

## II-021 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SULFETOS EM REATOR ANAERÓBIO HÍBRIDO

**Jéssyca de Freitas Lima**<sup>(1)</sup>

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará – *Campus* Limoeiro do Norte – IFCE. Mestra em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. Doutoranda em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará – UFC.

**Dayane de Andrade Lima**<sup>(2)</sup>

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará – *Campus* Limoeiro do Norte – IFCE. Mestra em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. Doutoranda em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará – UFC.

**Luciana Leôncio Bertino Cabral**<sup>(3)</sup>

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

**Israel Nunes Henrique**<sup>(4)</sup>

Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pelo Prodepa UEPB/UEPB. Doutor em Recursos Naturais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Pós-Doutorado pelo Edital 028/PNPD/CNPq. Professor do magistério superior da Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA.

**José Tavares de Sousa**<sup>(5)</sup>

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB. Especialista em Metodologia do Ensino Superior pelo Fundação Universidade Regional do Nordeste. Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB. Doutor em Engenharia Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. Pós-Doutorado PROCAD/CAPEs. Professor do magistério superior da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Rua José Estácio Filho, 012 – Jardim de São José - Russas - CE - CEP: 62900-000 - Brasil - Tel: (88) 9713-5745 - e-mail: [jessyca-11f@hotmail.com](mailto:jessyca-11f@hotmail.com)

### RESUMO

O processo que ocorre em reatores anaeróbios denominado de sulfetogênese, é um processo considerado indesejável devido aos vários problemas que ele acarreta com a produção de sulfetos, causando: odores agressivos, corrosão, toxicidade, e diminuição da concentração de metano no biogás. A presente pesquisa objetivou avaliar o desempenho de um reator Anaeróbio Híbrido – RAH, quanto à concentração de sulfetos presente no efluente final. Foi utilizado um RAH, que é composto por dois reatores sobrepostos: um reator UASB na parte inferior e um filtro anaeróbio na parte superior, o mesmo foi operado em escala piloto (108 L) com adição extra de sulfato no esgoto bruto. Ao se analisar os resultados obtidos é possível avaliar que na parte inferior (UASB) a sulfetogênese ocorreu de forma efetiva, reduzindo o sulfato contido na água residuária a sulfeto e posteriormente formando o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ). Na parte superior (Filtro) ocorreu a formação de enxofre elementar e parte oxidada a sulfato, inibindo assim o mau cheiro de reatores anaeróbio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reator Anaeróbio Híbrido, Sulfetogênese, Redução de Sulfato.

### INTRODUÇÃO

O enxofre é um dos vários compostos presentes na água residuária, sendo um dos mais importantes nutrientes para o metabolismo de microrganismos. Encontra-se na natureza em quatro principais formas: sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), sulfeto ( $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ), enxofre elementar ( $S^0$ ) e compostos orgânicos sulfídricos ( $R-SH$ ). Segundo Zhang (2013) o sulfato é largamente encontrado nas águas residuárias descarregadas por indústrias, tais como indústrias farmacêuticas, unidades químicas e na produção de papel. Contudo, também é encontrado em águas de abastecimento e águas residuárias domésticas oriundos das fezes em concentração média de  $30 \pm 20 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot L^{-1}$  (METCALF & EDDY, 2003).

O mesmo está sendo constantemente modificado e transportado no meio ambiente, e muitas dessas transformações podem causar transtornos. As alterações podem envolver reações de oxi-redução química,

podem ser associadas a processos biológicos, tais como redução assimilatória e dissimilatória, e dessulfuração, ou também podem ocorrer espontaneamente (SILVA, 2000).

Segundo Chernicharo (2007) as tecnologias anaeróbias de tratamento de águas residuárias têm ganhado cada vez mais popularidade devido as suas vantagens em relação ao tratamento aeróbio, principalmente, pelo baixo custo de implantação e operação dessa tecnologia. Além disso, o clima é um fator condicionante para esses sistemas, pois as bactérias anaeróbias trabalham melhor em altas temperaturas. Dentre as diversas tecnologias anaeróbias, a que mais se sobressai é o Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket* - UASB), por possuir baixo custo de implantação e operação, baixo consumo de energia e baixa produção de biomassa, comparado aos sistemas aeróbios.

Entretanto, esse reator possui algumas limitações ainda não solucionadas. Uma dessas limitações é o gerenciamento de emissões gasosas, como o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ). Com a presença de sulfato na águas residuárias, ocorre uma etapa diferenciada na digestão anaeróbia, chamada de sulfetogênese, realizada pelas Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) ou sulforedutoras, que reduzem o sulfato à sulfeto, que juntamente com hidrogênio forma Sulfeto de Hidrogênio ( $H_2S$ ) que causa uma série de problemas, como toxicidade, corrosão, emissão de compostos odorantes, entre outros.

