

## **X-018 - ESTUDO DO EFEITO DA APLICAÇÃO DE NITRATO DE CÁLCIO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NA REDUÇÃO DE SULFETOS NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM REATORES UASB PILOTO**

**Fernanda Janaína Oliveira Gomes da Costa** <sup>(1)</sup>

Pesquisadora da Companhia de Saneamento do Paraná – Sanepar. Engenheira de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Doutora em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Paraná.

**Bárbara Zanicotti Leite Ross**

Pesquisadora da Companhia de Saneamento do Paraná – Sanepar. Engenheira de Alimentos pela PUC – PR, mestre em Tecnologia Química pela UFPR e doutoranda no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da UFPR (2010).

**Charles Carneiro**

Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento da Sanepar e Professor do Mestrado em Governança e Sustentabilidade do ISAE/FGV e de Pós-Graduação em Economia e Meio Ambiente na UFPR. Pós-doutor em Engenharia e Ciência da Água (UNESCO-IHE – Holanda).

**Karina Kriguel**

Técnica em Química Industrial pelo Centro Estadual de Educação Profissional de Curitiba. Tecnóloga em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestranda em Meio Ambiente Urbano e Industrial pela UFPR/SENAI/Universitat Stuttgart. Técnica Química da Assessoria de Pesquisa e Desenvolvimento da Companhia de Saneamento do Paraná.

**Alexandre Moreno Lisboa**

Técnico Mecânico da Assessoria de Pesquisa e Desenvolvimento da Companhia de Saneamento do Paraná. Técnico Mecânico pelo Colégio Técnico Industrial de Araucária.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Rua Engenheiro Antônio Batista Ribas, 151- Tarumã - Curitiba - PR - CEP: 82800-130 - Brasil - Tel: (41) 3330-7261 - e-mail: [janainaogc@sanepar.com.br](mailto:janainaogc@sanepar.com.br)

### **RESUMO**

Os sistemas anaeróbios possuem grande aplicação no Brasil, face as favoráveis condições ambientais. Contudo, como subproduto do processo obtém-se o lodo e biogás composto pelo gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) que é um dos principais compostos de maus odores presentes nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs). Além de possuir um cheiro desagradável o gás sulfídrico pode provocar danos à saúde humana.

Diversas estratégias vêm sendo empregadas para minimizar os problemas ocasionados pelo H<sub>2</sub>S, dentre elas a aplicação de nitrato de cálcio, que atua no favorecimento das bactérias redutoras de nitrato capazes de oxidar sulfetos e também de utilizar o nitrato como receptor final de elétrons, assim, reduzindo a emissão de H<sub>2</sub>S.

Por meio dos dados obtidos foi possível concluir que a dosagem de nitrato de cálcio não influenciou significativamente em termos operacionais os reatores piloto do tipo UASB, uma vez que os parâmetros de DQO, pH e sólidos sedimentáveis apresentaram médias semelhantes e sem diferença estatística significativa entre os tratamentos.

A redução de 53% e 70% para os tratamentos D1 e D2 que receberam dosagem de nitrato de cálcio evidenciaram que provavelmente o produto possui uma ação efetiva no controle de odores. Entretanto, não foi possível indicar a dosagem ideal e a existência de nitrato residual, portanto outros estudos devem ser realizados visando otimizar a dosagem de produto e identificar o consumo e o residual de nitrato.

**PALAVRAS-CHAVE:** Controle de Odor, Nitrato de Cálcio, Gás Sulfídrico, Esgoto, UASB.

### **INTRODUÇÃO**

Os sistemas anaeróbios, notadamente os reatores de manta de lodo (UASB), possuem grande aplicação no Brasil, face as favoráveis condições ambientais de temperatura. A tecnologia anaeróbia apresenta diversas características favoráveis como a baixa produção de sólidos, baixo consumo de energia, baixo custo de

plantação e operação, dentre outros fatores. Entretanto, apresenta também características desfavoráveis como a remoção insatisfatória de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e patógenos (CHERNICHARO, 2007).

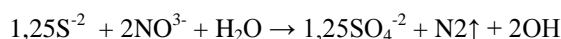
Como subproduto do tratamento anaeróbio obtém-se o lodo, que depois de tratado, é utilizado como adubo (MOLLOY et al., 2005) e o biogás que possui diversas possibilidades de utilização, tais como combustível e geração de energia (FRARE; GIMENES; PEREIRA, 2009). Contudo o biogás é composto pelo gás sulfídrico ( $H_2S$ ) que é um dos principais compostos de maus odores presentes nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) (FRARE; GIMENES; PEREIRA, 2009).

