



## II-062 - ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE REDUÇÃO DE SULFATO E PRODUÇÃO DE SULFETO DISSOLVIDO EM REATOR UASB TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO EM ESCALA REAL

**Eduardo Lucas Subtil<sup>(1)</sup>**

Oceanógrafo pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Mestre em Engenharia Ambiental (UFES). Doutorando em Engenharia Hidráulica e Sanitária pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP/USP). Pesquisador do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA).

**Sérvio Túlio Alves Cassini<sup>(2)</sup>**

Biólogo pela Universidade Federal de Minas Gerais (1975). PhD Microbiologia pela Universidade Estadual da Carolina do Norte (NCSCU) – EUA – 1988. Pós-Doutorado em Microbiologia Ambiental na Universidade do Tennessee – EUA – 1997. Prof. Adjunto do DEA - PPGEA - UFES.

**Fernando Furlan<sup>(3)</sup>**

Graduando em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Bolsista de IC do Laboratório de Saneamento da UFES

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Passa Tempo, 176 - Carmo-Sion - Belo Horizonte - MG - CEP: 30310-760 - Brasil - Tel: (31) 225-9518 - e-mail: [halfeld@sc.usp.br](mailto:halfeld@sc.usp.br)

### RESUMO

No presente trabalho, avaliou-se a redução de sulfato e sua relação com a geração de sulfeto dissolvido ( $S^{2-}$ ,  $HS^-$  e  $H_2S$ ) em um reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) tratando esgoto sanitário em escala real. O reator operou com uma vazão afluyente de  $86 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  e uma Carga Orgânica Volumétrica de  $0,73 \text{ Kg DQO}_{\text{total}}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ . Os valores médios no afluyente do reator da Demanda Química de Oxigênio (DQO) total e filtrada, sulfato e sulfeto foram, respectivamente,  $235 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ,  $168 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ,  $151 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ ,  $1,4 \text{ mg S}^{2-}/\text{L}$ . A eficiência de remoção de DQO total foi de 53% e de DQO filtrada igual a 49%. Durante todo o experimento foi verificada redução de sulfato no reator, com uma redução média de 24%. No entanto, a concentração de sulfeto dissolvido no reator não foi superior  $5,0 \text{ mg/L}$ , não representando risco à metanogênese. O modelo cinético de primeira ordem apresentou-se bem ajustado para descrever as velocidades globais de consumo de sulfato e produção de sulfeto, com valores de  $[K_1^{\text{app}}]$  para sulfato igual a  $0,064 \text{ h}^{-1}$  e  $0,276 \text{ h}^{-1}$  para sulfeto dissolvido. Os coeficientes de correlação para os dados de sulfato e sulfeto estiveram acima dos 92%, sendo as taxas máximas para redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido de  $9,7 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mg S}^{2-}/\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$  respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Redução de sulfato, Sulfeto dissolvido, reator UASB, BRS.

### INTRODUÇÃO

As tecnologias anaeróbicas de tratamento de águas residuárias têm ganhado grande popularidade devido a suas vantagens intrínsecas ao tratamento aeróbico, sobretudo pelos baixo custo inicial e operacional, além da baixa produção de lodo ( $Y = 0,18 \text{ kg de SSV/Kg de DQO}$ ) (CHERNICHARO, 1997). Dentre essas tecnologias, o reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket) tem se destacado, pois é capaz de reter grande quantidade de biomassa na forma de lodo, devido a sua característica hidráulica de funcionamento, e consequentemente permitir um desempenho de alta taxa (LETTINGA; HOLSHO, 1991).

Em reatores anaeróbicos projetados para o tratamento de águas residuárias, o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pode ser reduzido a sulfeto pelas Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), através de um processo denominado redução desassimilatória do íon  $\text{SO}_4^{2-}$ . Essas bactérias utilizam o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), na respiração anaeróbica, como acceptor terminal de elétrons na degradação da matéria orgânica e como resultado excreta para o meio ambiente sulfeto que em solução, e dependendo do pH do meio, pode passar para a forma não ionizada de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (POSTGATE, 1984; LENS *et al.*, 2001).

