

II-553 - REMOÇÃO DE SULFETO UTILIZANDO DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA EM REATOR UASB

Silvânia Lucas dos Santos

Mestre em Engenharia Civil e Ambiental Pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) Professora adjunta da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Rodrigo de Andrade Barbosa

Engenheiro Sanitarista e Ambiental e Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) Pesquisador do Instituto Nacional do Semiárido-INSA

Jose Tavares de Sousa

Professor Doutor do departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Lincoln Soares Mota

Engenheiro Sanitarista e Ambiental e Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) Doutorando em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Francisca Kamila Amancio Frutuoso

Engenharia Ambiental pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Endereço: Rua das Violetas, 675 - Capim Macio - Natal - RN- CEP 58.078-160 – Brasil - Telefone (83) 99164-3019 - E-mail: silvania_sls@hotmail.com

REUSMO

No tratamento de esgoto sanitário em reatores UASB ocorre a digestão anaeróbia, dentre os vários processos que a compõem, a sulfetogênese ocasiona a produção de sulfetos, que acarreta a emanção de odores, corrosão, toxicidade e diminuição da concentração de metano no biogás. Esta pesquisa tem como objetivo avaliar o desempenho global do reator UASB submetido à adição de nitrato de sódio na oxidação do sulfeto e recuperação de enxofre elementar, tratando esgoto sanitário com adição de nitrato de sódio. Ao se analisar os resultados do monitoramento foram observadas eficiências na remoção de sulfetos de 98% e remoção de nitrato de 99% de eficiência, caracterizando uma desnitrificação e remoção de sulfetos de forma simultânea. Ocasionalmente redução na emanção de odores e diversos outros problemas relacionados a concentrações elevadas de sulfeto no efluente e no biogás de reatores UASB.

PALAVRAS-CHAVE: Reator UASB, desnitrificação autotrófica, oxidação de sulfeto.

INTRODUÇÃO

A utilização de reatores anaeróbios no tratamento de esgotos, onde normalmente encontra-se concentrações de sulfato entre 20 e 50 mg/L, proporcionando condições favoráveis à ação das bactérias redutoras de sulfato que irão utilizar o oxigênio como aceptor final de elétrons, obtendo energia para oxidar matéria orgânica e gerar subprodutos de enxofre na forma reduzida, que são tóxicos, corrosivos e causam maus odores (METCALF & EDDY, 2003). Este processo é denominado como sulfetogênese e compete com a metanogênese, influenciando na eficiência do processo de digestão, diminuindo a produção de metano e aumentando a concentração de matéria orgânica no efluente do tratamento (VISSER et al., 1996).

O principal subproduto da sulfetogênese é o sulfeto de hidrogênio, também conhecido como gás sulfídrico, extremamente tóxico, tanto para os microrganismos quanto para os seres humanos, pode estimular a formação de ácido sulfúrico, podendo corroer as tubulações ou o próprio reator sendo ele feito em concreto ou em aço, além de produzir um odor desagradável, que é perceptível em concentrações mínimas, causando desconforto nas áreas circunvizinhas as estações de tratamento de esgoto. A exposição a esse gás pode afetar a saúde das pessoas, principalmente daquelas que se expõem mais frequentemente, como é o caso dos operadores das

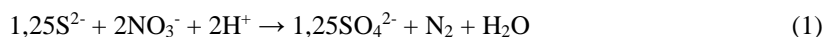
ETEs. No anexo XI da NR 15 (115.000-8) estabelece que para jornadas semanais de até 48 horas, é permitido a concentração de até 8 ppm de gás sulfídrico em locais de trabalho. Existe inúmeros processos físico-químicos para a remoção de sulfetos, eles envolvem injeção direta de ar, precipitação química e oxidação. Os requisitos de energia relativamente elevada ou os elevados custos químicos e de tratamento de lodos, constituem inconvenientes importantes destes métodos. Nos processos que envolvem oxidação de sulfetos, como aeração, cloração, ozonização, tratamento de permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio, além de enxofre elementar, o tiosulfato de sódio e sulfato também podem ser formados como produtos finais. (JASSEN et al., 1999).

Desta forma, os sulfetos gerados no tratamento anaeróbio de esgoto sanitário devem ser removidos, preferencialmente através de um sistema que remova sulfato e sulfeto, simultaneamente, obtendo no efluente final enxofre elementar que pode ser recuperado e reutilizado na agricultura ou na indústria.