Aliando-se, portanto, a importância do tratamento de águas residuárias contendo compostos de enxofre, a presente pesquisa objetivou avaliar o desempenho de um Reator Anaeróbio Híbrido, quanto à concentração de sulfetos presente no efluente anaeróbio tratado.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Sistema Experimental

O sistema experimental mostrado na **Figura 1** foi constituído de um Reator Anaeróbio Híbrido - RAH, o mesmo possui na sua parte inferior um reator UASB, e na parte superior um Filtro Anaeróbio munido de meio suporte. O meio suporte utilizado foi esponjas de poliuretano, por já serem referências como meio suporte, ao qual se agrega grande quantidade de biofilme. Os parâmetros referentes ao RAH estão apresentados na **Tabela 1**.

**Tabela 1: Parâmetros, dimensionamento e aspectos operacionais do RAH**

Parâmetros	Medidas do RAH
Diâmetro	200 mm
Material Construtivo	PVC
Altura	2 m
Volume total	62 L
Volume útil	52 L
Volume do UASB	27 L
Volume do Filtro	25 L
Tempo de Detenção Hidráulica – UASB	6 h
Tempo de Detenção Hidráulica – Filtro	5 h 30 min
Vazão Efluente	108 L/d

A água residuária utilizada foi proveniente do interceptor leste do sistema de esgotamento sanitário da cidade de Campina Grande – PB. O esgoto era transportado por canalizações para uma caixa de areia e em seguida era conduzido a um tanque de equalização com capacidade volumétrica de 200 L. Ao esgoto bruto foi incrementado uma dosagem de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de sulfato. A fonte de sulfato utilizada foi sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ).

A alimentação do sistema experimental foi realizada por bomba dosadora responsável pela manutenção do fluxo contínuo, a mesma aconteceu de forma ascendente com a saída do efluente tratado na parte superior após o filtro. Também na parte superior, é conectado o coletor de gás, para ser possível obter as medições diárias do biogás produzido. As concentrações do inóculo em termos de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SVT) foram, respectivamente, de  $48 \text{ gST.L}^{-1}$  e  $28 \text{ gSVT.L}^{-1}$ .

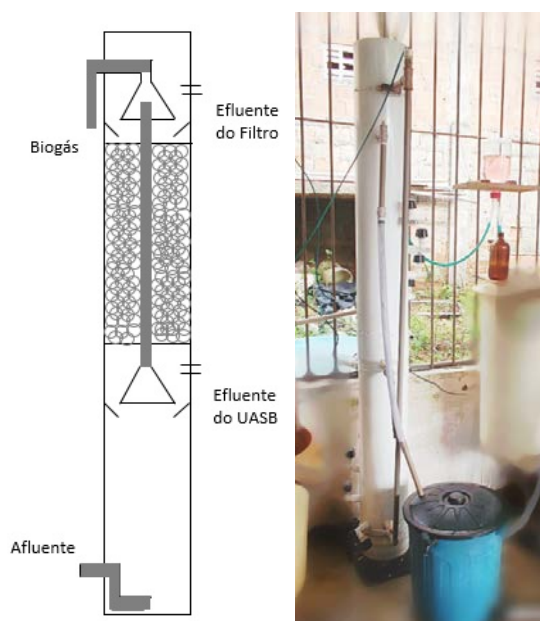


Figura 1: Esquema e Foto do RAH

#### Métodos Analíticos

Foram realizadas semanalmente análises dos parâmetros físicos e químicos listados na **Tabela 2**. Essas análises foram desempenhadas no afluente e no efluente do reator RAH, possibilitando assim a verificação de eficiência de remoção dos mesmos.

Tabela 2: Parâmetros analisados no acompanhamento do desempenho dos reatores.