Em geral, a redução de sulfato em sistemas anaeróbicos destinados ao tratamento de esgotos sanitários é um processo considerado indesejável, dado que a formação de sulfeto causa uma série de problemas como



toxicidade (O'flaherty; Colleran, 2000), corrosão (Vincke *et al.*, 2000), odor (Lens *et al.*, 2001), aumento da DQO efluente, além de diminuir a qualidade e quantidade do biogás (Lens *et al.*, 1998).

A extensão na qual ocorre redução de sulfato e mineralização de matéria orgânica no reator UASB depende de uma série de fatores incluindo a concentração de sulfato, a composição da água residuária, a relação DQO/SO<sub>4</sub> e condições ambientais como temperatura e pH (Visser, 1995). Dessa forma, para melhorar a eficiência do tratamento anaeróbio de esgotos sanitários contendo elevada concentração de sulfato, é de fundamental importância conhecer a dinâmica da redução de sulfato e produção de sulfeto na fase líquida, principalmente sobre os parâmetros cinéticos de conversão de sulfato a sulfeto. O conhecimento dos parâmetros cinéticos é de extrema importância para a modelagem dos processos bioquímicos de utilização de substrato, crescimento de biomassa, dimensionamento de reatores e determinação da eficiência de tratamento. Deve-se enfatizar ainda, que esses parâmetros não dependem somente das características do substrato e do lodo, mas também das condições ambientais para cada biomassa e composição de água residuária.

Assim, este estudo teve como objetivo principal estimar os parâmetros cinéticos de redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido (S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S<sub>aq</sub>) para um reator UASB tratando esgoto sanitário contendo elevada concentração de sulfato e operado sob condições reais.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Descrição da Estação de Tratamento de Esgoto e do procedimento experimental*

O reator UASB, alvo desta pesquisa, possui seção quadrada de 2,3 m de lado e 5,3 m de altura, com 12 torneiras acopladas, sendo 6 de cada lado ao longo da altura para avaliação do perfil de lodo, com um volume útil de aproximadamente 28,0 m<sup>3</sup> (Figura 4.2). Este reator faz parte de um sistema compacto de tratamento de esgoto sanitário instalado na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), conforme apresentado na Figura 1.

As amostras coletadas derivaram de 5 diferentes pontos do reator UASB, sendo estes: Afluente (Caixa de Areia); Lodo anaeróbio de 3 diferentes alturas (0,25 m, 1,25 m e 2,25 m) e efluente do reator. As amostras foram coletadas considerando o Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) para cada ponto, como mostra a tabela 1. Ao todo foram feitas 20 coletas para análise dos parâmetros físico-químicos, durante um período de 20 dias.

**Tabela 1: Pontos de coleta com seus respectivos parâmetros analisados**

Sampling Point	TDH (hours)	Parameters
Afluente	t = 0,0	T°C; pH; DQO <sub>total</sub> , Sulfato, Sulfeto
Altura 1 - 0,25 m	t = 0,4	T°C; pH; Sulfato, Sulfeto
Altura 2 - 1,25 m	t = 1,9	T°C; pH; Sulfato, Sulfeto
Altura 3 - 2,25 m	t = 3,4	T°C; pH; Sulfato, Sulfeto
Efluente	t = 8,0	T°C; pH; DQO <sub>total</sub> , Sulfato, Sulfeto

### *Procedimento Analítico*

Todas as análises foram feitas baseadas no *Standard Methods* (APHA, 1995). A concentração de sulfato foi medida utilizando o método turbidimétrico (4500 – D) e para o sulfeto dissolvido o método utilizado foi o iodométrico (4500 – F). Entretanto, a menos que a amostra esteja inteiramente livre de sólidos suspensos, o sulfeto dissolvido é igual ao sulfeto total. Desta forma, para medir a concentração do sulfeto dissolvido, foi necessário remover a matéria insolúvel. Isto foi feito utilizando o método 4500 – B do *Standard Methods* (APHA, 1995). A medição do pH e temperatura foi feita com um multiparâmetro *in situ*.

### *Estimativa dos parâmetros cinéticos*

Os parâmetros cinéticos foram estimados utilizando as técnicas de Diferenciação e Integração de modelos reportados por Silveira (1996) e Zaiat *et al.* (1997). A equação cinética que representa este modelo, no caso de consumo de um substrato, é expressa como:



$$(-r) = -\frac{dC}{dt} = K_1 \cdot C \quad (5.4)$$

Onde:

$r$  = velocidade da reação ( $\text{mg/L} \cdot \text{h}^{-1}$ );

$C$  = concentração do reagente ( $\text{mg/L}$ );

$t$  = tempo (horas);

$K_1$  = constante aparente de velocidade para reação de primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ).

