expressas em carga (mg /L dia)

		S-S ²⁻	S-SO ₄ ²⁻	S-S ⁰	TOTAL
FASE 1	Alimentacão	244.50	1092.10	171.00	1507.60
	RAH	608,40	323,40	99,00	1030,80
	FaFint	5,40	1098,60	87,00	1191,00
FASE 2	Alimentacão	263.70	1378.50	146.70	1788.90
	RAH	520.80	562.20	178.20	1261.20
	FaFint	5.40	1418.40	49.20	1473.00

A pesquisa mostrou uma recuperação das frações de enxofre de 78,95% durante a fase 1, enquanto que na fase 2 essa recuperação chegou a 82,34%. Percebeu-se, também, que não foi possível recuperar 100% desses compostos, conjecturando-se algumas situações, como: compostos de enxofre retidos no biofilme do material suporte do Filtro anaeróbio do RAH e nos grãos de areia do FaFint, assim como, agregados nas partículas da biomassa ativa do UASB. Outra hipótese se deve a perda do gás sulfídrico formado no RAH, a fim de manter o equilíbrio entre a fração solúvel e a gasosa do meio.

Também foi notado que uma fração de enxofre não foi detectada no efluente do RAH, em todas as fases de operação, entretanto, reaparece no efluente do FaFint. Isso pode ser reflexo da impossibilidade de analisar a concentração do tiossulfato. Em outras pesquisas que utilizaram compostos oxidados de nitrogênio como receptores de elétrons, foi constatada a presença dessa forma de enxofre (REYES-AVILA et al., 2004, MORAES et al., 2012 e CHEN et al., 2014). Partindo-se desse fato, ficou inviável a realização do balanço material das frações de enxofre para o sistema estudado.

Durante a fase 2, aquela em que houve uma maior contribuição do efluente nitrificado, observou-se uma menor produção de sulfeto no reator anaeróbio, quando comparado com à fase 1. De acordo com Gusseme et al. (2008), as presenças de S, N e carbono orgânico no mesmo meio favorecem a competição entre os organismos autotróficos e heterotróficos, promovendo o decaimento na remoção de sulfato.

A Tabela 3 expõe os resultados da concentração das frações de nitrogênio em mg/L.dia, da duas etapas de investigação desse estudo. Quanto ao processo de amonificação, bastante comum em tratamento anaeróbio, só ficou visível durante as fases um leve aumento do nitrogênio amoniacal. Entretanto, a contribuição do efluente nitrificado tornou esse processo inexpressivo, quando comparado aos processos anaeróbios.

Em se tratando dos resultados de enxofre elementar, a fase 1 do RAH indicou a produção desse elemento. Enquanto que, com o aumento do efluente nitrificado, esse composto teve sua concentração diminuída. Já no FaFint, o S⁰ foi oxidado a SO₄²⁻.

A Tabela 3 expõe os resultados da concentração das frações de nitrogênio em mg/L.dia, da duas etapas de investigação desse estudo. Quanto ao processo de amonificação, bastante comum em tratamento anaeróbio, só ficou visível durante as fases um leve aumento do nitrogênio amoniacal. Entretanto, a contribuição do efluente nitrificado tornou esse processo inexpressivo, quando comparado aos processos anaeróbios.

Tabela 3: Resultados das frações de nitrogênio durante as fases do experimento, expressas em carga (mg/L.dia).

		N-org	N-NH₄⁺	N-NO₂⁻	N-NO₃⁻	TOTAL
FASE 1	Alimentacão	1168.50	3810.90	309.50	63.10	5352.00
	RAH	318,00	3883,80	19,80	0,60	4222,20
	FaFint	*N/Q	752,40	1794,00	375,60	2922,00
FASE 2	Alimentacão	1120,80	2196,30	1007,40	81,90	4406,40
	RAH	715,20	2236,20	22,20	0,00	2973,60
	FaFint	*N/Q	265,80	2002,20	163,20	2431,20

*N/Q – não quantificado

Em se tratando da oxidação dos compostos reduzidos de nitrogênio no filtro de fluxo intermitente, a nitrificação foi bem sucedida em todas as fases, demonstrando um desempenho favorável no FaFint.

