

Remoção de sulfetos em reatores UASB microaerados tratando esgoto sanitário

Suphide removal in microaerated UASB reactors treating sanitary sewage

• **Data de entrada:**
07/11/2017

• **Data de aprovação:**
09/01/2018

Rodrigo de Andrade Barbosa²/José Tavares de Sousa/Wilton Silva Lopes/Valderi Duarte Leite/
Luciana Leônico Bertino Cabral

DOI: 10.4322/dae.2019.011

Resumo

O objetivo deste trabalho foi investigar a redução da concentração de sulfetos no efluente e no biogás, e consequentemente o aumentando de enxofre elementar no efluente de reator UASB microaerado. O monitoramento do sistema experimental foi realizado em duas fases diferentes. Na primeira foi monitorado um reator (R1) com capacidade volumétrica de 10,4 L, vazão de alimentação 24L/d, e vazão de ar de 30 L/d. Na segunda fase, o reator (R2) tinha capacidade volumétrica de 25L, vazão de alimentação de 50 L/d e vazão de ar de 10,4 L/d. Os reatores foram alimentados com o esgoto sanitário do interceptor Leste da CAGEPA, integrante do sistema de esgotamento sanitário de Campina Grande - PB. As eficiências de remoção de sulfeto total dissolvido foram de 94% e 84%; com relação ao enxofre elementar, foram obtidos 28% e 16% desse composto nos efluentes dos reatores R1 e R2, respectivamente. A remoção de sulfeto no biogás foi alta, com teor de gás sulfídrico de 0,009% (v/v) com concentração média de 8 ppm. Portanto, a microaeração diminuiu significativamente a emanção de odores e outros problemas relacionados à presença de sulfeto no efluente e no biogás.

Palavras-chave: Remoção de sulfetos. Microaeração. Enxofre elementar.

Abstract

The objective of this work was to investigate the reduction of sulfide concentration in effluent and biogas, and consequently the increase of elemental sulfur in the UASB reactor effluent. Monitoring of the experimental system was performed in two different phases. The first one monitored a reactor (R1) with volumetric capacity of 10,4 L, feed rate of 24L/d and air flow of 30 L/d. In the second phase, the reactor (R2) had volumetric capacity of 25L, feed rate of 50 L/d and air flow of 10.4 L/d. The reactors were fed with sanitary sewage from the East Interceptor of the CAGEPA, that is part of the sanitary sewage system of Campina Grande-PB. The efficiency of removal of total dissolved sulphide was 94% and 84%; as to elemental sulfur, 28% and 16% of this compound were obtained in the effluents of the reactors R1 and R2, respectively. Sulfide removal in the biogas was high, with a hydrogen sulfide content of 0.009% (v/v), with a mean concentration of 8 ppm. Therefore, the microaeration significantly reduced the emanation of odors and other problems related to the presence of sulfide in the effluent and biogas.

Keywords: Removal of sulphides. Microaeration. Elementary sulfur.

Rodrigo de Andrade Barbosa – Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Pesquisador do Instituto Nacional do Semiárido-INSAs.

José Tavares de Sousa – Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Wilton Silva Lopes – Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Valderi Duarte Leite – Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Luciana Leônico Bertino Cabral – Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Ciência e Tecnologia pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

***Endereço para correspondência:** Rua Getúlio Cavalcante, 1617, Ap 01, Jardim Paulistano, Campina Grande-PB, CEP: 58415-290. Telefone (83) 99650-9200. E-mail: rodrigo.barbosa@insa.gov.br

1 INTRODUÇÃO

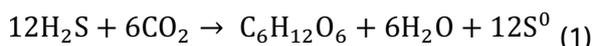
A utilização de reatores anaeróbios para o tratamento de esgotos é uma prática consolidada, principalmente, em regiões de clima quente. O esgoto sanitário contém concentrações de sulfato variando de 20 a 50 mg/L. Quando submetido à digestão anaeróbia em condições favoráveis, sofre a ação das bactérias redutoras de sulfato, obtendo energia para oxidar matéria orgânica e enxofre na forma reduzida, o que pode ser tóxico, corrosivo e causar mau odor. Esse processo é denominado sulfetogênese, em que as bactérias redutoras de sulfato competem diretamente com as bactérias responsáveis pela metanogênese. Isso pode influenciar a eficiência do processo de digestão, diminuindo a produção de metano (VISSER et al., 1996).

O principal subproduto da sulfetogênese é o sulfeto, que pode estar dissolvido ou na forma de gás sulfídrico. É extremamente tóxico para os micro-organismos e para seres humanos. Ele pode estimular a formação de ácido sulfúrico, causando corrosões nas tubulações ou no próprio reator de concreto ou aço. Além disso, ainda possui odor desagradável, que em concentrações elevadas causa danos à saúde, principalmente em pessoas que se expõem mais frequentemente, como é o caso dos operadores de ETE (JORDÃO E PESSOA, 2011).

Desta forma, torna-se imprescindível a remoção dos sulfetos gerados no tratamento anaeróbio de esgoto sanitário, preferencialmente, por meio de método que remova sulfato e sulfeto, simultaneamente, obtendo no efluente final enxofre elementar, o qual pode ser recuperado e reutilizado na agricultura ou em processos industriais (JASSEN, 1995).

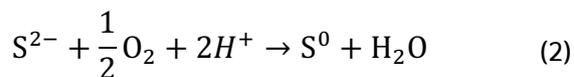
Madigan et al., (2010) afirmam que o H_2S pode ser oxidado a enxofre elementar em condições aeróbias e anaeróbias. Quando em ambientes com condições aeróbias, *Thiobacillus thioeparus* oxidam o S^{2-} para S^0 . Enquanto em condições anaeróbias Bitton et al. (2005) confirmam que a maioria dos

micro-organismos fotoautótrofos são capazes de realizar a fotossíntese anoxigênica conforme a equação (1), na qual os micro-organismos utilizam o CO_2 como uma fonte de carbono e H_2 ou H_2S como doadores de elétrons. Algumas cianobactérias e bactérias fotossintéticas utilizam os sulfetos como doadores de elétrons. O subproduto dessas reações bioquímicas resulta na formação de S^0 fora das suas células. Um exemplo mais comum são as bactérias *chromatiaceae*. Elas utilizam o CO_2 como fonte de carbono, a luz como uma fonte de energia e sulfeto como doadores de elétrons, reação conhecida como fotossíntese anoxigênica, conforme descrito na Eq. 1.