Variáveis	Métodos Analíticos	Referência
DQO*	Titulométrico Refluxação Fechada	Seção 5220 C. / APHA et al. (2012)
Sulfato	Método Turbidimétrico	Seção 4500 E. / APHA et al. (2012)
Sulfeto	Método Iodométrico	Seção 4500 B / APHA et al. (2012)
Enxofre Elementar	Microscopia Eletrônica de Varredura	-
pH	Potenciométrico	Seção 4500 / APHA et al. (2012)
Alcalinidade	Kapp	Seção BUCHAUER (1998)
Sólidos Suspensos Totais	Gravimétrico	Seção 2540 D / APHA et al. (2012)
Sólidos Suspensos Voláteis	Gravimétrico	Seção 2540 E / APHA et al. (2012)
Sólidos Suspensos Fixos	Gravimétrico	Seção 2540 E / APHA et al. (2012)

\*DQO – Demanda Química de Oxigênio;

Os cátions e ânions presentes nas amostras foram determinados por Cromatografia de Íons, em um equipamento Dionex – Thermo Scientific, modelo ICS – 1100. As amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm e em seguida em 0,22 µm, após a filtragem as amostras foram diluídas e posteriormente analisadas no ICS - 1100.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Remoção de Sulfetos

Na **Figura 2** encontra-se o resumo dos valores dos parâmetros sulfato e sulfeto monitorados durante o período experimental do Reator Anaeróbio Híbrido, tanto na parte inferior (UASB), quanto na parte superior (Filtro Anaeróbio).

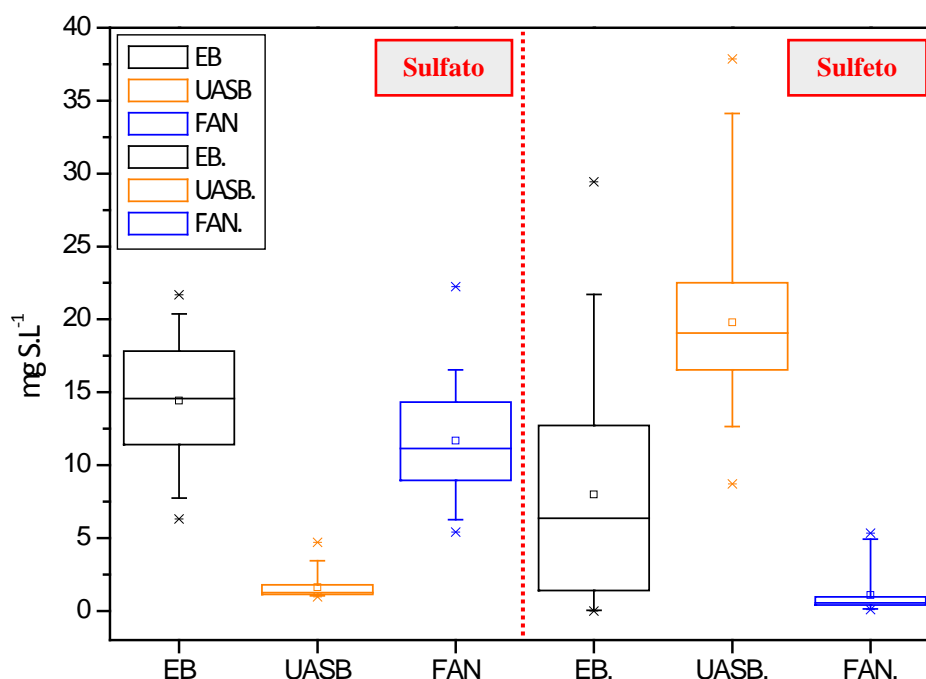


Figura 2: Sulfato e Sulfeto - RAH

Observando-se a **Figura 2** é possível identificar que a concentração média de sulfato e sulfeto no afluente é de  $14,43 \pm 4,15 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $7,99 \pm 7,96 \text{ mg S-S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente. METCALF & EDDY (2003) relatam que esgotos tipicamente domésticos contêm sulfato em concentrações que variam entre 7 e  $17 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ . A concentração de sulfeto no afluente teve um aumento súbito devido o tanque de equalização ter ficado sem nenhum tipo de agitação por um período de aproximadamente 12 dias, fazendo com que a sulfetogênese ocorresse antes mesmos de entrar no reator UASB.

A concentração de sulfeto no reator UASB sempre esteve elevada, indicando que ocorreu de forma efetiva o processo denominado sulfetogênese, no qual as Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) reduzem o sulfato presente na água residuária a sulfetos (60%), que ao se combinar com  $\text{H}^+$  forma sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), um gás extremamente tóxico, corrosivo e de odor desagradável (SUBTIL, 2012). Nota-se que há uma diminuição da concentração de sulfeto no efluente do filtro. Isso provavelmente ocorre devido dissorção do  $\text{H}_2\text{S}$ , além da conversão de sulfeto causada por microrganismos oxidantes de sulfeto na superfície do reator, como relatado por Souza *et al.* (2006), considerando-se que o reator possui sua extremidade aberta, e isso pode ter contribuído para oxidação a sulfato e parte a enxofre elementar. Efetivando uma remoção de sulfeto de 95%.