Nessa equação,  $K_1$  é a constante de velocidade para a reação de primeira ordem. Considerando uma concentração inicial  $C_0$  em um tempo  $t$  igual a  $t_0$ , a equação pode ser integrada entre esses limites.

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -K_1 \int_{t_0}^t dt \quad (1)$$

A equação integrada expressa em termos de concentração pode ser escrita como:

$$C = C_0 \cdot e^{-K_1(t-t_0)} \quad (2)$$

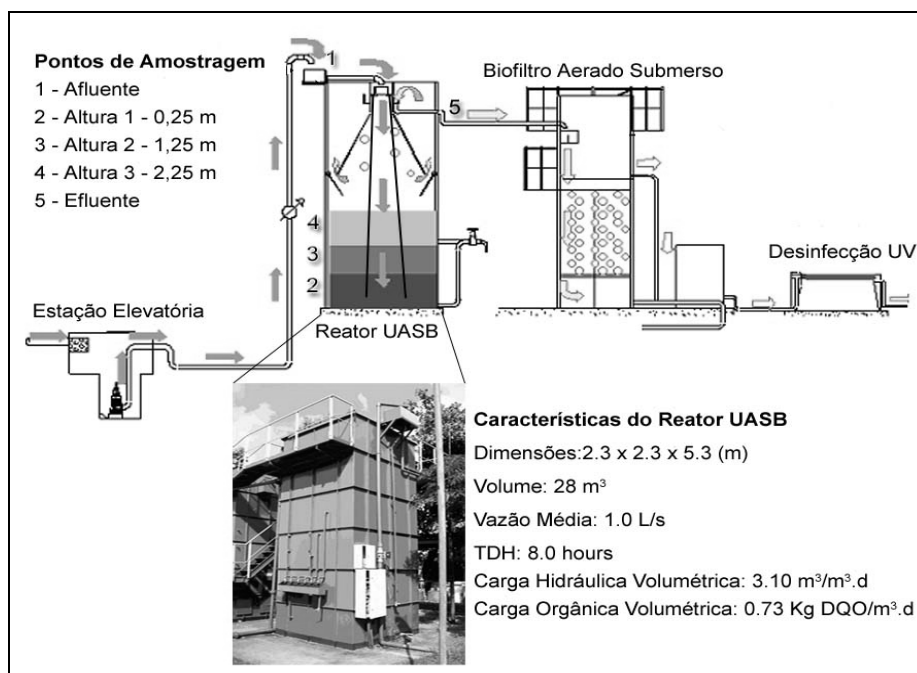


Figura 1: Fluxograma da ETE-UFES com as principais características do reator UASB.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios dos principais parâmetros monitorados no reator UASB são apresentados na Tabela 2. Considerando os valores de DQO, o esgoto bruto apresenta características de esgoto fraco, entretanto para a concentração de sulfato pode-se concluir que o esgoto possui elevado valores para esgoto tipicamente doméstico, o qual varia de 20 a 50  $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$  (Metcalf and Eddy, 2003).