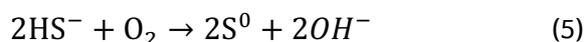
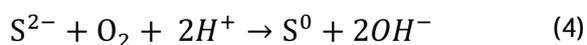


Neste caso, o sulfeto é convertido a enxofre elementar, o qual será depositado dentro das células, devido à ação de bactérias púrpuras, e fora das células em consequência da atividade das bactérias verdes (Bitton, 2005). Bactérias filamentosas de enxofre (*Beggiatoa*, *Thiothrix*) também realizam a oxidação do sulfeto para S^0 , que é depositado em grânulos (Madigan et al., 2010).

Madigan et al. (2010) afirmam que o (S^{2-}) pode ser oxidado a enxofre elementar em condições aeróbias, como mostra a reação (2).



A tecnologia de microaeração pode realizar a oxidação das formas de sulfeto para enxofre elementar por meio das reações de oxirredução 3, 4 e 5.



Para que essas reações realmente ocorram, a disponibilidade de oxigênio dissolvido no meio deve ser limitada; essa é a chave para o controle da microaeração na oxidação de sulfetos associada à obtenção de enxofre elementar no efluente e no lodo.

O presente trabalho teve como objetivo investigar a remoção de sulfetos e obtenção de enxofre elementar em reatores UASB associados à tecnologia de microaeração.

2 METODOLOGIA

O monitoramento do sistema experimental foi realizado em duas fases diferentes. Na primeira, foi monitorado um reator (R1); na segunda fase o reator (R2). Em ambas as fases, os reatores foram modificados para receber microaeração. Os períodos de operação dos reatores foram de 4 meses para cada reator. Os reatores microaerados possuem características distintas, as quais estão detalhadas na Tabela 1.

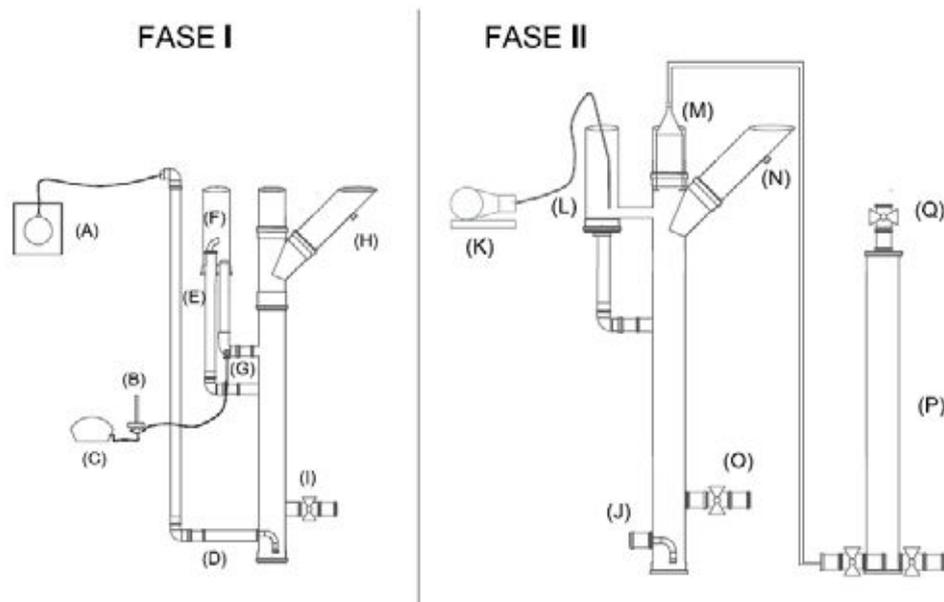
Tabela 1- Características dos reatores R1 e R2

Características	R1	R2
Volume útil (L)	10,4	24,8
Altura total (m)	1,42	1,50
Altura útil (m)	1,32	1,40
Diâmetro (mm)	100	150
Material Construtivo	PVC	PVC
Tempo de detenção hidráulica (h)	10,4 h	12 h
Vazão afluente (L/d)	24	50

2.1 Primeira fase

Nesta fase da pesquisa, o sistema experimental continha um reator UASB microaerado de fluxo de ar semicontínuo (R1), apresentado na Figura 1. O afluente era esgoto sanitário coletado no interceptor do setor leste da Companhia de Água e Esgoto da Paraíba – CAGEPA, responsável pelo sistema de esgotamento sanitário da cidade de Campina Grande - PB. O esgoto foi recalcado até um tanque de equalização (TE) com volume de 150 L, provido de agitador mecânico para promover a homogeneização. A alimentação do sistema ocorreu de forma contínua, utilizando uma bomba dosadora eletromagnética MF-DLXB-MA/AD operando 24 h por dia.

Figura 1- Reatores R1 e R2 monitorados durante a pesquisa



(A) – Bomba dosadora MF-DLXB-MA/AD; (B) - Fluxômetro de oxigênio (modelo FX050); (C) - Nebulizador (Nebular Plus®, Daru, Inhauma, RJ, Brasil); (D) - Afluente 1; (E) - Tubo de PVC 20 mm para retorno do efluente oxigenado; (F) - Compartimento com efluente oxigenado; (G) - Pedra Porosa; ; (H) - Efluente 1; (I) - Descarte de lodo 1; (J) - Afluente 2; (K) - Mini compressor de ar Pumb; (L) - Compartimento de aerção (M) - Separador trifásico;(N) - Efluente 2; (O) - Descarte de lodo 2; (P) - Mariote; (Q) - Entrada de líquido.

A microaeração ocorria durante 15 minutos, com intermitência de 60 minutos, totalizando 19 ciclos diários. Era utilizando um tubo de PVC com 20 mm de diâmetro (E), localizado a 80 cm de altura do fundo do reator, onde uma pedra porosa presente no interior do tubo injetava de forma distribuída o ar atmosférico fornecido por um nebulizador (C).

Devido ao equilíbrio hidrodinâmico, ocorria o deslocamento de líquido do reator UASB para o recipiente (F), apresentado na Figura 1, onde havia a microaeração. Logo depois, o efluente oxigenado escoava pelo tubo de PVC 20 mm para o interior do reator. Então o líquido microaerado se misturava com a massa líquida efluente.

A vazão de ar foi quantificada utilizando um fluxímetro de oxigênio (modelo FX050). Durante a operação, obteve-se uma média de 0,1 mL de ar por minuto, 1,5 L de ar por ciclo. Dessa forma era introduzida uma vazão de 30 L.d⁻¹, cerca de 7 LO₂.d⁻¹. Sabendo-se que o reator tratava 24 L de esgoto por dia, assegurando assim uma concentração de 0,29 LO₂.L⁻¹ de esgoto tratado.