Wang *et al.*, (2005) afirmam que em situações onde se encontram sulfeto e nitratos presentes, bactérias oxidantes de sulfeto (BOS) podem converter S^{2-} a S^0 , utilizando o NO_3^- como aceptor final de elétrons, este processo é conhecido como remoção de sulfeto por desnitrificação (RSD).

Reyes *et al.*, (2004), afirmam que a remoção simultânea de sulfeto e nitrato é possível através de tratamento anaeróbio quando o íon nitrato estiver presente e Percheron *et al.*, (1998) constatou que a desnitrificação ocorreu em digestor anaeróbio rico em sulfeto, e ainda oxidou este composto, parcialmente, obtendo enxofre elementar insolúvel (S^0) que se acumulou no interior do reator.

Segundo Yin *et al.*, (2015), na desnitrificação autotrófica, o sulfeto (S^{2-}) é usado como fonte de energia e os produtos finais podem ser nitrogênio gasoso e sulfato ou enxofre elementar. Na reação 1 mostra a redução de nitrato formando sulfato:



Quando o produto final é enxofre elementar, temos como resultado da desnitrificação a reação 2.



OBJETIVOS

- Avaliar o desempenho global do reator UASB submetido à adição de nitrato de sódio na oxidação do sulfeto e recuperação de enxofre elementar;
- Avaliar a degradação da matéria orgânica, quando submetido à adição de nitrato de sódio.

MATERIAIS E MÉTODOS

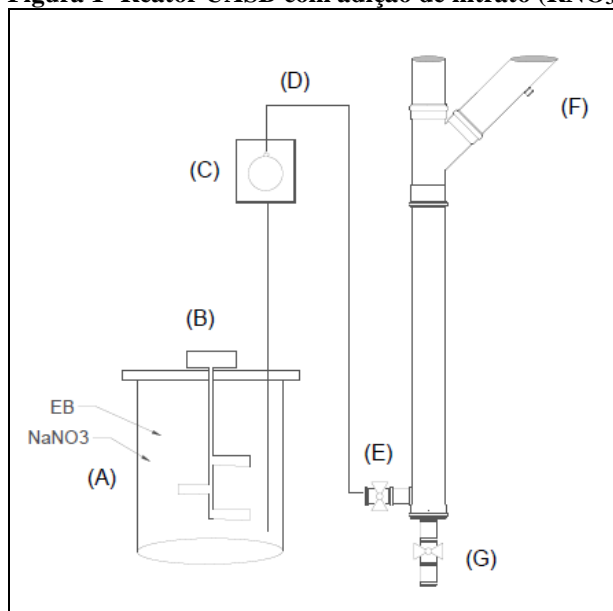
A investigação experimental consistiu na instalação, operação e monitoramento de um reator UASB em escala experimental, com decantador lateral em forma de Y (RNO_3), operado durante 70 dias. Suas principais características construtivas e operacionais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Principais características do reator

CARACTERÍSTICAS	RNO_3
Volume útil (L)	1,0
Altura total (m)	0,85
Altura útil (m)	0,80
Diâmetro (mm)	40
Material Construtivo	PVC
Tempo de detenção hidráulica (h)	5,33 h
Vazão afluyente (L/d)	4,5

A alimentação do reator RNO_3 (Figura 1) ocorreu com esgoto sanitário armazenado em tanque de equalização (A) com volume de 12 L, onde um agitador mecânico (B) realizava a mistura de 9L de esgoto sanitário a 135 mg de Nitrato de Sódio P.A. Com concentração de 15 mg NaNO_3/L de esgoto tratado. Essa mistura era bombeada de forma contínua utilizando bomba dosadora (C) com uma vazão de 4,5 L/d, conectada ao reator por tubo de 8 mm (D), promovendo a entrada do afluente (E). Para descarte de lodo, o reator era provido de uma válvula de descarte de lodo (F). Porém durante a fase de monitoramento, não houve necessidade da realização de descartes.

Figura 1- Reator UASB com adição de nitrato (RNO_3)



(A) –Tanque de equalização; (B) – Agitador mecânico; (C) – Bomba dosadora; (D) – Tubo de 8 mm; (E) – Afluente; (F) –Efluente; (G) – Válvula de descarte de lodo;

Para minimizar o período de partida, o reator foi inoculado com 300 mL de lodo de reator UASB microaerado, lodo anaeróbio já adaptados a baixa concentração de oxigênio no meio. Após a inoculação, iniciou-se à fase de monitoramento e avaliação dos reatores em termos de matéria orgânica, sulfato, sulfeto e enxofre elementar.