Sob condições anaeróbias, os microrganismos não tem o oxigênio dissolvido necessário para respiração, logo ocorre a etapa de sulfetogênese, processo no qual há a produção de sulfetos onde o sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como fonte de oxigênio para respiração e bactérias sulforeductoras. Entretanto, os sulfetos em meio líquido são facilmente liberados na forma de gás sulfídrico para a atmosfera, tal fato ocorre geralmente devido ao turbilhonamento e ocasiona maus odores (ZHANG et al., 2013; CHERNICHARO, 2007).

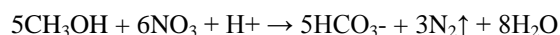
Em termos de saúde o gás sulfídrico começa a ser perceptível para população em concentrações acima de 0,0001 ppm. Além de possuir um cheiro desagradável o gás sulfídrico pode provocar danos à saúde humana. Quando suas concentrações são superiores 10 ppm pode causar irritações e náuseas, nas concentrações que ultrapassam 50 ppm podem ocorrer lesões oculares e respiratórias e é considerado uma ameaça a vida, já acima de 700 ppm pode ser fatal (PARK et al., 2014).

Diversas estratégias operacionais vêm sendo empregadas para minimizar os problemas de maus odores ocasionados pelo gás sulfídrico. Tal diversidade envolve desde simples estratégias como limpeza de equipamentos como adição de um ou ainda a combinação de produtos químicos, como nitrato, oxigênio, sais metálicos (ferro e zinco), álcalis cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio (Mohanakrishnan et al., 2009)

A presença de nitrato no esgoto favorece a atividade de bactérias redutoras de nitrato capazes de oxidar sulfetos e também de utilizar o nitrato como receptor final de elétrons (PARK et al., 2014). Ainda, as bactérias redutoras dos sulfatos preferem o nitrato quando presente ao sulfato como fonte de oxigênio, além disso, a adição de nitrato em esgoto sanitário oxida o sulfeto dissolvido via desnitrificação autotrófica (MATHIOUDAKIS et al, 2006):



E, após a oxidação do sulfeto, o nitrato é reduzido via desnitrificação heterotrófica não deixando quantidades excessivas de nitrato no efluente (MATHIOUDAKIS et al, 2006):



A aplicação de nitrato de cálcio é um método de controle de maus odores utilizado principalmente em redes de esgotamento sanitário que vem apresentando resultados satisfatórios. Sena (2015), em seus estudos, avaliou a aplicação do nitrato de cálcio em escala real, aplicando o produto diretamente na elevatória final da ETE Barigui, localizada no município de Mongaguá, estado de São Paulo. O período de testes totalizou 144 dias, com uma vazão média de afluente de 141 L/s e um tempo de detenção médio de 2 horas e 12 minutos. No período de testes as dosagens de nitrato de cálcio foram de 10, 14,9 e 20 litros por hora. Com isto, os resultados demonstraram que 72% do total de dados apresentaram concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido abaixo de 0,5 mg/L. Considerando a concentração média de sulfeto de hidrogênio em 1,249 mg/L no esgoto afluente, teve-se uma carga de remoção de 15,2 quilos por dia. Portanto a dosagem indicada como adequada de nitrato de cálcio para controlar a concentração de sulfetos de hidrogênio mantendo abaixo de 0,5 mg/L foi de 0,74 mg de nitrato de cálcio por mg de sulfeto de hidrogênio.

Outro estudo avaliou a aplicação de nitrato de cálcio em rede coletora de esgotos que abastece a ETE Middlesex Turnpike localizada na cidade de Bedford, Massachussetts/EUA. Foram realizadas dosagens de nitrato de cálcio na rede e medições do  $H_2S$  em três PVs ao longo da rede que apresentaram ao início do experimento concentrações de 81, 36, e 80 ppm de  $H_2S$ . Após as dosagens a concentração de  $H_2S$  reduziu-se a

praticamente zero ppm. O experimento apontou dosagens ideais do nitrato de cálcio entre 7,1 à 35,8 L/h (CHURCHILL; ELMER, 1999).