O monitoramento do OD ocorreu com medições diárias, utilizando um respirômetro do tipo Beluga S32 com eletrodo YSI (Yellow Springs, OH, EUA). Antes de cada medição, os equipamentos foram calibrados seguindo método padrão fornecido no manual de cada equipamento. O eletrodo de oxigênio (YSI) era inserido no braço do reator R1 a uma profundidade de 30 cm com relação à saída do efluente. O respirômetro funcionou de forma contínua durante três dias, 24h por dia. Buscando evitar imprecisões causadas devido à colmatação ou desgaste da membrana do eletrodo (YSI), todos os dias dava-se uma pausa na captura de dados pelo software do equipamento, limpava-se a membrana e observava-se suas condições; caso necessário, a troca era realizada.

Para comprovar a difusão do oxigênio dissolvido do recipiente de microaeração para o interior do reator, as medições de OD também foram realiza-

das com o eletrodo inserido no recipiente do reator (20 cm) e no tubo de PVC central (30 cm), nas profundidades indicadas entre parênteses. Para diminuir imprecisões dos equipamentos, visando aumentar a qualidade dos dados, as medições de OD foram realizadas no reator microaeróbio e no reator controle anaeróbio (RC1).

2.2 Segunda fase

A investigação experimental da segunda fase consistiu na instalação, operação e monitoramento do Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (R2) microaerado, cujas características funcionais foram semelhantes às do reator R1, porém com vazão, TDH e técnica de microaeração diferentes. Além disso, o reator R2 possui um separador trifásico, como ilustrado na Figura 1. A operação teve início em junho de 2016 e fim em setembro do mesmo ano, com duração de 4 meses. Durante a pesquisa, os reatores foram operados sob condições ambientais idênticas. As características do reator estão contidas na Tabela 1.

O reator R2 foi submetido a microaeração com uma vazão de 10,3 L ar.d⁻¹, cerca de 2,4 L O₂.d⁻¹, medida utilizando o método volumétrico de acordo com o descrito por Barbosa (2017).

As medições de OD foram realizadas diariamente com um medidor de oxigênio do tipo Lutron DO-5519. Antes de cada medição, o equipamento era calibrado seguindo método padrão. O eletrodo de oxigênio era inserido no braço do reator (reator em forma Y), na profundidade de 30 cm em relação à saída do efluente. Assim como na primeira fase, nesta fase as medições de OD foram realizadas no reator microaeróbio e no reator controle anaeróbio (RC2).

2.3 Monitoramento

Os reatores R1 e R2 foram inoculados com lodo de reatores UASB microaerados, lodos adaptados a pequenas quantidades de oxigênio no meio. Após a inoculação, iniciou-se a fase de monitoramento e avaliação dos reatores em termos de matéria orgânica, sulfato, sulfeto e enxofre elementar. Visando um acompanhamento mais preciso do que está acontecendo no interior dos reatores, realizavam-se duas análises semanais dos parâmetros sulfato (método tubidimétrico 4500 E./APHA, 2012), sulfeto (método azul de metileno 4500 B/APHA) e enxofre elementar (JORGENSEN, 1979). Os parâmetros pH (método potenciométrico 4500/APHA, 2012), Alcalinidade total (método Kapp/BUCHAUER, 1998) e DQO (método da refluxação fechada 5220 C./APHA, 2012) foram analisados semanalmente. Para essas análises químicas foram coletadas amostras de (400 mL) dos afluentes e efluentes aos reatores, possibilitando assim a caracterização e avaliação do desempenho.

2.3.1 Quantificação do biogás

Na segunda fase da pesquisa, o monitoramento do reator R2 incluiu a quantificação do biogás. A medição da quantidade de biogás produzida durante a digestão anaeróbia foi realizada utilizando-se um mariote de 13 L de volume preenchido com água e conectado diretamente ao separador trifásico do reator, como retrata a Figura 1.

A cada 24h eram realizadas medições do volume de água expulso do sistema, que deve ser aproximadamente igual ao volume de biogás produzido neste tempo. Após as medições, o mariote voltava a ser preenchido com água, para possibilitar a quantificação no dia seguinte. Foram realizadas dez medições durante o último mês de operação do sistema.

2.3.2 Qualificação do biogás

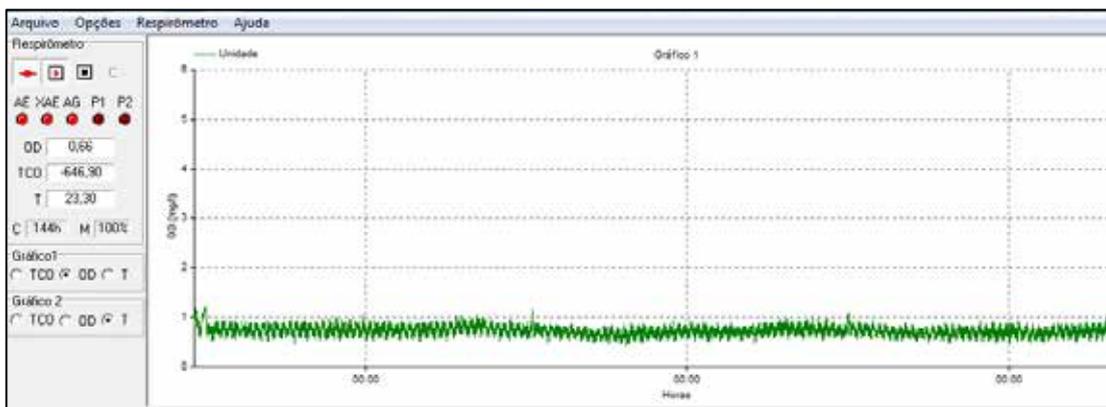
A qualificação do biogás foi realizada pelo equipamento denominado GasAlertMax-XTII, o qual mede as concentrações de metano (% v/v), oxigênio (% v/v) e sulfeto de hidrogênio (ppm). No caso da percentagem de metano, o equipamento mede a percentagem do lower explosive limit- LEL ou Limite inferior de explosividade, que posteriormente, por meio de cálculos, fornece o metano (% v/v). Para melhorar a qualidade das medições e possibilitar o uso deste equipamento com mais segurança, o biogás era coletado e diluído empregando-se um KitaGás de diluição de gases construído por Barbosa (2017). Para essas análises, eram coletados 60mL de biogás, inseridos no KitaGás, onde o biogás se mistura com ar, apresentando uma diluição de 16,66 vezes. Para garantir a mistura completa, aguardava-se 30 min; após este tempo, realizava-se a medida do metano e gás sulfídrico, utilizando o GasAlertMax-XTII. Antes de uma nova diluição, o KitaGás era lavado com ar, utilizando uma bomba a vácuo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Oxigênio dissolvido

Os resultados do monitoramento do oxigênio dissolvido podem ser observados nas Figuras 2, 3 e 4.

