

II-143 - REMOÇÃO MICROAERÓBIA DE SULFETO: EFEITO DA VAZÃO DE MICROAERAÇÃO E DO PONTO DE APLICAÇÃO

Jéssyca de Freitas Lima Brito⁽¹⁾

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

Gabriel Alfredo Garcia Neto

Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Marcos Erick Rodrigues da Silva

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Doutor em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Professor do Instituto Federal do Ceará – *Campus* Fortaleza.

André Bezerra dos Santos

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). PhD em Environmental Sciences pela Wageningen University, Holanda. Professor Associado do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Paulo Igor Milen Firmino

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Doutor em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Campus do Pici, Bloco 713, Pici – Fortaleza – CE - CEP: 60455-900 - Brasil - e-mail: jessyca-11f@hotmail.com

RESUMO

O presente estudo objetivou avaliar a aplicação de diferentes vazões ($0,1-0,4 \text{ mL ar} \cdot \text{min}^{-1}$) e pontos de aplicação (*headspace* e linha de alimentação) de microaeração para a remoção de sulfeto do efluente e do biogás em um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em escala laboratorial (volume útil de 3 L e TDH de 8 h). Primeiramente, o reator foi operado sob condições anaeróbias (etapa controle). Em seguida, o reator foi microaerado no *headspace* nas vazões de $0,1$ e $0,2 \text{ mL ar} \cdot \text{min}^{-1}$. Posteriormente, a microaeração foi aplicada na linha de alimentação nas vazões de $0,2$ e $0,4 \text{ mL ar} \cdot \text{min}^{-1}$. A vazão de $0,2 \text{ mL ar} \cdot \text{min}^{-1}$ adicionada no *headspace* promoveu a completa remoção do H_2S no biogás. Porém, para o sulfeto dissolvido, não houve variação significativa ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Quando adicionada na linha de alimentação, a microaeração promoveu eficiência significativa de remoção de sulfeto dissolvido e gasoso, sendo os melhores resultados obtidos com $0,4 \text{ mL ar} \cdot \text{min}^{-1}$ ($15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $0,36 \text{ mmol} \cdot \text{d}^{-1}$ para sulfeto dissolvido e gasoso, respectivamente). Finalmente, a microaeração não afetou a remoção de matéria orgânica, obtendo-se eficiências maiores que 93% durante todo o experimento.

PALAVRAS-CHAVE: Microaeração, Sulfeto, Vazão, Ponto de aplicação.

INTRODUÇÃO

Em condições anaeróbias, bactérias redutoras de sulfato (BRS) usam sulfato como aceptor de elétrons para a degradação de compostos orgânicos, produzindo sulfeto, cujas espécies químicas podem estar presentes tanto no líquido (H_2S , HS^- e S^{2-}) quanto no biogás (exclusivamente H_2S) a depender do pH e da temperatura do meio. Elevadas concentrações de H_2S no biogás são indesejadas, pois reduzem sua qualidade, acarretam a corrosão das estruturas em concreto armado e aço, comprometem as funções das unidades de cogeração, produzem emissões de odores desagradáveis perceptíveis em baixas concentrações ($0,2 \text{ ppm}$), são tóxicas para os seres humanos e geram emissões de dióxido de enxofre durante a combustão. Além disso, o sulfeto é tóxico para os microrganismos metanogênicos (em concentrações acima de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e pode causar a inibição de processos anaeróbios (BUISMAN; WIT; LETTINGA, 1990; KRAYZELOVA *et al.*, 2015). Por todas essas

razões, a produção de sulfeto é um problema importante associado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias que contém sulfato.

Os principais métodos utilizados para remoção de sulfeto gasoso são baseados em princípios físico-químicos, tais como: precipitação, lavagem cáustica e adsorção por carvão ativado (CHEN; HUANG; YANG, 2001; CHOI *et al.*, 2008; CHOO *et al.*, 2013). Essas aplicações são rápidas e eficazes. Contudo, possuem custos elevados, pois demandam a adição de produtos químicos em grandes quantidades, além de produzirem resíduos secundários. Em contrapartida, nos últimos anos, observou-se um aumento no uso das tecnologias de tratamento biológico, baseados na oxidação bioquímica de sulfeto a sulfato, tiosulfato e enxofre elementar, como, por exemplo, a microaeração de reatores anaeróbios, obtendo-se altas taxas de remoção com custos operacionais relativamente menores (BUISMAN; WIT; LETTINGA, 1990; ZHANG *et al.*, 2013, 2018).