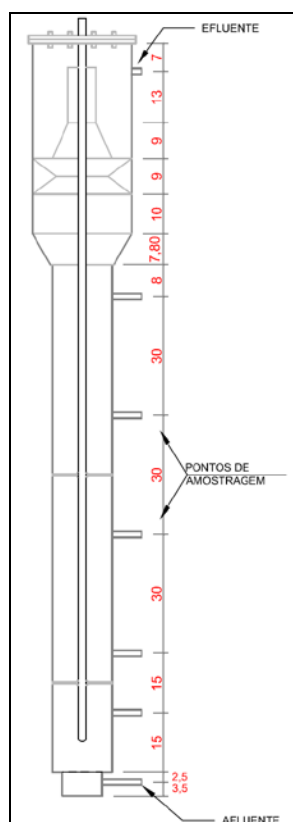
Jiang et al. (2009) em seus estudos avaliou a transformação de enxofre sob rotas anóxica e anaeróbia. O estudo foi realizado em escala laboratorial mediante a aplicação de nitrato em quatro reatores em série e foi constatado que a dosagem de nitrato foi uma estratégia efetiva no controle de sulfetos.

O presente trabalho teve como por objetivo verificar a estabilidade operacional dos reatores frente à aplicação de nitrato de cálcio e a eficiência do nitrato de cálcio na redução da formação de sulfetos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado no período de maio a outubro de 2014 em uma Estação de Tratamento de Esgoto doméstico de grande porte da cidade de Curitiba – PR, que beneficia cerca de 580 mil habitantes de 14 bairros de Curitiba e parte dos municípios de Pinhais e São José dos Pinhais. O sistema de tratamento da ETE é composto por gradeamento mecanizado, tanque de desarenação, reatores anaeróbios de fluxo ascendente e de manta de lodo (reatores UASB) e flotações por ar dissolvido.

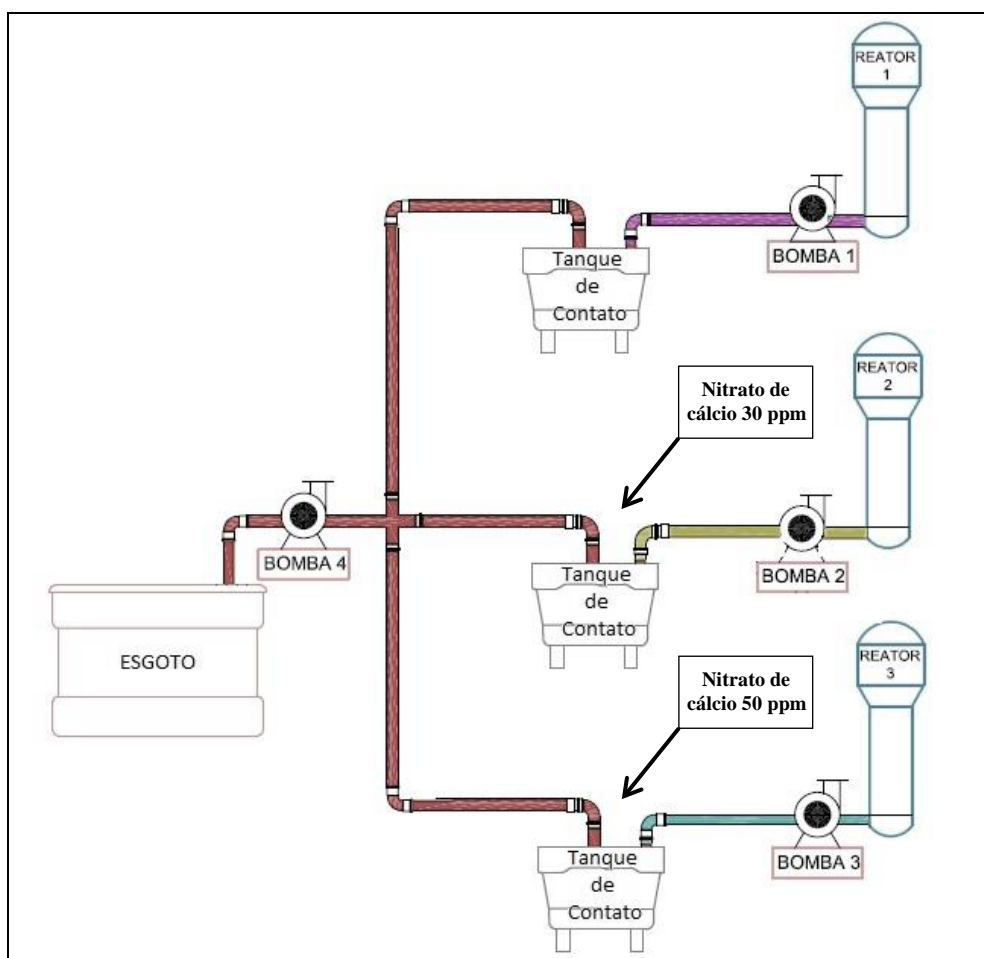
Para o desenvolvimento do estudo foram utilizados três reatores piloto do tipo UASB com capacidade para tratar individualmente 50 L de esgoto. Dois dos reatores foram constituídos em uma coluna cilíndrica em PVC e um em acrílico, todos com diâmetro de 0,30 m e altura de 1,91 m, e separador trifásico (gás-sólido-líquido). Os separadores trifásicos encontram-se anexo às colunas cilíndricas à distância de 1,52 m da base dos reatores. Em cada reator existem os pontos de amostragem conforme ilustra a Figura 1.