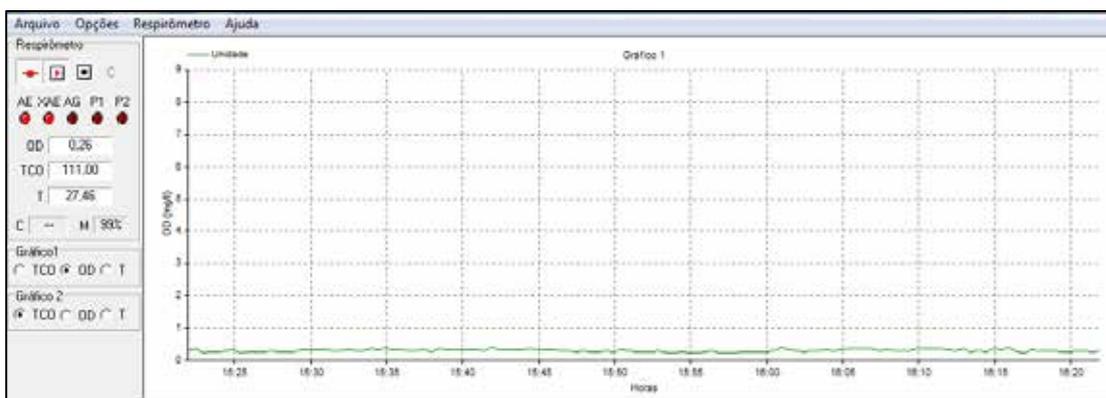
Figura 2 - Resultado da medição de OD em R1



Durante o monitoramento, o oxigênio dissolvido no reator R1 manteve-se na média de 0,79 mg O₂. L⁻¹. Como se pode observar na Figura 2, houve uma pequena variação na concentração

durante os três dias de monitoramento, que pode ser explicada pela variação da temperatura ao longo dos dias e noites do período experimental.

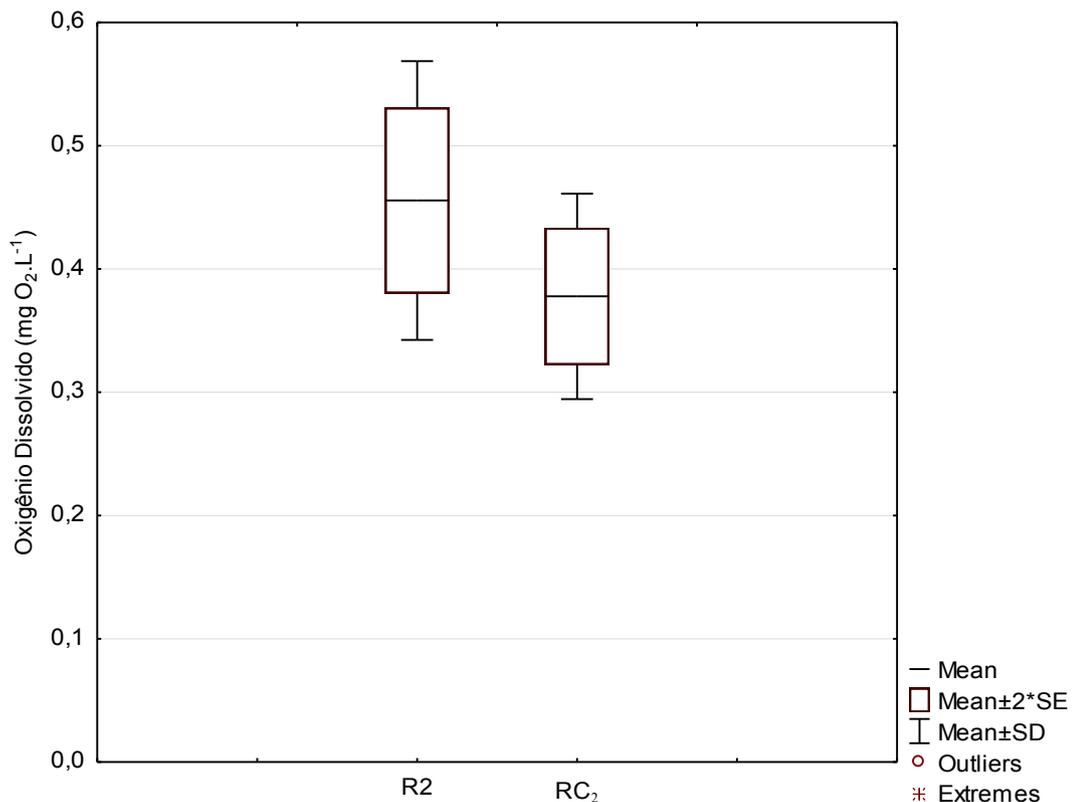
Figura 3 - Resultados das medições de OD em RC1



As concentrações de OD no reator anaeróbio RC1 mantiveram uma média de 0,25 mg O₂. L⁻¹. Como os reatores RC1 e RC2 são anaeróbios, esperava-se que não houvesse OD presente no meio líquido dos reatores, porém uma pequena concentração se manifestou durante as medições; esse fato foi observado em ambas as fases da pesquisa. Uma possível explicação para esse

caso é que o equipamento utilizado não tem sensibilidade adequada para medir baixas concentrações de OD. Considerando-se essas imprecisões, a concentração de OD realmente fornecida pela microaeração pode ser obtida com a diferença entre os valores médios medidos nos reatores microaerados e o valor médio medido nos reatores controle.

Figura 4 - Resultados das medições de OD em R2 e RC2



A concentração média encontrada nos reatores R2 e RC2 foi de $0,46 \pm 0,06$ mg O₂. L⁻¹ e $0,38 \pm 0,07$ mg O₂. L⁻¹, respectivamente. Então os reatores microaerados R1 e R2 mantiveram-se na média de $0,74$ mg O₂. L⁻¹ e $0,46$ mg O₂. L⁻¹ respectivamente. Considerando-se as imprecisões e subtraindo os valores obtidos nos reatores controle de suas respectivas fases, as médias de OD fornecidas pela microaeração são de $0,49$ e $0,08$ mg O₂. L⁻¹, para R1 e R2, respectivamente.