Foi observado o processo de desnitrificação nas duas etapas. Algumas pesquisas relataram que a presença de sulfetos, nitrato e carbono orgânico no mesmo afluente promovem o crescimento de organismos capazes de realizar a desnitrificação autotrófica e heterotrófica simultaneamente (GUSSEME et al., 2008; SOUZA et al., 2013).

Vale ressaltar que durante a fase 1, a remoção total de nitrogênio teve uma representação de 45,4%, enquanto que nas fase 2, foi de 44,8%. Apesar da diferença de vazão do efluente recirculado em 10L/dia entre a fase 2 e 30L/dia na fase 1, para a remoção de nitrogênio total, não houve diferenças significativas entre as fases.

Para calcular a relação N/S, utilizou-se a concentração de nitrato inserida no RAH dividida pela fração de enxofre total na entrada do sistema. Assim, avaliou-se a oxidação do sulfeto e desnitrificação no sistema anaeróbio. Os resultados obtidos foram de: 0,55 na fase 1 e 0,73 na fase 2.

A redução de sulfato requer mais energia ($\Delta G^\circ = -47\text{KJ/mol SO}_4^{2-}$) do que para a reação de redução de nitrato produzindo nitrogênio molecular na presença de matéria orgânica ($\Delta G^\circ = -495\text{KJ/mol NO}_3^-$). Apesar da concentração de nitrato inserida no sistema ter sido insuficiente para promover a oxidação total dos sulfeto gerado no RAH, é possível observar, através do acúmulo de sulfato no RAH na fase 2, que o processo é favorável às Bactéria Redutoras de Nitrato (BRNs).

Durante o experimento, a recuperação total das frações de enxofre foi satisfatória. Quanto à remoção de nitrogênio total, os resultados foram relativamente equivalentes. Em se tratando de remoção de material carbonáceo também não houve diferença considerável.

Para garantir o bom funcionamento do sistema, foi monitorado o comportamento das medidas de DQO, pH e alcalidade total do sistema experimental.

A Tabela 4 traz os resultados da DQO, durante as fases 1 e 2. Em termos da eficiência de remoção de material carbonáceo, pôde-se afirmar que o sistema compacto estudado apresentou um desempenho de grande relevância, alcançando 91,33% durante a fase 1, e exprimindo uma menor remoção de DQO durante a fase 2 (89,79%). Entretanto, para este parâmetro não houve diferenças significativas ao aplicar a recirculação do efluente nitrificado.

Tabela 4: Resultados de DQO durante as fases do experimento

	Alimentacão	RAH	FaFint
FASE 1	807 ± 94	126 ± 17	70 ± 17
FASE 2	656 ± 263	128 ± 49	67 ± 27

Com relação ao pH, apresentado na Tabela 5, o sistema investigado denotou reações similares, uma vez que os valores de pH da alimentação do RAH e o do sistema anaeróbio permaneceram praticamente estáveis, apresentando um leve aumento durante a fase 2. Essa atividade é considerada comum para as condições induzidas a este sistema experimental, tendo em vista, que a conversão do material orgânico para metano, o processo de sulfetogênese e a desnitrificação heterotrófica favorecem as reações de consumo de íons hidrogênio.

Tabela 5: Resultados de pH durante as fases do experimento

Alimentação	RAH	FaFint
FASE 1	7.76 ± 0.15	7.72 ± 0.22
FASE 2	7.39 ± 0.25	7.42 ± 0.25
		6.66 ± 0.46

De acordo com Leitão et al. (2006), a faixa de pH considerada ótima para a digestão anaeróbia é entre 6,5 e 7,5. Apesar disso, a leve inclinação do valores de pH nas fases 1 não retratou influência significativas no desempenho do funcionamento do sistema.

O decaimento do pH no FaFint, em todas as fases pode ser justificado pela produção de prótons de hidrogênio durante todo o processo de nitrificação, promovido pela oxidação de nitrogênio na forma reduzida, utilizando filtro de fluxo intermitente.