**Figura 1: Representação esquemática dos reatores piloto do tipo UASB.**

Os reatores foram alimentados com esgoto doméstico gradeado e desarenado proveniente da caixa distribuidora de fluxo para os reatores anaeróbios da ETE. O esgoto coletado foi armazenado em três tanques

de equalização, com capacidades de 20 L cada. Esses tanques possibilitaram a dosagem de nitrato de cálcio, nas concentrações de 30 ppm (D1) e 50 ppm (D2) e com tempo de contato de 20 minutos. Um dos tanques foi mantido como controle, ou seja, sem dosagem do produto (SD). A operação dos reatores foi em regime de fluxo ascendente contínuo, mantido por meio da introdução de esgoto na parte inferior dos reatores, a qual foi realizada com conjuntos motobombas (modelo:NM008BY03512B; marca: Netzsch), controlados por um inversor de frequência. Dessa maneira, os reatores foram alimentados, com uma vazão média de esgoto de aproximadamente 6,5 L/h, respeitando-se o tempo de detenção hidráulica de 8 horas. A Figura 2 apresenta uma representação esquemática do experimento desenvolvido.



**Figura 2: Representação esquemática do experimento montado para avaliar a eficiência da redução de íons sulfeto a partir da adição de nitrato de cálcio no esgoto.**

As análises físico-químicas realizadas no afluente e efluente dos reatores piloto foram DQO, pH e sólidos sedimentáveis visando a verificação da estabilidade operacional dos reatores frente à aplicação de nitrato de cálcio. Já a análise de sulfetos em meio líquido foi realizada para avaliar a eficiência do nitrato de cálcio e o teor de nitrogênio total foi o parâmetro de monitoramento para o residual do produto aplicado. O volume de amostra coletada foi de 3 L por ponto de coleta e os procedimentos das análises foram realizados de acordo com o APHA 2012.

Todos os dados obtidos receberam tratamento estatístico com o cálculo do intervalo de confiança a 95,45% de significância para as médias, com o objetivo de se avaliar estatisticamente os valores com a visualização de gráficos de barras de erro.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 1) Verificação da estabilidade operacional dos reatores frente à aplicação de nitrato de cálcio

Os resultados das análises físico-químicas de DQO, pH e sólidos sedimentáveis do esgoto afluente e efluente estão apresentados na Figura 3.