O sulfeto produzido no interior do reator pode estar presente em diferentes formas dependendo do pH do meio, tais como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ . Assim, o  $\text{H}_2\text{S}$  medido, o que corresponde a várias formas de sulfeto na fase líquida, não pode explicar o sulfeto total produzido. Com base nestas observações, deve ser enfatizado que o sulfato e sulfeto dissolvido no reator pode seguir diferentes vias e pode ser perdido ou não detectado (SUBTIL, 2012).

Entretanto, a discrepante observação experimental reside no fato de que o sulfato e o sulfeto dissolvido no reator UASB podem seguir diferentes rotas culminando no seu “desaparecimento”. No caso do sulfato, este pode ser reduzido a sulfeto de forma assimilativa, tornando-se parte da biomassa (enxofre orgânico), ou desassimilativa, sendo excretado para o meio. Desta forma, o sulfeto excretado pode ser precipitado com metais e acumular no lodo (JONG *et al.*, 2003), utilizado como fonte de energia (VARESCHE *et al.*, 1997) ou escapar para fase gasosa (*stripping* do  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Pode ser observado o EDS – Sistema de Energia Dispersiva (**Figura 3**) e o DRX – Difração de Raio-X (**Figura 4**) realizado na amostra de enxofre precipitada no efluente do filtro, efluente final. A **Figura 5** apresenta a imagem do material sólido ampliado 1.200x pela Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.

Essas análises foram realizadas a fim de quantificar os elementos contidos no material sólido precipitado no efluente.