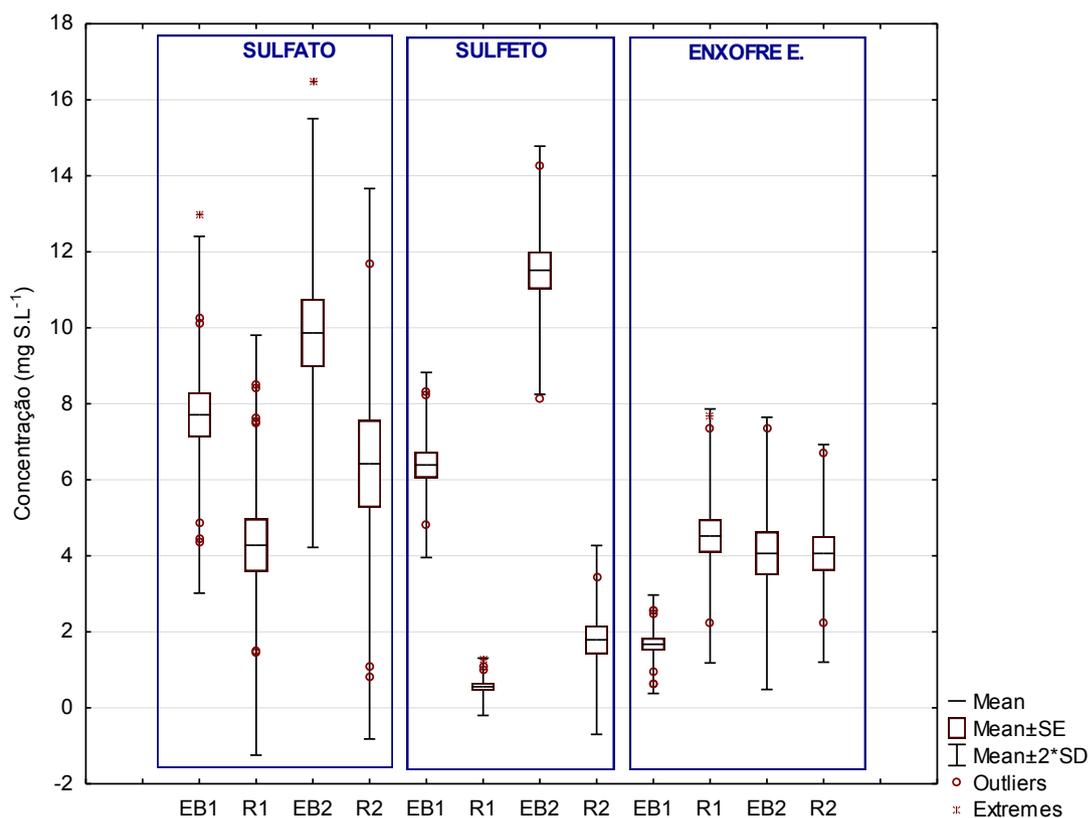
Segundo Janssen et al. (1995), a concentração de OD não é um parâmetro totalmente adequado para o controle da microaeração, tendo em vista que para a formação de enxofre elementar os reatores podem apresentar concentrações de oxigê-

nio dissolvido inferiores a $0,1$ mg O₂. L⁻¹, que é o menor limite de detecção de eletrodos de oxigênio facilmente disponíveis no mercado.

3.2 Sulfato, sulfeto total dissolvido e enxofre elementar

As concentrações de sulfato, sulfeto e enxofre elementar nos afluentes e efluentes foram monitoradas em ambas as fases desta pesquisa. Os resultados podem ser observados na Figura 5. Para melhor visualização, os afluentes e efluentes foram legendados da seguinte forma: EB1 – afluente (esgoto bruto fase 1), R1 – efluente do reator R1, R2 – efluente reator R2 e EB2 – afluente (esgoto bruto fase 2).

Figura 5 - Resultados de monitoramento dos parâmetros, sulfato, sulfeto e enxofre elementar



*Os números 1 e 2 se referem aos afluentes e efluentes das fases 1 e 2, respectivamente.

Com relação ao parâmetro sulfato, analisando na Figura 5, tem-se as concentrações médias para o EB1: $7,7 \pm 2,3 \text{ mgS-SO}_4\text{-L}^{-1}$, R1: $4,3 \pm 2,8 \text{ mgS-SO}_4\text{-L}^{-1}$, EB2: $9,9 \pm 2,8 \text{ mgS-SO}_4\text{-L}^{-1}$ e R2: $6,4 \pm 2,9 \text{ mgS-SO}_4\text{-L}^{-1}$. Os afluentes dos reatores monitorados durante o período experimental mantiveram-se numa concentração média de sulfato variando entre 7,7 e 9,9 $\text{mgS-SO}_4\text{-L}^{-1}$, valores que se encontram dentro da faixa dos citados por Metcalf & Eddy (2003), o qual considera concentrações de sulfato variando entre 6,7 e 16,7 $\text{mgS-SO}_4\text{-L}^{-1}$ para esgotos tipicamente domésticos.

As eficiências de remoção deste parâmetro foram de 44% e 35% nos reatores R1 e R2, nessa ordem. Essa redução de sulfato denota que, apesar da ocorrência da microaeração, as bactérias reductoras de sulfato não foram totalmente inibidas, pois os efluentes dos reatores tiveram reduções consideráveis nas concentrações deste compos-

to. Além disso, a microaeração pode proporcionar condições favoráveis para que o sulfato reduzido no início do processo para formas reduzidas de enxofre seja oxidado, ressurgindo como sulfato.

O parâmetro sulfeto total dissolvido manteve-se na média de EB1: $6,41 \pm 1,31 \text{ mgS-S}^{-2}\text{-L}^{-1}$, efluente do R1: $0,55 \pm 0,36 \text{ mgS-S}^{-2}\text{-L}^{-1}$, EB2: $11,5 \pm 1,6 \text{ mgS-S}^{-2}\text{-L}^{-1}$ e efluente do R2: $1,8 \pm 1,2 \text{ mgS-S}^{-2}\text{-L}^{-1}$. Os reatores mantiveram as eficiências de remoção de sulfeto total dissolvido: 91% e 84%, para R1 e R2, respectivamente. As concentrações de sulfeto total dissolvido presente no afluente aos reatores desta pesquisa variaram de 6,41 a 11,5 $\text{mgS-S}^{-2}\text{-L}^{-1}$; estes valores são considerados elevados para o esgoto bruto, fenômeno que pode ser associado ao racionamento de água que se iniciou na cidade de Campina Grande - PB. Outro fator que pode influenciar a concentração de sulfeto é a extensão da rede coletora de esgotos. Em cidades com rede co-

litora extensa, o esgoto permanece mais tempo na rede, favorecendo a ocorrência da sulfetogênese. Além dos fatores citados, a elevada concentração de sulfeto no afluente também pode estar relacionada ao fato de que durante a pesquisa o esgoto era bombeado do interceptor leste, com repouso em poço úmido, que inevitavelmente acumula lodo e favorece a ocorrência da sulfetogênese. Após o bombeamento, o esgoto bruto passava apenas por peneira; não esteve sujeito a agitação intensa, não permitindo o desprendimento do sulfeto produzido, conforme afirma Campos et al., (1999).