A introdução de ar ou oxigênio puro na fase líquida promove a remoção da concentração de sulfeto dissolvido, além de apresentar um potencial destaque para oxidação do sulfeto no biogás (KRAYZELOVA *et al.*, 2014; RAMOS; PEÑA; FDZ-POLANCO, 2014). Segundo Díaz *et al.* (2011), a remoção biológica baseia-se na utilização das bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS) capazes de oxidar o sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar/sulfato, utilizando o oxigênio como aceptor de elétrons. A predominância de enxofre elementar ou sulfato como produto final da oxidação depende da quantidade de oxigênio disponível; assim, em condições limitadas de oxigênio (microaeróbia), o enxofre elementar é o principal produto (JANSSEN *et al.*, 1995).

Estudos têm demonstrado que a microaeração é uma técnica bastante promissora para oxidação de sulfeto. Contudo, a vazão de ar e o ponto de aplicação tem bastante influência no processo, uma vez que a quantidade de oxigênio disponível pode influenciar a taxa de reação do processo, e o ponto de aplicação pode priorizar a remoção de algumas das espécies químicas ali presentes (DÍAZ *et al.*, 2011; KRAYZELOVA *et al.*, 2014). Logo, uma visão mais aprofundada dessas características pode impulsionar a otimização e aplicação do processo em diferentes escalas.

Diante do exposto, este estudo objetivou avaliar a aplicação de diferentes vazões e pontos de aplicação de microaeração para a remoção de sulfeto do efluente e do biogás em um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB).

MATERIAIS E MÉTODOS

Água residuária

A água residuária sintética foi preparada utilizando água da torneira, meio basal (macro e micronutrientes), tampão, etanol como fonte de carbono ($1,0 \text{ g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) e sulfato de sódio (Na_2SO_4) como fonte de sulfato ($0,1 \text{ g SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$). O meio basal era preparado de acordo com Dos Santos (2005). Para manter o pH próximo a 7,0, a solução era tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na proporção de $1,0 \text{ g}$ de NaHCO_3 para cada $1,0 \text{ g}$ DQO. Todos os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem purificação adicional.

Inóculo

O reator foi inoculado com lodo anaeróbio proveniente de um reator UASB, da Companhia de Água e Esgoto do Ceará – CAGECE, que tratava esgoto doméstico. As concentrações do inóculo, em termos de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SVT), foram, respectivamente, $89,78 \text{ g ST} \cdot \text{L}^{-1}$ e $56,09 \text{ g SVT} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sistema Experimental

A investigação experimental foi realizada em um reator UASB (*up-flow anaerobic sludge blanket*), em escala experimental, com volume útil de $3,0 \text{ L}$ e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 h . Os materiais utilizados para confecção do reator foram tubos e conexões de PVC para esgoto (**Figura 1**). O reator era alimentado por meio de bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) através de tubos flexíveis de Tygon® (Cole-Parmer, EUA) e operado à temperatura ambiente de aproximadamente $28 \text{ }^\circ\text{C}$. A microaeração do sistema foi fornecida por meio de uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA), que injetava ar atmosférico no *headspace* (etapas II e III) e na linha de alimentação (etapas IV e V) do reator. O biogás produzido era coletado e medido por deslocamento de líquido através de um frasco de Mariotte com solução salina de $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl e acidificada com HCl até pH menor que 2 para evitar a solubilização dos gases produzidos durante a digestão anaeróbia.



Figura 1: Reator UASB utilizado na pesquisa

Procedimento Experimental

O experimento foi dividido em cinco etapas (**Tabela 1**). Na etapa I, o reator foi operado sob condições anaeróbias (controle). Nas etapas II e III, a microaeração foi aplicada no *headspace* do reator nas vazões de 0,1 e 0,2 mL ar·min⁻¹, respectivamente. Nas etapas IV e V, a microaeração foi aplicada na linha de alimentação nas vazões de 0,2 e 0,4 mL ar·min⁻¹, respectivamente.

Tabela 1: Parâmetros operacionais do reator.

Etapa	I	II	III	IV	V
Duração da etapa (dias)	64	51	21	21	19
Fim da etapa (dia)	64	115	136	157	176
TDH (h)	8	8	8	8	8
DQO total (g·L ⁻¹)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sulfato (g·L ⁻¹)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Pontos de aplicação da microaeração	-	Headspace	Headspace	Manta de Lodo	Manta de Lodo
Vazão de ar (mL·min ⁻¹)	-	0,1	0,2	0,2	0,4

TDH, tempo de detenção hidráulica; DQO, demanda química de oxigênio.

Métodos Analíticos

DQO, sulfeto dissolvido, amônia, pH e alcalinidade foram analisados segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Sulfato, nitrito e nitrato foram determinados por cromatografia líquida (Dionex™ ICS – 1100, Thermo Scientific). As concentrações de O₂ e N₂ foram determinadas por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu), enquanto as de CH₄, CO₂ e H₂S foram determinadas cromatografia gasosa com detecção por ionização por descarga de barreira dielétrica (GC-BID, *gas chromatography-barrier ionization discharge*) (GC-2010 Plus).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na **Tabela 2**, encontram-se os resultados operacionais do reator.