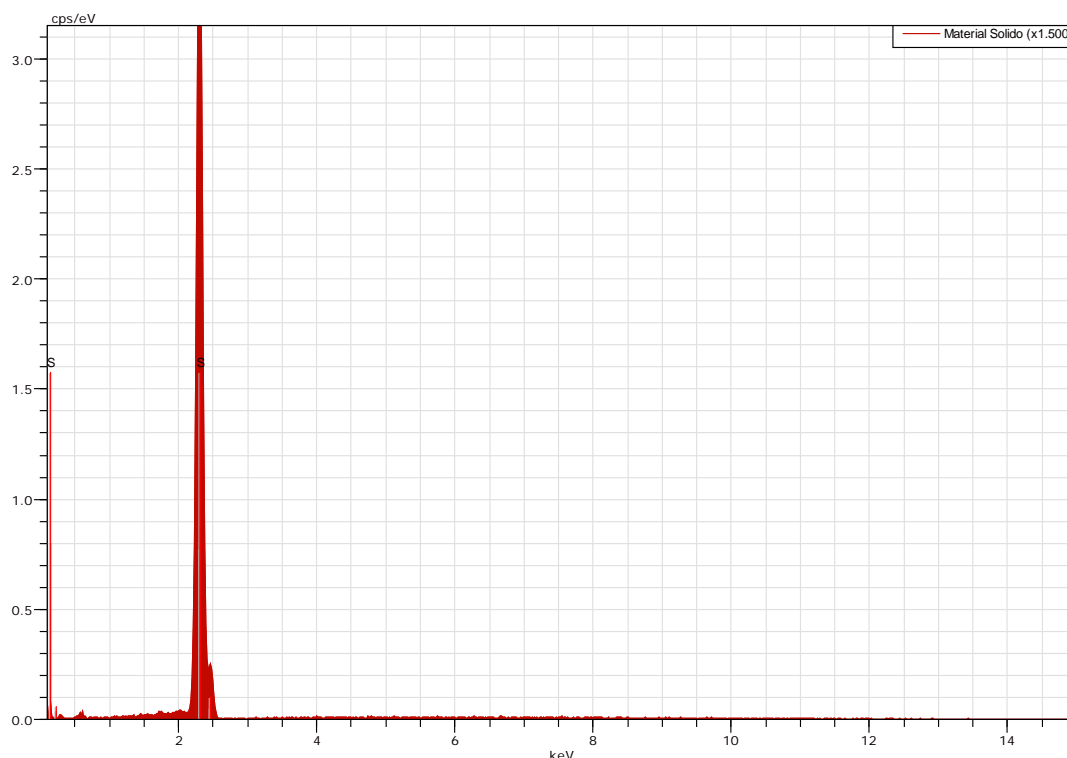


Figura 3: EDS do material sólido precipitado no efluente do filtro anaeróbio

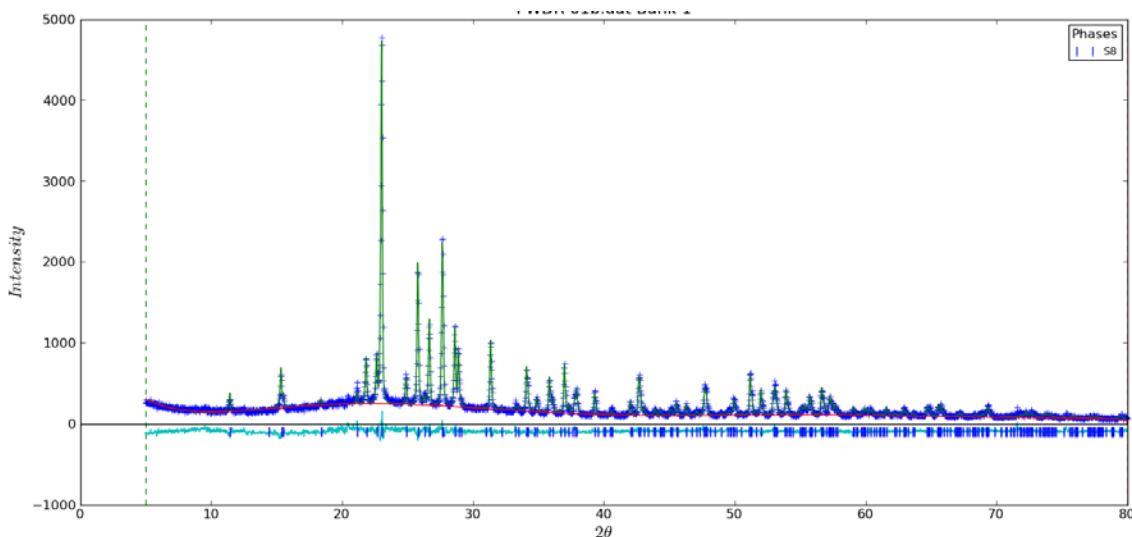
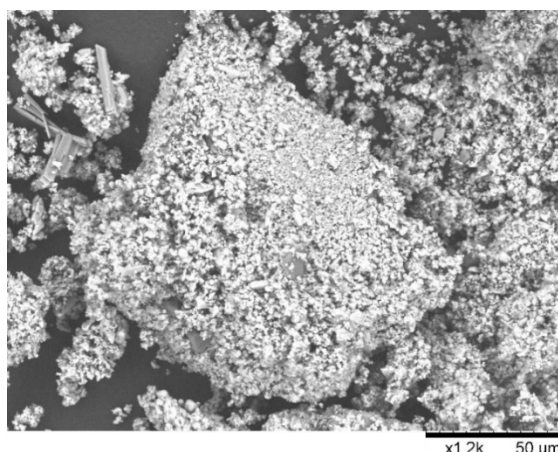


Figura 4: Difração de Raio-X do material precipitado no efluente do filtro anaeróbio

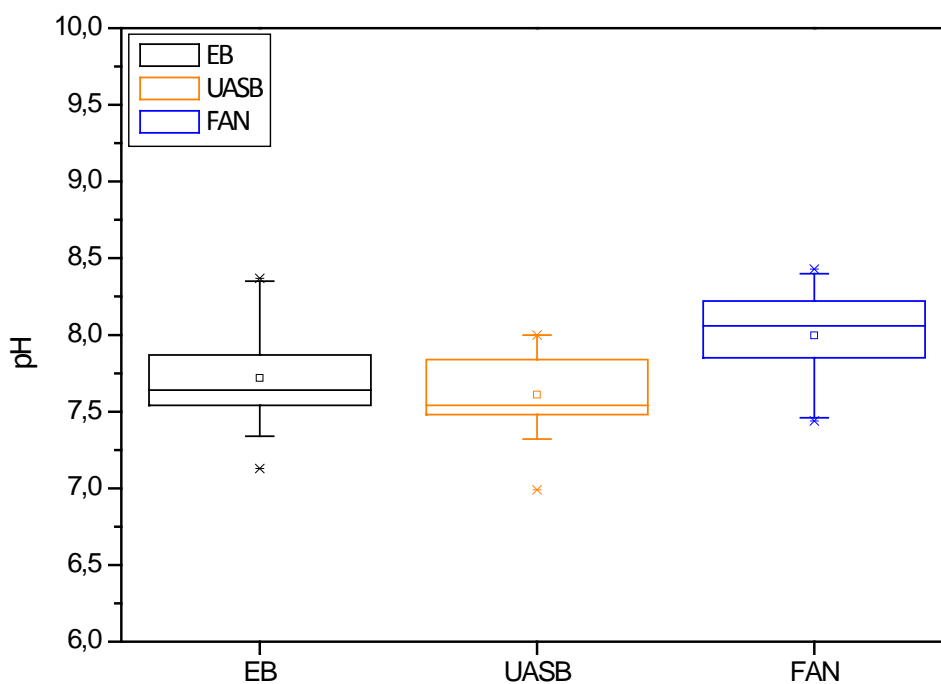
Com a **Figura 3 e 4** pode-se observar que o material sólido analisado continha apenas enxofre na sua composição, totalizando 100% de S, pois foi detectado apenas o pico do elemento enxofre no EDS, confirmando que o material precipitado no efluente era enxofre elementar. A difração de Raio-X do material mostrou-se igual ao do elemento enxofre.