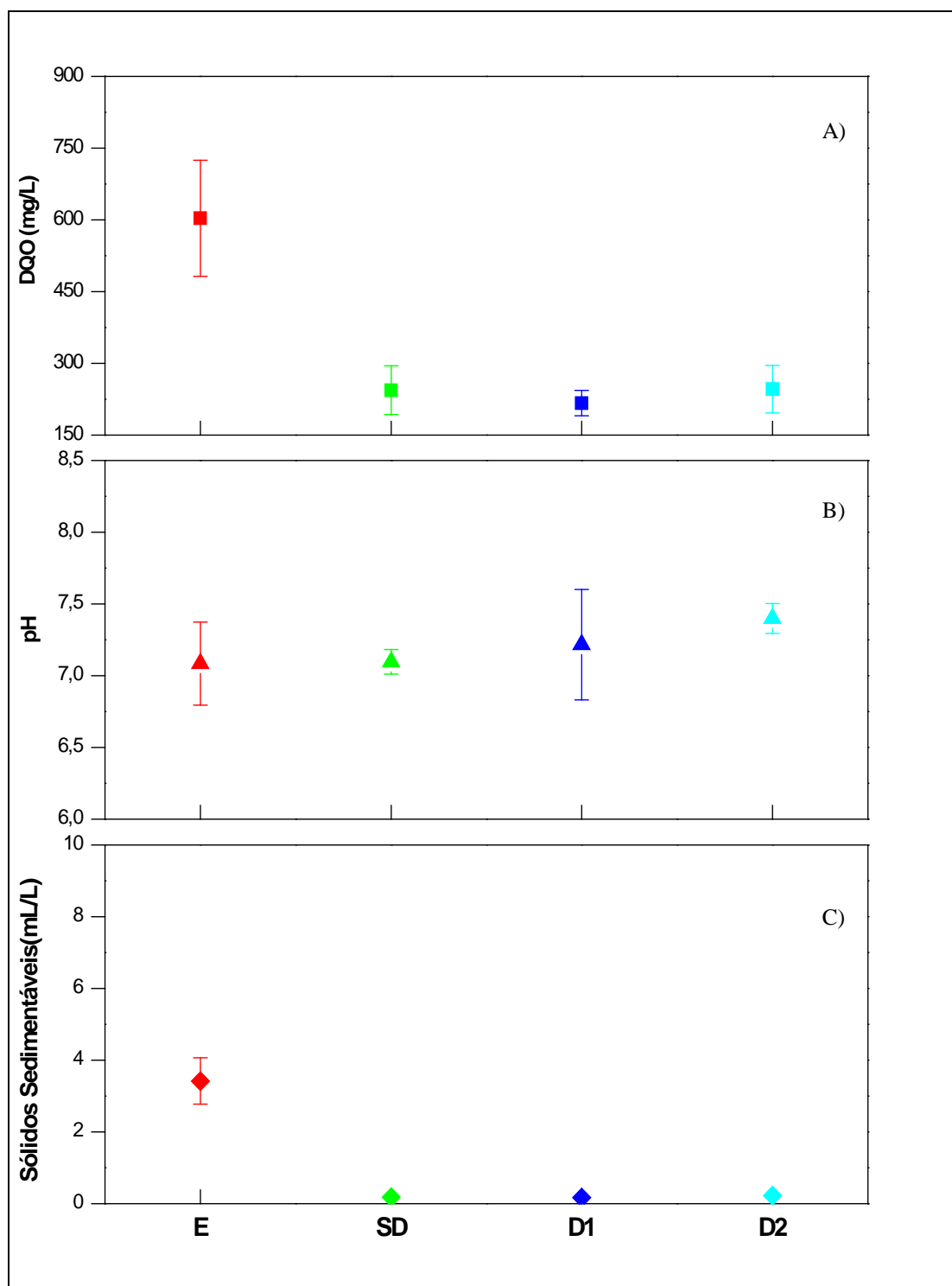


Figura 3: Resultados das avaliações de DQO, pH e sólidos sedimentáveis durante a avaliação do efeito da dosagem de nitrato de cálcio em reatores piloto do tipo UASB. Tratamentos: E- entrada de efluente; SD - sem dosagem do produto; D1 – dosagem de 30 ppm; D2 – dosagem de 50 ppm.

Os parâmetros de DQO, pH e sólidos sedimentáveis são avaliados diariamente na rotina de operação da ETE visando o controle operacional dos reatores anaeróbios.

A DQO de entrada (Figura 3-A) foi em média igual a  $(603,41 \pm 2,00)$  mg/L, contudo este valor foi superior ao determinado nos efluentes dos tratamentos SD  $(243,9 \pm 1,29)$  mg/L, D1  $(216,8 \pm 0,50)$  mg/L e D2  $(246,2 \pm 1,59)$  mg/L. A eficiência de remoção de DQO foi respectivamente de 59%, 64% e 59%, para os tratamentos SD, D1 e D2. A avaliação da DQO e a eficiência média de remoção demonstram que os reatores operaram de modo satisfatório, uma vez que segundo Chernicharo (2007), a eficiência média de remoção de DQO em reatores UASB varia tipicamente entre 55 e 75%.