A aplicação da microaeração proporcionou eficiências de remoção de sulfetos superiores aos resultados obtidos por Lima et al., (2015), que operaram um reator UASB com adição de oxigênio na manta de lodo, no qual obtiveram uma redução de 81% do sulfeto, mantendo uma concentração de oxigênio dissolvido entre 0,6 e 1,2 mg O₂. L⁻¹. Esses resultados se aproximam das eficiências encontradas por Sousa et al. (2016a), que operaram um reator anaeróbio híbrido e um reator UASB microaerado e alcançaram eficiências de 89% e 79% na remoção de sulfeto total dissolvido, respectivamente – valores muito próximos aos encontrados nos reatores R1 e R2, nesta ordem. Krayzelova et al. (2014), operando um reator microaerado com volume de 2,7L e com vazão de ar de 1L por dia, tratando efluente de cervejaria a uma temperatura de 37°, obtiveram uma remoção de 74% de sulfeto; no entanto, a relação O₂/S foi menor do que a utilizada no reator R1. O reator R2 removeu 84% do sulfeto afluente, valor inferior aos resultados obtidos em R1. Essa diminuição pode estar ligada à maior concentração de sulfeto afluente e à menor quantidade de ar adicionada ao reator.

As eficiências na remoção de sulfetos foram suficientes para proporcionar concentrações baixas de sulfeto dissolvido, com valores variando de 0,55 a 0,95 mg S-S²⁻. L⁻¹, resultados semelhantes aos obtidos por Sousa et al. (2016a). Isso reafirma a aplicabilidade de reatores UASB microaerados na oxi-

dação de sulfetos dissolvidos, tecnologia com baixo custo de implantação quando comparada à remoção química e outros métodos de remoção de odor.

As concentrações de enxofre elementar foram monitoradas tanto no afluente como no efluente de cada reator. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 5. As médias encontradas foram de EB1: 1,7 ± 0,6 mg S-S⁰.L⁻¹, R1: 4,5 ± 1,6 mgS-S⁰.L⁻¹, EB2: 4,1 ± 1,7 mgS-S⁰.L⁻¹ e R2: 4,1 ± 1,1 mgS-S⁰ L⁻¹.

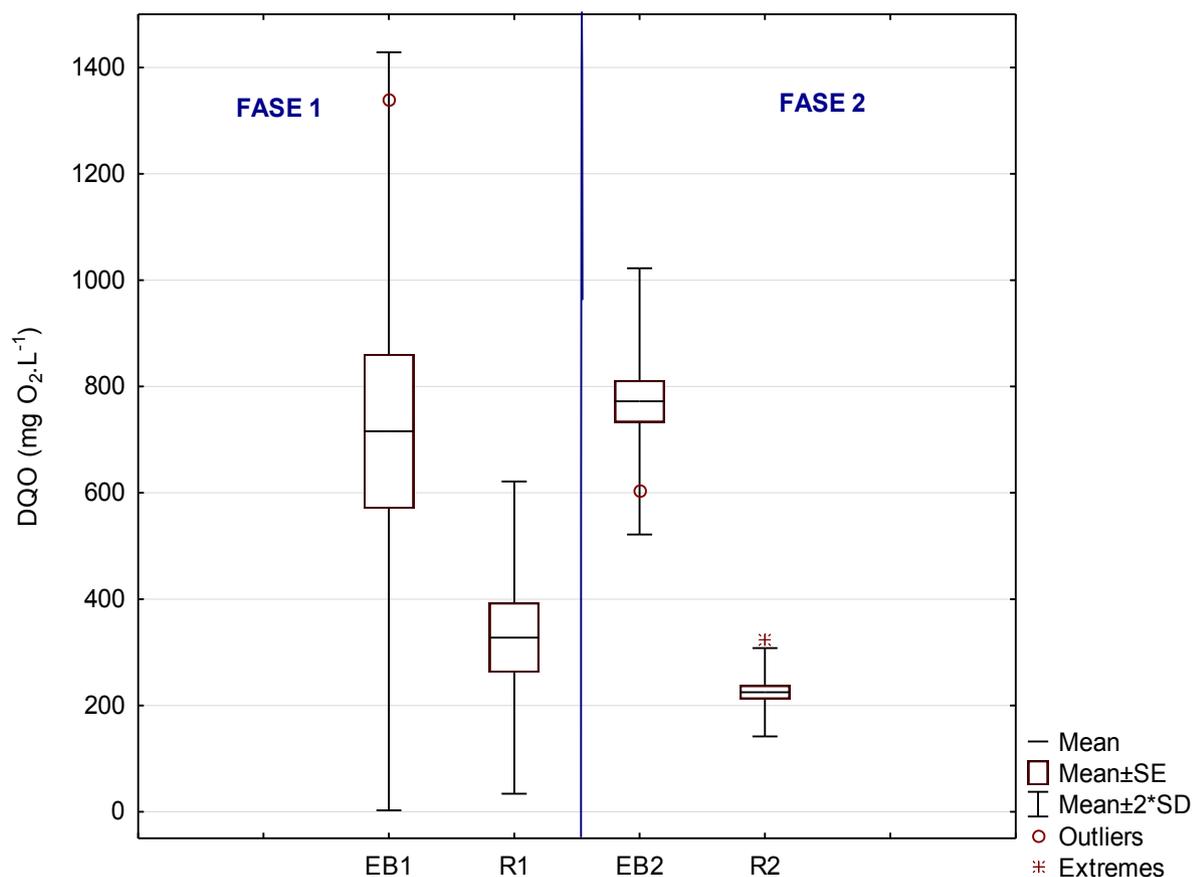
No balanço de massa, considerando todas as formas de enxofre afluentes aos reatores R1 e R2, o enxofre presente no efluente na forma de enxofre elementar foi de 28,5% e 16%, respectivamente. No lodo dos reatores foram encontrados 7% e 18,5% respectivamente, na forma de S⁰. Os resultados obtidos na primeira fase se assemelham aos obtidos por Krayzelova et al. (2014) e Sousa et al. (2016a). Krayzelova et al. (2014) operaram um reator microaeróbio com vazão de ar correspondente à razão estequiométrica de O₂/S (0,5 mol O₂ por 1 mol de S²⁻) e obtiveram uma recuperação de enxofre elementar de 33% do enxofre total.