Na **Figura 5** está apresentada a imagem do material sólido ampliado 1.200x pela Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.



**Figura 5: Microscopia Eletrônica de Varredura**

Na **Figura 6 e 7** encontra-se os valores dos parâmetros pH e alcalinidade do monitoramento no Reator Anaeróbio Híbrido.



**Figura 6: Potencial Hidrogeniônico do RAH**

Os valores de pH (**Figura 6 e 7**) tanto para o esgoto bruto quanto para os efluentes, variaram entre 7,5 e 8,5, com um desvio padrão menor que 0,30 sendo um valor muito considerável para uma medida de dispersão.

Os valores de pH são peças extremamente importante na competição entre as BRS e as AM. Os resultados obtidos a partir de Visser *et al.* (1993) mostram que as eficiências de remoção nos reatores UASB, com função do pH do efluente, mostrou-se que a um pH > 8, a redução de sulfato torna-se predominante, ao passo que, aparentemente, a um pH de 6,75 - 7,5 é estabelecido um tipo de estado estacionário entre a produção de metano e a redução de sulfato.



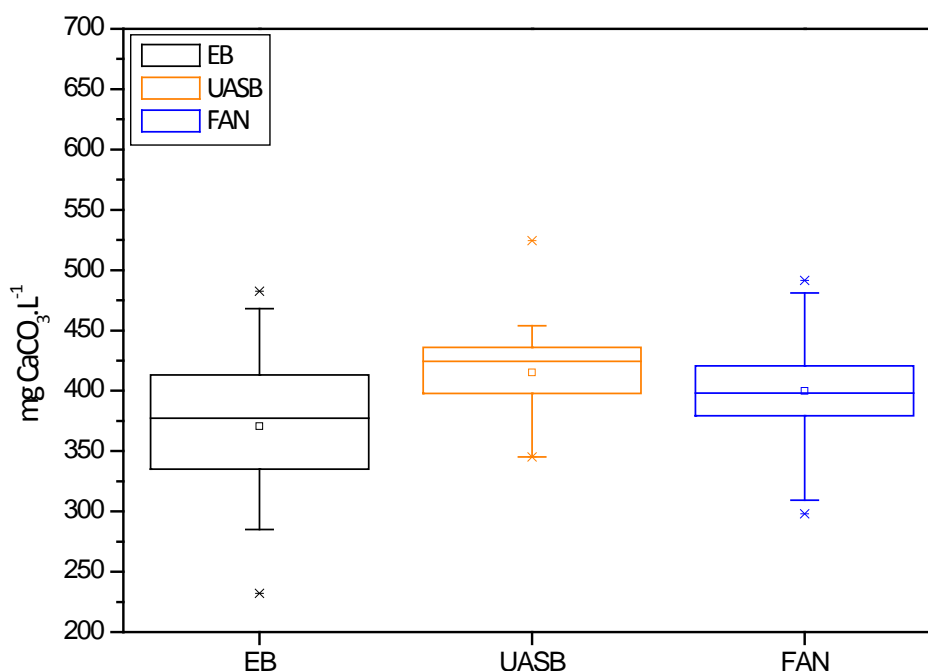


Figura 7: Alcalinidade Total do RAH

Com os valores de alcalinidade ( $\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ ) é possível explicar a variação mínima de pH, pois os valores de alcalinidade foram elevados tanto no esgoto bruto quanto nos reatores, ajudando no tamponamento do sistema.

Foi realizado um balanço de massa (Tabela 3) em termos das concentrações médias de enxofre (assim como foi realizado na 1ª fase da pesquisa), afluente e efluente ao reator UASB e ao Filtro Anaeróbio.