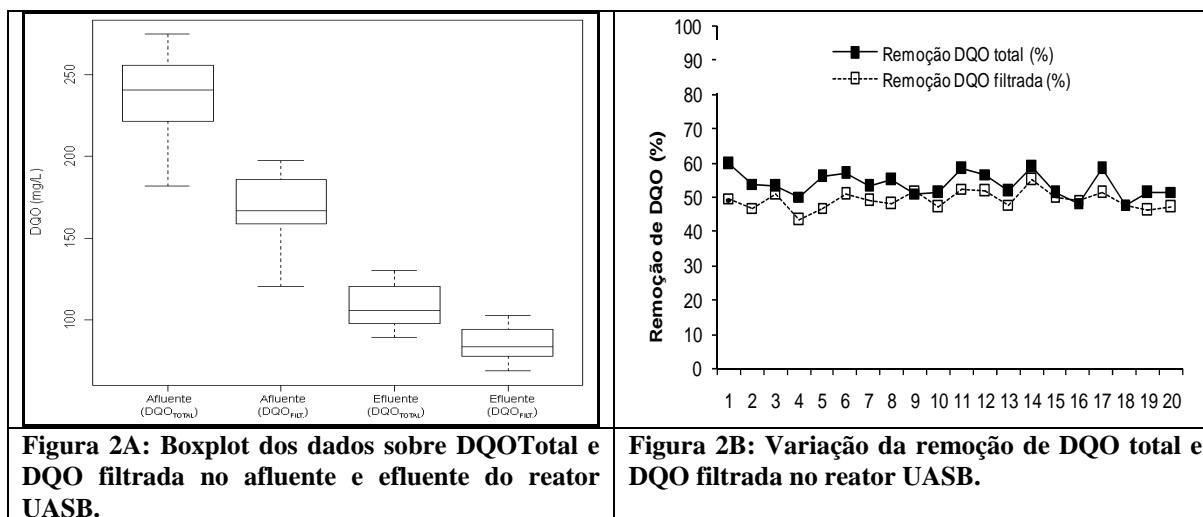
O fato da concentração elevada de sulfato no esgoto bruto afluente do reator UASB pode ser explicado levando em consideração as características peculiares da cidade de Vitória por ser tratar de uma cidade litorânea. Sabe-se que o íon sulfato está presente na água do mar em uma concentração média de

aproximadamente 2,7 g/L exercendo uma contribuição significativa para águas residuárias de cidades costeiras, principalmente quando estas estão praticamente em nível com o mar (VACCARI *et al.*, 2006). Desta forma poderá ocorrer infiltração do lençol freático na rede de coleta e transporte de esgotos. De fato, como verificado por Sá (2004), em dias de chuva ocorre à infiltração de água salina em função da elevação do nível do lençol freático e conseqüente no esgoto que chega a ETE, que encontra-se localizada em região de manguezal.

**Tabela 2: Valores médios dos parâmetros analisados no esgoto bruto e no efluente do reator. (N = 20).**

Parametro	Esgoto Bruto	Efluente
Temperatura (°C)	31,0 ± 1,8	30,0 ± 1,5
pH	6,9 ± 0,8	6,5 ± 0,6
DQO <sub>total</sub> (mg/L)	235,5 ± 27,4	108,6 ± 13,8
Sulfate ()	151,1 ± 13,2	114,1 ± 7,9
Sulfide ()	1,4 ± 0,3	3,4 ± 0,6

Em relação à eficiência média de remoção de matéria orgânica (Figura 2B), em termos de DQO total foi de 54% e DQO filtrada 50%, sendo que esses valores correspondem a uma concentração efluente de 109±13,8 mg O<sub>2</sub>/L e 85±10,4 mg O<sub>2</sub>/L respectivamente. De acordo com a Figura 2A, o efluente do reator UASB não apresentou faixas amplas na ordem de grandeza dos dados de DQO total e DQO filtrada avaliados, indicando a capacidade de amortização das variações afluentes pelo reator UASB.