No reator R1, considerando-se todas as formas de enxofre no afluente, efluente, lodo de inóculo e lodo de descarte, obteve-se 84% de enxofre quantificado no final do tratamento. Lima et al. (2015) conseguiram ao final do tratamento valores variando entre 67% e 69% de enxofre, levando em consideração os parâmetros (sulfato e sulfeto). Então o reator R1 teve aproximadamente 17% mais enxofre total (sulfeto, sulfato e enxofre elementar) obtido ao final do processo de tratamento. Uma explicação possível para isso é a quantidade de parâmetros levados em consideração nesta pesquisa, que inclui o sulfato, sulfeto e enxofre elementar afluente e efluente. Além disso, as técnicas de microaeração com vazão de ar e local de entrada de ar foram distintas, fatos que podem justificar essa diferença no enxofre total encontrado na saída dos sistemas.

3.3 Remoção de material carbonáceo

As concentrações de DQO foram monitoradas tanto no afluente como no efluente de cada reator. Os resultados obtidos na primeira fase podem ser observados na Figura 6.

Figura 6 - Resultado do monitoramento do parâmetro DQO



A concentração média de DQO total encontrada durante o monitoramento foi de: EB1: 715 ± 206 mgO₂.L⁻¹, R1: 327 ± 126 mgO₂.L⁻¹, EB2: 772 ± 105 mgO₂.L⁻¹ e R2: 224 ± 30 mgO₂.L⁻¹. As eficiências de remoção de material carbonáceo foram de 54% e 71%, nas fases 1 e 2, respectivamente. Resultados similares foram obtidos por Van der Zee et al. (2007) que operaram um reator anaeróbico e posteriormente microaeróbico, onde não identificam diferença significativa na eficiência de remoção de DQO com valores de 86,3% ± 0,7% e 86,6% ± 0,7% para as fases microaeróbia e anaeróbia, respectivamente. Por outro lado, Sousa et al. (2016b) encontraram diferença e afirmam que o aumento

na eficiência da remoção de DQO é atribuído principalmente à oxidação facultativa da matéria orgânica pela presença de oxigênio, ou efeito da diminuição da quantidade de sulfeto no interior do sistema, conseqüentemente, menor toxicidade.

3.4 Biogás

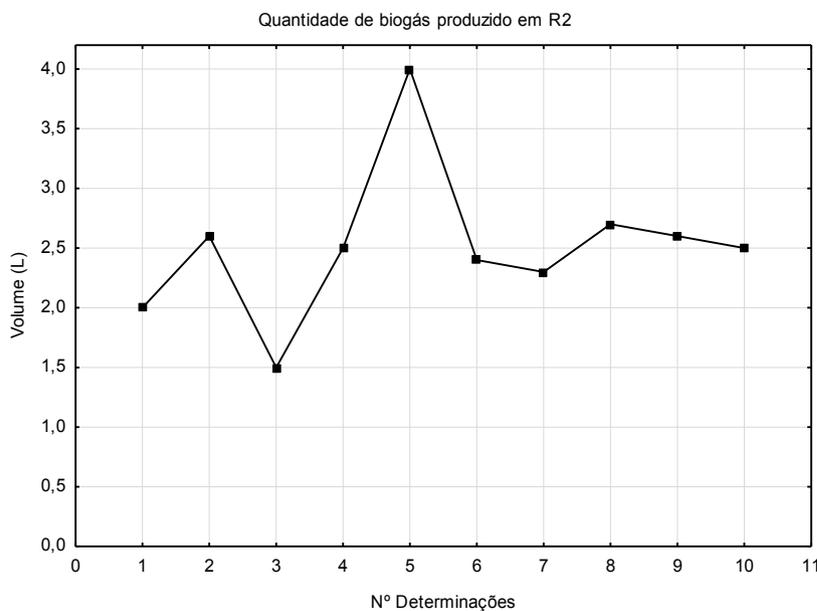
3.4.1 Quantificação do biogás

O monitoramento da quantidade e qualidade do biogás produzido nos reatores anaeróbicos é muito importante para o entendimento dos processos envolvidos durante o tratamento, assim como as

rotas da matéria orgânica e do enxofre. A quantificação do biogás e a qualificação do biogás dos reatores foram monitoradas apenas na segunda fase. Na Figura 7 estão apresentados os resulta-

dos da quantificação do biogás, durante as medições, a temperatura ambiente numa média de 27° C, e a altitude de aproximadamente 550 m acima do nível do mar.

Figura 7 - Perfil de volume de biogás produzido no reator R2



O volume de biogás produzido pelo processo manteve-se na média de $2,51 \pm 0,63 \text{ L.d}^{-1}$. Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), a média de volume de biogás encontrada foi de $2,12 \text{ NL. d}^{-1}$ e $6,31 \text{ NL. d}^{-1}$ para os reatores R2 e RC2, respectivamente. A produção de biogás é diretamente proporcional à carga orgânica aplicada ao reator, então no reator RC₂ esperava-se uma maior quantidade de biogás produzido, pois a carga afluenta era o dobro da carga afluenta ao reator R2. Porém, a diferença de volume de biogás encontrada superou as expectativas. Visando a uma melhor comparação entre a quantidade de biogás produzida nos reatores, fez-se necessário calcular a quantidade de biogás específica (NmL biogás / NL de esgoto tratado). Levando em consideração a vazão de esgoto afluenta aos reatores e a produção de biogás, tem-se proporções de 42,3 NmL e 63,1 NmL de biogás por litro de esgoto tra-

tado, para os reatores R2 e RC2, respectivamente. Comparando os volumes específicos de biogás produzido, vemos que a quantidade de biogás quantificada no reator controle foi 49% superior à do reator R2. Como o reator R2 teve eficiências similares na remoção de DQO, as quantidades específicas de biogás produzido nos reatores deveriam ser próximas. Uma possível explicação é o vazamento de biogás através das extremidades abertas do reator R2; como visto na metodologia, ele tem o decantador e o braço expostos para atmosfera, o que favorece a perda de parcela do biogás. Então, para melhores resultados na quantificação do biogás, recomenda-se que os reatores sejam totalmente fechados.

A variação da quantidade de biogás produzida nos reatores UASB é comum. Lobato (2011) operou reatores UASB em escala real e, em situação

operacional típica, obteve uma média de 85,6 e no mínimo 46,4 mL de biogás por litro de esgoto tratado. Souza et al (2012) operaram três reatores UASB, com TDH de 5, 7 e 12h, obtiveram 69, 88 e 75 mL de biogás por litro de esgoto tratado, respectivamente.