Tabela 3: Balanço de Massa do Enxofre

	Sulfeto ( $\text{mg S-S}^{2-}\text{.L}^{-1}$ )	Sulfato ( $\text{mg S-SO}_4^{2-}\text{.L}^{-1}$ )	Enxofre ( $\text{mg S-S.L}^{-1}$ )
Esgoto Bruto	7,77	14,43	22,20
UASB	18,97	1,62	20,59
Filtro Anaeróbio	0,86	12,46	13,32

Na Tabela 3, onde são apresentados os resultados obtidos do balanço de massa realizado, verifica-se que os reatores UASBs foram alimentados com uma concentração média de  $7,77 \text{ mg S-S}^{2-}\text{.L}^{-1}$  e  $14,43 \text{ mg S-SO}_4^{2-}\text{.L}^{-1}$ , correspondendo a um afluente total de  $22,20 \text{ mg S-S.L}^{-1}$ . No entanto, o efluente do reator UASB apresentou uma concentração média de  $20,59 \text{ mg S.L}^{-1}$ . Dessa forma, estima-se que a perda de enxofre no UASB foi de  $1,83 \text{ mg S.L}^{-1}$ . O efluente do filtro obteve uma concentração de  $13,32 \text{ mg S.L}^{-1}$ , onde  $12,46 \text{ mg S.L}^{-1}$  na forma de sulfato e  $0,86 \text{ mg S.L}^{-1}$  na forma de sulfeto. Faltando assim  $7,27 \text{ mg S.L}^{-1}$  para poder ser fechado o balanço, que pode ser explicado pela precipitação de enxofre elementar no efluente. Resultando na recuperação de 93% de enxofre para o UASB e 60% para o filtro anaeróbio, vale ressaltar que os 40% que falta para o filtro pode estar na forma de enxofre precipitando que não pôde ser quantificado.

É importante ressaltar também que, durante a realização do experimento o filtro anaeróbio operou com a extremidade aberta, portanto, exposto às trocas gasosas na superfície e a luminosidade, com isso sendo considerado que o sulfeto produzido no reator UASB era oxidado a sulfato/enxofre na parte superior do filtro (SUBTIL, 2012). Acredita-se que a principal causa para o desaparecimento do enxofre na fase líquida para o estado de oxidação -2 está relacionada com sua volatilização, ou seja, *stripping* do  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### Remoção de Material Carbonáceo

Na Figura 8 estão apresentados os parâmetros DQO total e DQO filtrada, do Reator Anaeróbio Híbrido.