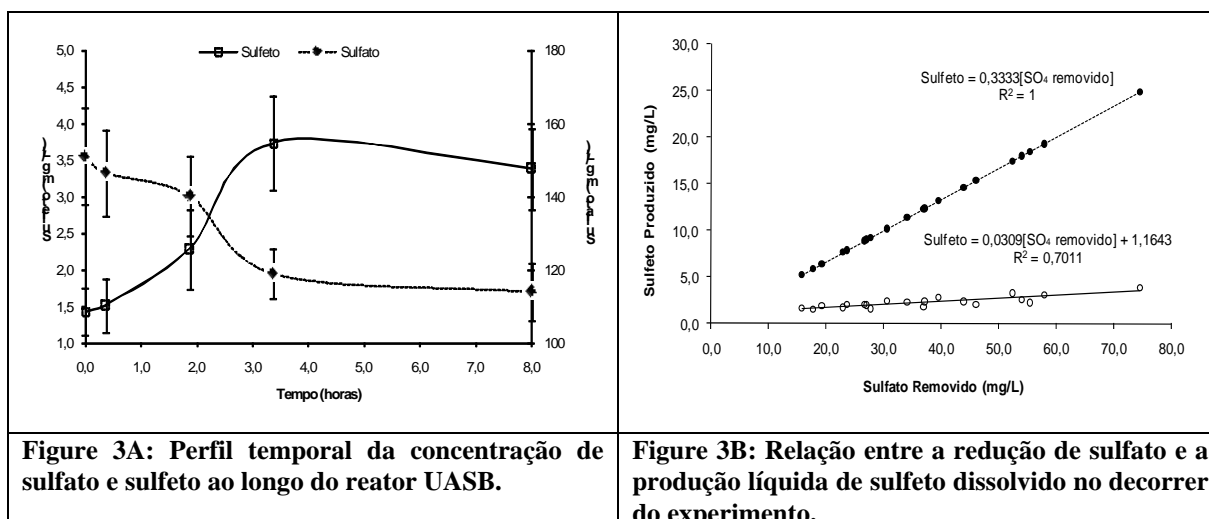


**Figura 2A: Boxplot dos dados sobre DQOTotal e DQO filtrada no afluente e efluente do reator UASB.**

**Figura 2B: Variação da remoção de DQO total e DQO filtrada no reator UASB.**

O perfil temporal da concentração de sulfato e sulfeto dissolvido ao longo do reator foi avaliado considerando o TDH de 8,0 horas, conforme mostrado na Figura 2A. Os resultados mostraram que em média 24% do sulfato foi removido no reator durante o período experimental. De fato, a redução de sulfato aparenta ser mais acentuada entre as alturas 1,25 m (TDH = 1,9 h) e 2,25 m (TDH = 3,4), sendo que o sulfeto atinge sua concentração máxima justamente na altura 2,25 m. Embora o aumento da concentração de sulfeto tenha sido aparentemente linear com o aumento da redução de sulfato (Figura 2B), a produção de sulfeto medida experimentalmente difere significativamente do valor teórico, haja vista que a conversão total de sulfato a sulfeto apresenta um coeficiente estequiométrico de 0,33 mg Sulfeto/mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduzido e o coeficiente determinando experimentalmente por regressão linear da conversão de sulfato a sulfeto dissolvido foi de 0,031 mg Sulfeto/mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

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 H<sub>2</sub>S).



Na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos parâmetros cinéticos. Nela podem-se observar os valores das velocidades máximas de redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido, bem como as constantes cinéticas de primeira ordem e os modelos cinéticos resultante dos parâmetros estimados. O modelo de primeira ordem apresentou um bom ajuste com  $R^2$  superior a 0,92 e valores de  $K_1$  de  $-0,064 \text{ h}^{-1}$  e  $0,276 \text{ h}^{-1}$  para sulfato e sulfeto dissolvido respectivamente.

**Tabela 3: Resultados dos parâmetros cinéticos obtidos para as variáveis sulfato e sulfeto**

	Sulfeto			Sulfato		
<b>1º ordem</b>	$C = 1,43 \cdot e^{0,2755(T)}$			$C = 151,14 \cdot e^{-0,0638(T)}$		
<b><math>R^2</math></b>	0,99			0,92		
<b><math>K_1</math></b>	$0,276 \text{ h}^{-1}$			$-0,064 \text{ h}^{-1}$		
<b><math>r_{\text{máx}}</math></b>	$1,03 \text{ mg/L.h}^{-1}$			$-9,67 \text{ mg/L.h}^{-1}$		
<b>Tempo (t)</b>	<b>Observado<sup>1</sup></b>	<b>Predito<sup>2</sup></b>	<b>[1 – 2]</b>	<b>Observado<sup>1</sup></b>	<b>Predito<sup>2</sup></b>	<b>[1 – 2]</b>
0,0	1,43	1,43	0,00	151,14	151,14	0,00
0,4	1,52	1,59	0,07	146,55	147,61	1,06
1,9	2,28	2,40	0,12	140,32	134,14	6,18
3,4	3,74	3,62	0,12	119,01	121,90	2,89
8,0	3,39	12,97*	$0,08 \pm 0,06^*$	114,06	90,72*	$2,53 \pm 2,71^*$

\* Valores não representativo, pois os resultados utilizados no modelo são referentes apenas às mantas de lodo.

\*\* Média dos valores absolutos das diferenças entre os valores calculados por uma das equações e os correspondentes valores experimentais, não considerando a última observação.