Para obter um maior controle do sistema, os parâmetros listados no Quadro 1 foram analisados três vezes por semana. Essas análises foram desempenhadas com amostras dos afluentes e efluentes de cada reator, possibilitando assim uma avaliação da eficiência de remoção. Os parâmetros nitrito, nitrato e amônia, foram analisados através de 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 5 vezes e posteriormente analisadas no ICS - 1100. 51. As condições de trabalho para cada um dos módulos cromatográficos são apresentadas a seguir. Ânions: Coluna cromatográfica Dionex Ion Pac AG23, pré-coluna Dionex Ion Pac AG23, com supressora ASRS 300 2mm. O eluente utilizado para a análise de ânions consistiu de uma solução de Carbonato e Bicarbonato de Sódio. Cátions: Coluna cromatográfica Dionex Ion Pac CS 12A, pré- coluna CS CG 12A, com supressora ASRS 300 2mm.

Quadro 1- Parâmetros e métodos não cromatográficos analisados

Parâmetro	Métodos Analíticos	Referência
Sulfato SO_4^{2-} (mg/L)	Método Turbidimétrico	4500 E./APHA <i>et al.</i> (2012)
Sulfeto (mg/L)	Método Azul de Metileno	4500 B /APHA <i>et al.</i> (2012)
Enxofre elementar (mg/L)	Método de Jorgensen modificado	JORGENSEN <i>et al.</i> (1979)
pH*	Potenciométrico	4500 / APHA <i>et al.</i> (2012)
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	Kapp	BUCHAUER (1998)
DQO** (mg/L)	Refluxação fechada	5220 C. /APHA <i>et al.</i> (2012)

*pH – Potencial hidrogeniônico; **DQO – Demanda química de oxigênio

RESULTADOS

A concentração dos íons SO_4^{2-} , S^{2-} , assim como de todos os outros parâmetros foram monitorados tanto no esgoto bruto (afluente) quanto no efluente do reator. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2- Resultados dos parâmetros monitorados

Reator RNO_3		
Parâmetros	Afluente	Efluente
Sulfato (mg S/L)	$8,48 \pm 2,97$	$11,92 \pm 2,99$
Sulfeto T. Dissolvido (mg S/L)	$9,68 \pm 3,74$	$0,2 \pm 0,06$
Enxofre Elementar (mg S/L)	$3,78 \pm 1,69$	$1,95 \pm 0,65$
DQO Total (mg/L)	825 ± 264	206 ± 45
pH	$7,69 \pm 0,19$	$7,79 \pm 0,21$
Alc. Total (ppm CaCO_3)	$281 \pm 42,10$	$302 \pm 43,31$
AGV (mg HAc/L)	$27,31 \pm 20,53$	$12,93 \pm 6,25$
Nitrato (mg/L)	$10,93 \pm 0,50$	$0,1 \pm 0,05$
Nitrito (mg/L)	$0,08 \pm 0,12$	$0,09 \pm 0,18$
Amônia (mg/L)	$51,88 \pm 12,20$	$50,49 \pm 11,03$

Em termos de sulfato é possível observar que as concentrações médias para o afluente e efluente são: (EB): $8,48 \pm 2,97 \text{ mgS-SO}_4\text{L}^{-1}$ e RNO_3 : $11,92 \pm 2,99 \text{ mgS-SO}_4\text{L}^{-1}$. Com relação ao sulfeto é possível observar na Tabela 1 que as concentrações médias para o afluente (EB): $9,7 \pm 3,7 \text{ mgS-S}^{2-}\text{L}^{-1}$ e para os efluente de reator RNO_3 : $0,2 \pm 0,06 \text{ mgS-S}^{2-}\text{L}^{-1}$ e para o parâmetro enxofre elementar (EB): $3,8 \pm 1,7 \text{ mgS-S}^0\text{L}^{-1}$ e RNO_3 : $1,9 \pm 1,6 \text{ mgS-S}^0\text{L}^{-1}$.

A concentração de sulfato no efluente se mostrou superior à concentração no afluente, enquanto que a concentração de sulfeto reduziu em 98%, e o enxofre elementar 34%, isso mostra que parte do poder oxidante do nitrato de sódio adicionado ao reator foi utilizado para oxidar sulfeto e enxofre elementar para sulfato, a forma mais oxidada dos compostos de enxofre.