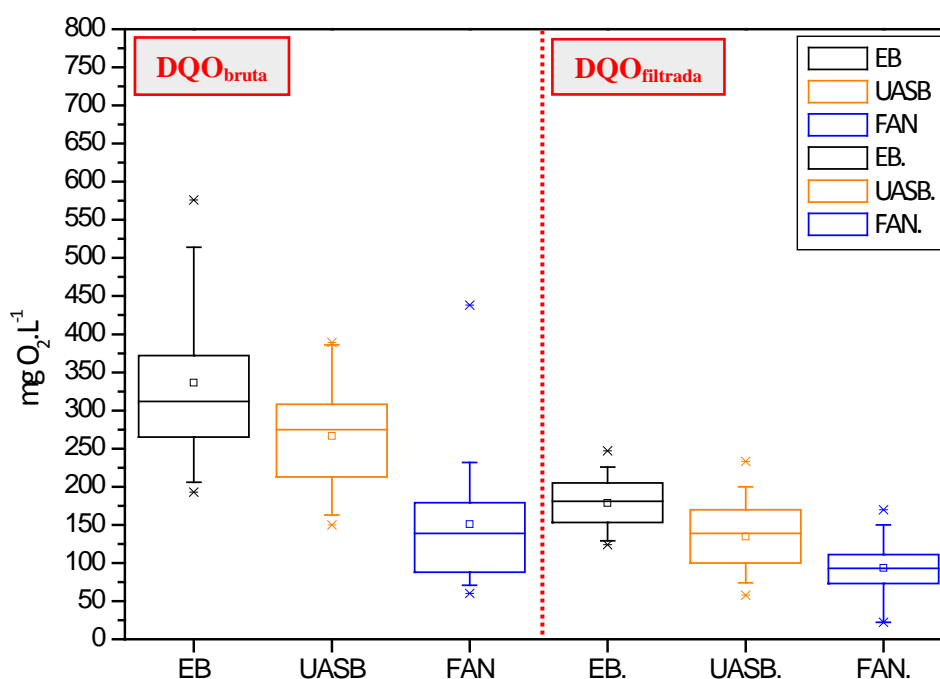


Figura 8: DQO bruta e DQO filtrada - RAH

Na **Figura 8** são apresentados os valores da DQO total e filtrada referentes ao RAH, compreendendo 21 determinações. Pode-se observar que o esgoto bruto manteve uma grande variação, com uma concentração média de  $336 \pm 104$  e  $179 \pm 35$  mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> de DQO bruta e filtrada respectivamente, valor extremamente baixo para esgoto doméstico. Observa-se que o RAH, apresentou baixa eficiência na remoção de matéria orgânica, o UASB obteve 21 e 25% e o Filtro 55 e 48% para DQO bruta e filtrada concomitantemente. A remoção de DQO foi baixa devido o próprio afluente possuir uma concentração muito baixa de material orgânico.

A relação de DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tem sido estudada por vários autores para identificar se de fato essa relação afetar significativamente as vias metabólicas da BRS (SUBTIL, 2012; O'Reilly e Colleran, 2006; Colleran *et al*, 1995). Quando a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> é baixa ocorre uma competição entre as BRS e as AM, o que geralmente não ocorre em uma relação alta (Visser, 1996). Por isso, as altas taxas de redução do sulfato são possíveis em uma relação de DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> baixa. No entanto, os resultados apresentados na literatura sobre o efeito da redução do sulfato no processo anaeróbio são bastante contraditórios. Alguns pesquisadores afirmam que existe uma concorrência entre as BRS e as AM por acetato e hidrogênio. Observaram que BRS e as AM foram muito competitivas em relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mgO<sub>2</sub>/mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) de 1,7 - 2,7. Observaram também que as produtoras de metano predominaram na relação alta DQO/ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, enquanto BRS predominaram quando o valor desta proporção diminuiu (SUBTIL, 2012).

## CONCLUSÕES

Baseado nos resultados do experimento realizado com o Reator Anaeróbio Híbrido, as seguintes conclusões podem ser descritas:

- O reator mostrou-se como alternativa de tratamento de baixo custo e eficiente em termos de material carbonáceo, obtendo no UASB (parte inferior) uma eficiência de remoção de 21% e juntamente com o filtro anaeróbio obteve 55%;
- O filtro acoplado ao reator UASB, além de remover uma parcela considerável de material orgânico, 10 a 15 % adicional expresso na forma de DQO promoveu a oxidação do sulfeto produzido pelo reator UASB durante a sulfetogênese, proporcionando a diminuição do sulfeto e consequente diminuição do odor característico que ele produz.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA., 2012. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22<sup>a</sup>. ed. Washington: American Public Health Association.
2. CHERNICHARO, C. A. L., 2007. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Reatores Anaeróbios**. 2<sup>a</sup> ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 496 p.
3. COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. N. L., 1995. **Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams**. Antonie van Leeuwenhoek, v. 67, n. 1, p. 29–46.
4. JONG, T.; PARRY, D. L. 2003. **Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs**. WATER RESEARCH, v. 37, p. 3379-89.
5. METCALF e EDDY., 2003. Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. ed. NewYork, McGraw - Hill Book, 1815p.
6. O'REILLY, C.; COLLERAN, E., 2006. **Effect of influent COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on mesophilic anaerobic reactor biomass populations: physico-chemical and microbiological properties**. FEMS MICROBIOLOGY ECOLOGY, V. 56, N. 1, P. 141–53.
7. SILVA, S. A; ARAÚJO, H. W. C.; OLIVEIRA, R, 2000. **Reservatórios Profundos Tratando Esgoto Doméstico bruto no Nordeste do Brasil: Ciclo Do Enxofre**. XXVII congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais. Porto Alegre, ABES.
8. SUBTIL, E. L.; CASSINI, S. T. A.; GONÇALVES, R. F., 2012. **Sulfate and dissolved sulfide variation under low COD/Sulfate ratio in Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) treating domestic wastewater**. Ambi-Agua, v. 7, n. 1, p. 130-139.
9. VISSER, A.; GAO, Y.; LETTINGA, G., 1993. **Effects of pH on methanogenesis and sulphate reduction in thermophilic (55°C) UASB reactors**. Bioresource Technology, v. 44, n. 2, 113-21.
10. 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.
11. ZHANG, J., et al., 2013. **Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic digestion under dissimilatory Fe (III) e Reducing conditions**. water research, v. 47, p. 2033-2040.