Na etapa I, elevada remoção de DQO foi alcançada (93%), e a eficiência de remoção de sulfato foi de 71%, indicando que o processo de sulfetogênese estava ocorrendo no meio. Na etapa II, com a adição limitada de ar no *headspace*, foram alcançadas eficiências médias de remoção de sulfato e DQO de 73% e 95%, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos, a microaeração não afetou a remoção desses parâmetros. Na etapa II, a concentração de sulfeto dissolvido não sofreu variação considerável quando comparada à etapa I. No biogás, a concentração de H₂S diminuiu aproximadamente 40% (em relação à etapa I), indicando, possivelmente, que a remoção do sulfeto ocorreu devido à microaeração adicionada. De acordo com Díaz *et al.* (2011), quando a microaeração ocorre no *headspace* do reator, o O₂ reage de forma mais fácil e direta com o H₂S.

Tabela 2: Desempenho operacional do reator UASB ao longo da pesquisa.

Etapa		I	II	III	IV	V
Microaeração (mL ar·min ⁻¹)		-	0,1	0,2	0,2	0,4
Ponto de aplicação		-	<i>Headspace</i>	<i>Headspace</i>	Linha de alimentação	Linha de alimentação
DQO	Afluente (mg·L ⁻¹)	1146 (92)	1087 (54)	1096 (68)	1139 (91)	1154 (60)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	80 (20)	56 (10)	51 (18)	65 (27)	60 (13)
	Eficiência (%)	93 (2)	95 (1)	95 (2)	94 (2)	95 (2)
SO₄²⁻	Afluente (mg·L ⁻¹)	137 (8)	140 (8)	130 (7)	131 (7)	137 (4)
	Efluente (mg·L ⁻¹)	40 (6)	38 (6)	39 (4)	56 (9)	63 (4)
	Eficiência (%)	71 (5)	73 (4)	70 (3)	58 (6)	54 (3)
S²⁻	Efluente (mg·L ⁻¹)	29 (4)	30 (2)	27 (2)	18 (1)	15 (2)
H₂S	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0,99 (0,10)	0,59 (1,06)	0	0,53 (0,11)	0,36 (0,18)
O₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0	0,30 (0,49)	0,25 (0,14)	0,02 (0,01)	0,02 (0,01)
N₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	0	1 (1)	4 (4)	1 (1)	15 (3)
CH₄	Biogás (mmol·d ⁻¹)	87 (8)	118 (8)	137 (6)	109 (5)	95 (4)
CO₂	Biogás (mmol·d ⁻¹)	11 (2)	8 (4)	16 (3)	12 (3)	7 (2)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Na etapa III, quando a vazão de ar foi elevada para 0,2 mL ar·min⁻¹, a remoção de H₂S no biogás foi completa. Segundo Krayzelova *et al.* (2014), a oxidação do sulfeto na fase gasosa, ocorre, principalmente, devido às bactérias oxidadoras de sulfeto, quase que exclusivamente no *headspace* e na interface gás-líquido, ou seja, no topo do reator. Segundo os outros parâmetros analisados no biogás, sua composição não foi afetada de forma negativa, visto que a carga de metano não diminuiu. As remoções de DQO e sulfato permaneceram praticamente semelhantes às da etapa anterior, 95% e 70%, respectivamente.

Com a adição de ar na linha de alimentação (etapa IV), a eficiência média de remoção de sulfato foi de 58%. É possível verificar que houve prejuízos na remoção de sulfato quando o ar entrou em contato com a manta de lodo, levantando a hipótese de que parte do sulfeto formado pode ter sido convertida em sulfato novamente por ser uma rota mais favorável segundo a energia livre de Gibbs (DÍAZ *et al.*, 2011; GUERRERO *et al.*, 2015; JANSSEN *et al.*, 1995; KRAYZELOVA *et al.*, 2014). Porém, esse ponto de aplicação favoreceu a remoção do sulfeto dissolvido, obtendo-se um residual de 18 mg·L⁻¹ (remoção de 38%, comparando-se com a etapa I). O valor médio de remoção de DQO foi de 94%. Em relação ao biogás, a concentração de H₂S aumentou em relação à etapa anterior, e, mesmo assim, ainda se obteve um valor 47% menor do que o da etapa controle, indicando que a microaeração, quando adicionada na linha de alimentação, pode remover uma pequena fração de sulfeto no biogás (DÍAZ *et al.*, 2011; KRAYZELOVA *et al.*, 2015).