O pH (Figura 3 -B) médio da entrada foi de  $7,08 \pm 0,28$ , já para o tratamento SD foi de  $7,09 \pm 0,09$ , para o D1 foi de  $7,21 \pm 0,38$  e para o D2 foi de  $7,39 \pm 0,10$ . Esses valores estão próximos da faixa de 6,8 a 7,2 indicada por Chernicharo (2007) como característico para reatores anaeróbios e também atendem aos padrões fixados pela Resolução CONAMA nº 430/2011 que prevê variações entre 5 a 9.

O valor médio de sólidos sedimentáveis (Figura 3-C) para a entrada foi de  $(3,42 \pm 0,64)$  mL/L e para os tratamentos SD foi de  $(0,18 \pm 0,04)$  mL/L, para o D1 foi de  $(0,17 \pm 0,04)$  mL/L e para o D2 foi de  $(0,23 \pm 0,05)$  mL/L. Os valores encontrados para sólidos sedimentáveis no efluente apresentaram baixa dispersão e também mantiveram-se dentro dos padrões de lançamento exigidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011 que fixa que deve ser menor do que 1,0 mL/L.

Portanto, por meio dos dados obtidos foi possível verificar que a dosagem de nitrato de cálcio visando o controle de odores em reatores anaeróbios não influenciou significativamente em termos operacionais os reatores piloto do tipo UASB, uma vez que os parâmetros avaliados de DQO, pH e sólidos sedimentáveis apresentaram médias semelhantes entre os tratamentos SD, D1 e D2 e ainda estão dentro, ou pelo menos muito próximos, da banda de confiança de 95% construída para todos os tratamentos em avaliação.

## **2) Verificação da eficiência do nitrato de cálcio e residual do produto aplicado**

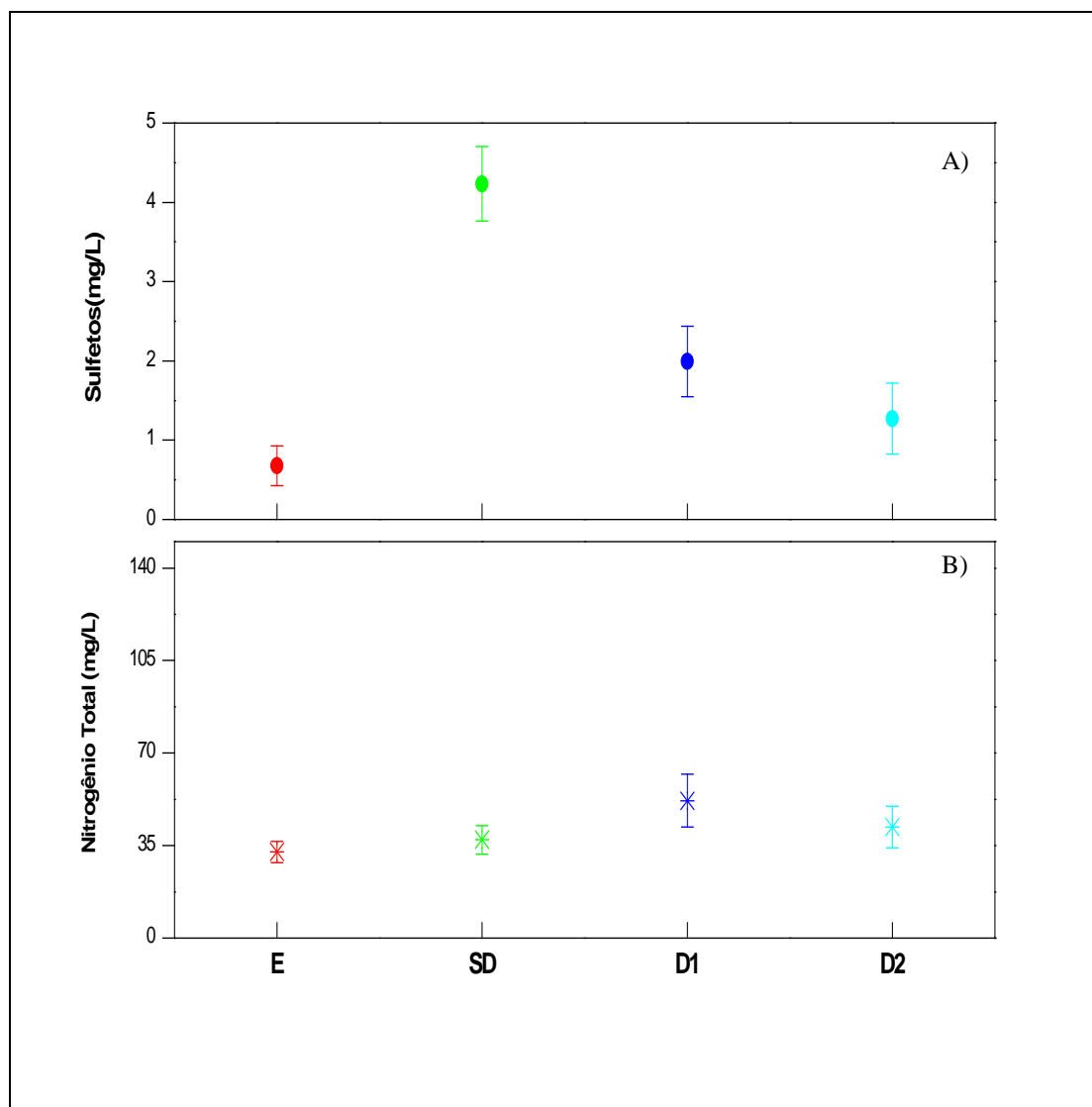
Os resultados das análises de sulfetos e nitrogênio total do afluente e efluente estão apresentados na Figura 4.