Analisando os dados de sulfato, sulfeto e nitrato no afluente e efluente, observa-se que ocorreu uma eficiência de 99% na remoção de nitrato e 98 % na remoção de sulfeto, caracterizando uma desnitrificação e remoção de sulfetos de forma simultânea. Wang et al., (2005) afirmam que em situações onde se encontram sulfeto e nitratos presentes, bactérias oxidantes de sulfeto (BOS) podem converter S^{2-} a S^0 , utilizando o NO_3^- como aceptor final de elétrons, este processo é conhecido como remoção de sulfeto por desnitrificação (RSD).

A concentração de amônia no afluente e efluente não variou significativamente. O nitrogênio na forma de nitrito apresentou apenas traços no esgoto sanitário e no efluente do reator, o que confirma que a desnitrificação ocorreu de forma completa, resultados similares foram obtidos por Cai et al., (2008) operando um reator oxidante de sulfeto anóxico obteve uma remoção de nitrato acima de 99%.

A concentração de sulfato no efluente aumentou em 24%, e a concentração de enxofre elementar diminuiu 34% com relação ao afluente. Quando a concentração de nitrato é limitada a reação 2 é favorecida, então esses resultados apontam que para termos uma melhor recuperação de enxofre elementar no efluente final e uma melhor remoção de sulfato, a proporção de nitrato de sódio por litro de esgoto tratado deve ser inferior a utilizada neste trabalho. Porém essa redução pode afetar negativamente a eficiência de remoção sulfeto.

O reator UASB apresentou uma eficiência de remoção de material carbonáceo (DQO) de 75%, resultado que mostra que a presença do nitrato não afetou negativamente a digestão do material orgânico, pois este valor de eficiência está dentro da faixa que reatores UASB apresentam em seu estado ótimo de funcionamento.

CONCLUSÕES

A adição de nitrato de sódio ao esgoto sanitário possibilitou uma elevada remoção de sulfeto total dissolvido no efluente do reator UASB, 98% de eficiência, a qual aconteceu de forma simultânea com a desnitrificação, que apresentou uma eficiência de remoção de nitrato de 99%. Ocasionalmente redução na emissão de odores e diversos outros problemas relacionados a concentrações elevadas de sulfeto no efluente e no biogás de reatores UASB.

Para uma melhor recuperação de enxofre elementar no efluente final e uma concentração de sulfato inferior, a proporção de nitrato de sódio por litro de esgoto tratado utilizada na fase experimental deve ser inferior a 15 mg/L.

A eficiência de remoção de material carbonáceo do reator UASB foi de 75%, evidenciando que a adição de um agente oxidante ao afluente não afetou negativamente o desempenho da digestão anaeróbia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22a. ed. Washington: American Public Health Association, 2012.
2. CAI, J.; ZHENG, P.; MAHMOOD, Q. 2008. Effect of sulfide to nitrate ratios on the simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal. *Environ. Sci. Technol.*, n. 13, v. 99, p.5520-5527. <doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.053>>.
3. JANSSEN, A.; LETTINGA, G.; KEISER, A., 1999. Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur: Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles. Elsevier, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 15, p. 389-397.
4. METCALF & EDDY INC., 2003. Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. 4. ed. New York: McGraw-Hill Books, 1815p.
5. PERCHERON, G.; MICHAUD, S.; BERNET, N.; MOLETTA, R. Nitrate and nitrite reduction of a sulphide-rich environment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 73, p. 213–220, 1998.
6. REYES-AVILA J.S.; RAZO-FLORES, E.; GOMEZ, J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Res.*, v. 38, p. 3313–3321., 2004.
7. RUIZ, G.; JEISON, D.; CHAMY, R. Development of denitrifying and methanogenic activities in USB reactors for the treatment of wastewater: Effect of COD/N ratio. *Process Biochemistry*. v. 41, p. 1338–1342, 2006.
8. 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. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00324-1](http://dx.doi.org/10.1016/0273-1223(96)00324-1)>. Acesso em: 01jun2015.
9. WANG, A. J.; DU, D.Z.; REN, N.Q.; VAN GROENESTIJN, J.W. An innovative process of simultaneous desulfurization and denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *J. Environ. Sci. Health A*, v. 40, p. 1939–1949, 2005.
10. YIN, Z.; XIE, L; ZHOU, Q. Effects of sulfide on the integration of denitrification with anaerobic digestion. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. v.120, p. 426–431, 2015.