Moosa *et al.* (2002) estudaram a cinética de redução anaeróbia de sulfato em um reator de agitação contínua composto de células livres suspensas. Os resultados obtidos por esses autores demonstraram que a cinética de redução de sulfato foi dependente da concentração inicial de sulfato. Um aumento na concentração inicial de  $1,0 - 5,0 \text{ g SO}_4/\text{L}$  aumentou a taxa de redução máxima de  $0,007$  para  $0,075 \text{ g SO}_4/\text{L.h}^{-1}$ . Infelizmente, esses autores não reportaram nenhum dado sobre a concentração de sulfeto na fase líquida. Contudo, uma avaliação e comparação precisa desses dados são bastante difíceis, pois existe uma grande variação na composição microbiana, condições experimentais como concentração de sulfato, pH, temperatura, concentração de metal, diferentes fontes de energias e as diferenças nas configurações empregadas nos reatores.



## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse estudo, pode-se concluir que:

- A redução de sulfato no reator UASB foi mais acentuada entre as alturas 1,25 m e 2,25 m, o que pode representar maior atividade de microrganismos redutores de sulfato nessa altura do reator;
- A produção de sulfeto dissolvido no reator apresentou uma relação linear com a remoção de sulfato e um coeficiente estequiométrico de 0,031 mg de sulfeto dissolvido produzido ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) / mg de sulfato reduzido, indicando que uma parte do sulfeto é perdida da fase líquida e provavelmente vai parar na biogás;
- Considerando o bom ajuste do modelo de primeira ordem utilizado, os principais valores cinéticos obtidos podem ser usados no dimensionamento de reatores UASB para tratamento de águas residuárias com as mesmas características deste estudo

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standar methods for examination of water and wastewater. ed. 19. America Public Health Association, Washington, 1995.
2. CHERNICHARO, C. A. L. Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 246p., 1997.
3. JONG T.; PARRY D. L. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. Water Research. 37: 3379-3389, 2003.
4. LENS P. N. L., VISSER A., JANSEN A. J. H., HULSHOFF POL L. W. AND LETTINGA G. Biotechnological treatment of organic sulphate-rich wastewaters. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 28: pp. 41-88, 1998.
5. LENS, P. N. L.; KUENEN, J. G. The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. Wat. Sci. Tech. 44(8): pp. 57-66, 2001.
6. LETTINGA, G.; HULSHOFF-POL, L. W. UASB - Process design for various types of wastewaters. Water Science and Technology, Kidlington, v.24, n.8, pp.87-107, 1991.
7. METCALF e EDDY. Inc. Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse. 4. ed. NewYork, McGraw - Hill Book, 1815p, 2003.
8. O'FLAHERTY, V.; COLLERAN, E. Sulfur problems in anaerobic digestion. In: Lens PNL & Hulshoff Pol L (Eds) Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution – Principles and Engineering (pp 467-489). International Water Association, London, 2000.
9. POSTGATE, J. R. The sulphate reducing bacteria, 2nd Edition. University press, Cambridge, UK, 1984.
10. SÁ, M. L. Avaliação de Metodologias para a Quantificação da Emissão de Sulfeto de Hidrogênio Proveniente de Estações de Tratamento de Esgotos; Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.
11. SILVEIRA, B. I. Cinética Química das Reações Homogêneas. Curitiba. Editora Edgard Blucher Ltda. 172p, 1996.
12. VACCARI, D. A. et al. Environmental biology for engineers and scientists. A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION. 2006. New Jersey, 931 p, 2006.
13. VARESCHE, M.B.; ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; VAZOLLER, R.F.; FORESTI, E. Microbial Colonization of Polyurethane Foam Matrices in Horizontal Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor. Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 48, No. 4, pp. 538 – 543, 1997.
14. VINCKE, E.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Analysis of the microbial communities on corroded sewer pipes - case study. Appl. Microbiol. Biotechnol. 57: 776-785, 2001.
15. VISSER, A.; HULSHOFF-POL, L.W.; LETTINGA, G. Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. Water Science and Technology. 33: 99-110, 1996.
16. ZAIAT, M.; FORESTI, E. Method for Estimating the Kinetic of Substrate Degradation in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor. Biotechnology Techniques, v.11, n.5, p.315-318, 1997.