A média de sulfetos na entrada (Figura 4-A) foi em média igual a  $(0,68 \pm 0,24)$  mg/L, contudo este valor foi inferior ao determinado nos efluentes dos tratamentos SD  $(4,23 \pm 0,46)$  mg/L, D1  $(1,99 \pm 0,44)$  mg/L e D2  $(1,27 \pm 0,44)$  mg/L, uma vez que os sulfetos são formados após ao tratamento anaeróbio. A eficiência de redução de sulfetos, em relação ao tratamento SD, foi respectivamente de 53% e 70% para os tratamentos D1 e D2. Ainda, por meio dos dados obtidos foi possível verificar que a dosagem de nitrato de cálcio influenciou significativamente na redução de formação de sulfetos, pois as médias de sulfetos dos tratamentos D1 e D2 foram diferentes do tratamento SD e ainda estão fora, ou pelo menos distantes, da banda de confiança de 95% construída para SD. Portanto, os menores teores de sulfetos nos tratamentos que receberam dosagem de nitrato de cálcio evidenciam que provavelmente o nitrato de cálcio possui uma ação efetiva em favorecer a atividade de bactérias redutoras de nitrato capazes de oxidar sulfetos e também de utilizar o nitrato como receptor final de elétrons (PARK et al., 2014). Entretanto, não é possível indicar a dosagem ideal com os dados obtidos, pois os teores de sulfetos obtidos para D1 e D2 apresentaram médias semelhantes e ainda suas bandas de confiança de 95% estão dentro, ou pelo menos muito próximas.

O valor médio de nitrogênio total (Figura 4-B) para a entrada foi de  $(35,49 \pm 4,00)$  mL/L e para os tratamentos SD foi de  $(37,18 \pm 5,38)$  mL/L, para o D1 foi de  $(52,00 \pm 9,97)$  mL/L e para o D2 foi de  $(42,00 \pm 7,88)$  mL/L. De acordo com Park et al., (2014) quando nitrato é adicionado ao esgoto a reação de consumo deste reagente resulta em nitrogênio gasoso, uma vez que o nitrogênio gasoso não foi quantificado sugere-se que a rota teórica de desnitrificação explicaria a manutenção dos teores nitrogênio do efluente semelhantes ao do afluente. Contudo, a média de nitrogênio total dos tratamentos D1 e D2 foram superiores a média da entrada (E), logo não é possível afirmar que o consumo de nitrato tenha sido completo ou ainda que houvesse nitrato residual. Provavelmente possíveis oscilações de dosagem podem ter influenciado no valor médio de nitrogênio total, sendo assim novas avaliações devem ser realizadas para verificar o residual de nitrato. Por outro lado, apesar das médias de nitrogênio total apresentarem diferenças entre os tratamentos, elas ainda estão dentro, ou pelo menos muito próximas, da banda de confiança de 95%. Portanto, a dosagem de nitrato de cálcio visando o



controle de odores em reatores anaeróbios não influenciou significativamente no nitrogênio total do efluente final.