Com relação à alcalinidade total, exibida na Tabela 6, notou-se que sua geração, no RAH, foi comum em todas as fases. Esse evento é normal para essa etapa do tratamento, devido à liberação de CO₂ e íons carregados positivamente durante o consumo de matéria orgânica, assim como, o processo de desnitrificação heterotrófica e da combinação do íon amônio promovendo a formação de bicarbonato de amônio no decorrer da digestão anaeróbia.

Tabela 6: Resultados de alcalinidade total durante as fases do experimento

Alimentação	RAH	FaFint
FASE 1	410 ± 30	476 ± 24
FASE 2	365 ± 114	447 ± 101
		151 ± 77

Em se tratando do consumo de alcalinidade verificado no filtro de areia de fluxo intermitente, em todas as fases, pode ser devido ao processo de nitrificação do nitrogênio amoniacal e da desnitrificação autotrófica, como também, da contribuição na assimilação da microbiota do meio.

CONCLUSÕES

O sistema compacto produziu efluente com baixa concentração de sulfetos, a eficiência de remoção de sulfeto variando de 97,8 e 98%, nas fases 1 e 2, respectivamente. Observando-se o acúmulo de compostos oxidados de enxofre e a diminuição da formação de sulfeto, na fase anaeróbia, durante a fase 2, promovido pela maior contribuição do efluente nitrificado. Esse processo também apresentou êxito na remoção dos compostos de nitrogênio, ficando em torno de 45%, confirmando a viabilidade do uso de nitrato e nitrito como aceptores de elétrons.

Em termos de remoção de sulfetos, a estratégia utilizada na fase 2, com a relação N/S, apresentou uma maior desenvoltura na remoção de sulfetos, na recuperação das frações de enxofre, assim como, uma boa contribuição na remoção de nitrogênio total. A atual pesquisa obteve seu melhor desempenho, ao utilizar a relação molar de 1,39.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA (2012). Standard Methods for the examination of water and wastewater. Ed. American Public Health Association, Washington. ISBN: 9780875530130.
2. BERISTAIN- CARDOSO, R., TEIXEIRA, A., SIERRA-ALAVAREZ, R., FIELD, J. A., RAZO-FLORES, E., GÓMEZ, J. Simultaneous sulfide and acetate oxidation under denitrifying conditions using a inverse fluidized bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.83, p.1197-1203, 2008.
3. CHEN, C., LUI, L., LEE, D., GOU, W., WANG, A., XU, X., ZHOU, X., WU, D., REN, N. Integrated simultaneous desulfurization and denitrification (ISDD) process at various COD/sulfate ratios. *Bioresource Technology*, v. 155, p.161-169, 2014.
4. GUSSEME, B., SCHRYVER, P., COOMAN, M., VERBEKEN, K., BOECKX, P., VERSTRATE, W., BOON, N. Nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacteria as microbial oxidants for rapid biological removal. *FEMS Microbial Ecol*, v. 67, p.151-161, 2008.
5. JORGENSEN, B.B., KUENEN, J.G., COHEN, Y. Microbial transformations of sulfur compounds in a stratified lake. *Limnology and oceanography*, v. 24, p. 799-822, 1979.
6. LEITÃO, R. C., VAN HAANDEL, A. C., ZEEMAN, G., LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 270-285, 2006.
7. MORAES, B. S., SOUZA, T. S. O., FORESTI, E. (2012). Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. *Process Biochemistry*, v.47, p.1395-1401, 2012.
8. REYES-AVILA, J., RAZO-FLORES, E., GOMEZ, J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Research*, v. 38, p. 3313-3321, 2004.
9. SOUZA, T. S., FORESTI, E. Sulfide-oxidizing autotrophic denitrification: an evolution for nitrogen removal from anaerobically pre-treated domestic sewage. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 170, p.1094-1103, 2013.
10. YANG, W., ZHAO, O., LU, H., DING, Z., MENG, L., CHEN, G. Sulfide-driven autotrophic denitrification significantly reduces N₂O emissions. *Water Research*, v. 90, p.176-184, 2016.