Na etapa V, com uma vazão de 0,4 mL ar·min⁻¹ na linha de alimentação, a eficiência média de remoção de sulfato foi de 54%, evidenciando a hipótese de que, quando o ar é adicionado na manta de lodo, parte do sulfeto é oxidado novamente a sulfato (DÍAZ *et al.*, 2011; GUERRERO *et al.*, 2015; JANSSEN *et al.*, 1995; KRAYZELOVA *et al.*, 2014). Entretanto, a adição de ar nesse ponto de aplicação promoveu a remoção do sulfeto dissolvido (48% comparado à etapa I), apresentando a menor concentração entre todas as etapas (15 mg·L⁻¹). O valor médio de remoção de DQO foi semelhante às etapas anteriores, correspondendo a 95%. O biogás apresentou uma carga de 0,36 mmol·d⁻¹ de H₂S (remoção de 64%, em comparação com a etapa I, e 32%, em comparação com a etapa IV).

Em geral, o reator UASB operou de forma estável durante as cinco etapas, com valores de pH sempre próximos à neutralidade, não apresentando variação entre as condições anaeróbia e microaeróbia, além disso, a relação AGV/AT permaneceu sempre abaixo de 0,3 (dados não exibidos).

CONCLUSÕES

A vazão de 0,2 mL ar·min⁻¹ adicionada no *headspace* promoveu a completa remoção do H₂S no biogás. Porém, para o sulfeto dissolvido, não houve variação significativa.

A adição da microaeração na linha de alimentação promoveu eficiência significativa de remoção de sulfeto dissolvido e gasoso.

A microaeração não afetou a remoção de matéria orgânica, obtendo-se eficiências maiores que 93%.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto – INCT ETES Sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUISMAN, Cees J.; WIT, Ben; LETTINGA, Gatz. Biotechnological sulphide removal in three polyurethane carrier reactors: stirred reactor, biorotor reactor and upflow reactor. *Water Research*, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 245–251, 1990.
2. DÍAZ, I. et al. Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 102, n. 4, p. 3768–3775, 2011. a.
3. DÍAZ, I. et al. Determination of the optimal rate for the microaerobic treatment of several H₂S concentrations in biogas from sludge digesters. *Water Science and Technology*, [s. l.], v. 64, n. 1, p. 233–238, 2011. b.
4. DÍAZ, I.; FDZ-POLANCO, M. Robustness of the microaerobic removal of hydrogen sulfide from biogas. *Water Science and Technology*, [s. l.], v. 65, n. 8, p. 1368–1374, 2012.
5. DOS SANTOS, André Bezerra. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 253–259, 2005.
6. FIRMINO, Paulo Igor M. et al. Engineering and microbiological aspects of BTEX removal in bioreactors under sulfate-reducing conditions. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 260, p. 503–512, 2015.
7. HORTA, Olga Auguet. *Sulfide and methane production in anaerobic sewer pipes: from microbial community characterization to effective mitigation strategies*. 2016. Universitat de Girona, [s. l.], 2016.
8. JANSSEN, A. J. H. et al. Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, [s. l.], 1995.
9. JING, Cai; PING, Zheng; MAHMOOD, Qaisar. Influence of various nitrogenous electron acceptors on the anaerobic sulfide oxidation. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 101, n. 9, p. 2931–2937, 2010.
10. KRAYZELOVA, Lucie et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 172, p. 297–302, 2014.
11. KRAYZELOVA, Lucie et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 703–725, 2015.
12. MAHMOOD, Qaisar et al. Comparison of anoxic sulfide biooxidation using nitrate/ nitrite as electron acceptor. *Environmental Progress*, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 169–177, 2007.
13. MORAES, B. S.; SOUZA, T. S. O.; FORESTI, E. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. *Process Biochemistry*, [s. l.], v. 47, n. 9, p. 1395–1401, 2012.
14. RAMOS, I.; PEÑA, M.; FDZ-POLANCO, M. Where does the removal of H₂S from biogas occur in microaerobic reactors? *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 166, p. 151–157, 2014.
15. REYES-AVILA, Jesús; RAZO-FLORES, Elías; GOMEZ, Jorge. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Research*, [s. l.], v. 38, n. 14–15, p. 3313–3321, 2004.
16. SHOW, Kuan Yeow; LEE, Duu Jong; PAN, Xiangliang. Simultaneous biological removal of nitrogen-sulfur-carbon: Recent advances and challenges. *Biotechnology Advances*, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 409–420, 2013.
17. ZHENG, Min et al. Nitrite production from urine for sulfide control in sewers. *Water Research*, [s. l.], v. 122, p. 447–454, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.048>>