**Figura 4: Resultados das avaliações de sulfetos e nitrogênio total durante a avaliação do efeito da dosagem de nitrato de cálcio em reatores piloto do tipo UASB. Tratamentos: E- entrada de efluente; SD - sem dosagem do produto; D1 – dosagem de 30 ppm; D2 – dosagem de 50 ppm.**

## CONCLUSÕES

Por meio dos dados obtidos foi possível concluir que a dosagem de nitrato de cálcio visando o controle de odores em reatores anaeróbios não influenciou significativamente em termos operacionais os reatores piloto do tipo UASB, uma vez que os parâmetros avaliados de DQO, pH e sólidos sedimentáveis apresentaram médias semelhantes entre os tratamentos SD, D1 e D2 e, ainda, não apresentaram diferença estatística significativa.

Já os menores teores de sulfetos nos tratamentos que receberam dosagem de nitrato de cálcio evidenciam que provavelmente o nitrato de cálcio possui uma ação efetiva em favorecer a atividade de bactérias redutoras de nitrato capazes de oxidar sulfetos e também de utilizar o nitrato como receptor final de elétrons. Entretanto, não é possível indicar a dosagem ideal e outros estudos devem ser realizados para otimizar a dosagem de produto.

Não foi possível identificar o consumo e o residual de nitrato, pois provavelmente houve oscilações de dosagem que podem ter influenciado no valor médio de nitrogênio total, sendo assim novas avaliações devem ser realizadas para verificar o residual de nitrato.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation) Standard methods for examination of water and wastewater, 22. ed. Washington: Publication Office American Public Health Association,. APHA, AWWA, WEF, 2012.
2. CHERNICHARO, C. A. L. Reatores anaeróbios. 2.ed. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 2007. 380p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v.5).
3. CHURCHILL, P; ELMWE, D. Hydrogen Sulfide odor control in Wastewater Collection Systems. Newea Journal. v. 33, n. 1, p. 57-63, mai. 1999.
4. FRARE, L. M., GIMENES, M. L., PEREIRA, N. C. Processo para remoção do ácido sulfídrico de biogás. Engenharia Sanitária Ambiental, v. 14, n. 2, p. 167-172, 2009.
5. JIANG, G., SHARMA, K. R., GUIASOLA, A., KELLER, J., YUAN, Z. Sulfur transformation in rising main sewers receiving nitrate dosage. Water research. v. 43, n. 17, p. 4430 – 4440, fev. 2009.
6. MATHIOUDAKIS, V. L.; VAIPOULOU, E; AIVASIDIS, A. Addition of Nitrate for odor Control in Sewer Networks: Laboratory and Field Experiments. Global NEST Journal, v. 8, n. 1, p 37 - 42, 2006.
7. MOHANAKRISHNAN, J., GUTIERREZ, O., SHARMA, K. R., GUIASOLA, A., WERNER, U., MEYER, R. L., KELLER, J., YUAN, Z. Impact of nitrate addition on biofilm properties and activities in rising main sewers. Water research. v. 43, p. 4225 – 4237, fev. 2009.
8. MOLLOY, R., MCLAUGHLIN, M., WARNE, M., HAMON, R., KOOKANA, R., SAISON, C. Background and scope for establishing a list of prohibited substances and guideline limits for levels of contaminants in fertilizers. CSIRO Land and Water, Centre for Environmental Contaminants Research, Final scoping report, 2005.
9. PARK, K., LEE, H., PHELAN, S., LIYANAARACHCHI, S., MARLENI, N., NAVARATNA, D., JEGATHEESAN, V., SHU, L., Mitigation Strategies of Hydrogen Sulphide Emission in Sewer Networks. International Biodeterioration & Biodegradation. v. 95, n. A, p. 251-252, nov. 2014.
10. SENA, H. C. Controle de corrosão e odor em sistemas de esgoto sanitário com aplicação de produtos químicos. Revista técnica do tratamento de água e efluentes. v. IV, n. 23, p. 36-43, fev/mar. 2015.
11. ZHANG, X. L., YANAS., TYAGI, R. D., SURAMPALLI R. Y. Odor control in lagoons. Journal of Environmental Management. v. 124, p. 62-71, mar. 2013.