Normalmente, os reatores microaerados tendem a ter uma maior produção específica de biogás, principalmente devido à injeção de ar, que em sua composição tem nitrogênio gasoso, o qual é praticamente inerte aos processos envolvidos, então passa a compor o biogás quantificado. Krayzelova et al. (2014) obtiveram uma produção de biogás de $8,5 \pm 2,0$ e $9,6 \pm 1,6$ L.d⁻¹ nos reatores anaeróbio e microaeróbio, respectivamente. E ainda

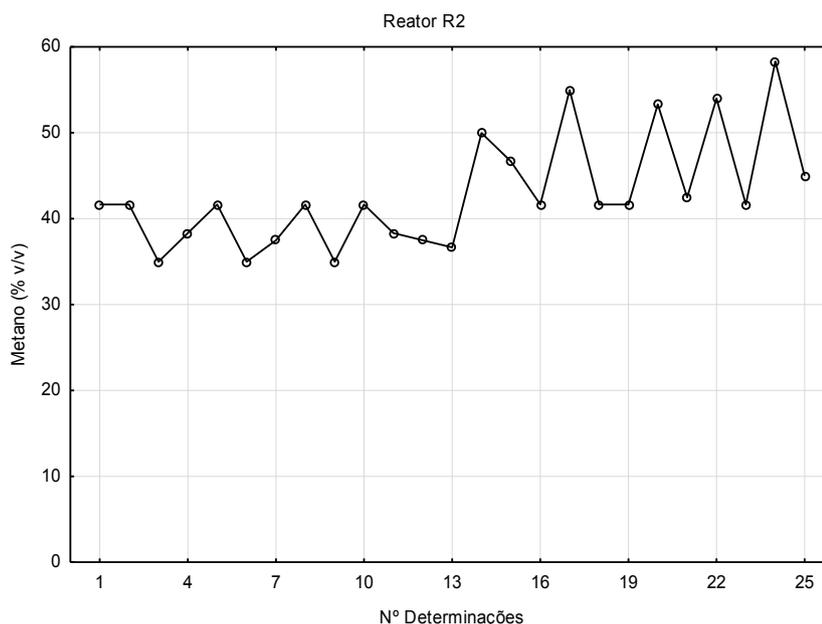
afirma que a maior produção de biogás no reator microaeróbio (8% de aumento) foi causada pelo nitrogênio dosado com ar (0,8 L.d⁻¹), inerte a qualquer processo, portanto, escapa no biogás.

3.4.2 Qualificação do biogás

3.4.2.1 Metano

O metano é um gás energético, com elevado poder calorífico, gerado em reatores anaeróbios. Esse biogás pode ser reaproveitado na geração de energia elétrica, então é de grande interesse o monitoramento da concentração de metano presente no biogás dos reatores. A proporção de metano no biogás tem seus resultados expostos na Figura 8.

Figura 8 - Resultados do monitoramento do metano em R2



A concentração média de metano no reator microaerado (R2) foi de 43% v/v, com valor mínimo de 35% e máximo de 58% entre os 25 dados obtidos no monitoramento. Liu et al. (2015) afirmam que a produção de metano no tratamento de esgotos é altamente dinâmica, com mudanças rápidas causadas pelas operações da estação de tratamento.

Diferentes taxas de produção também foram observadas no verão e no inverno indicando uma variação sazonal. Van Haandel e Letinga (1994) constataram que reatores UASB convencionais tratando esgoto sanitário produzem um biogás constituído por uma maior proporção de metano (70-80% v/v). Lobato, (2011) afirma que as concentrações de

metano no biogás de reatores UASB convencionais podem variar de 60 a 85%.

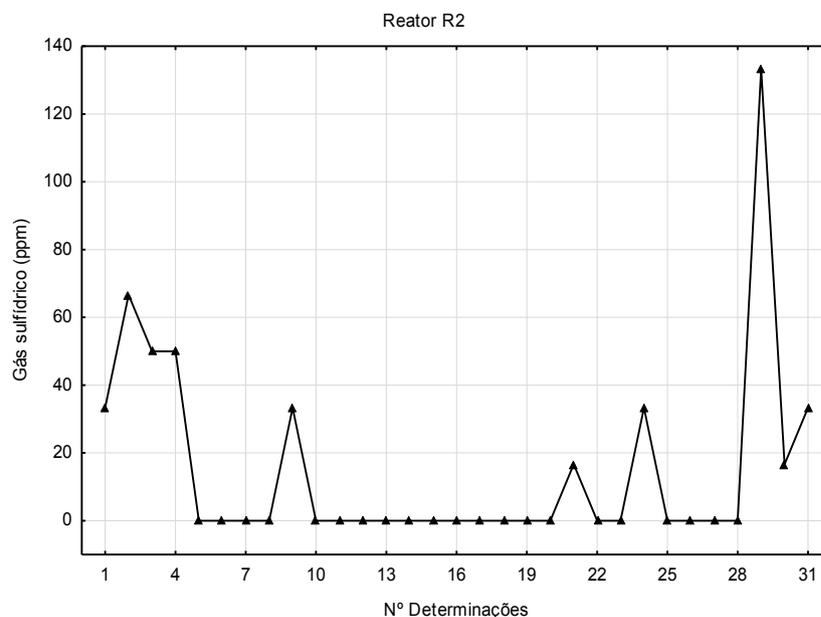
Operando reatores microaerados e tratando lodos com adição de 0,25 NL de oxigênio por litro, a uma temperatura de 35°C, Díaz et al. (2011) encontraram pequenas variações na concentração de metano, o biogás produzido com concentração média de aproximadamente 60%. Afirmam ainda que, nas condições do estudo, a oferta limitada de oxigênio não reduziu o conteúdo energético do biogás. Sousa et al. (2016b), operando um reator microaeróbio, observaram uma concentração média de metano de 52,4%. Krayzelova et al. (2014) encontraram concentração de metano no biogás de 75% e 77% (após subtração de nitrogênio) nos reatores microaeróbios e anaeróbio, respectivamente. Díaz et al. 2010

afirmam que a microaeração pode causar diluição do biogás devido à entrada de nitrogênio gasoso junto ao ar da microaeração, podendo reduzir a concentração de CH_4 , a eficiência energética do biogás e consequentemente o poder calorífico do biogás.

3.4.2.2 Gás Sulfídrico

O biogás é constituído de vários compostos, sendo o sulfeto de hidrogênio o principal composto tóxico. Além disso, é altamente solúvel e capaz de provocar corrosão, e ainda cria problemas de odores em torno das instalações onde é produzido. Então é de grande interesse o monitoramento da concentração de sulfeto presente no biogás dos reatores. Os resultados obtidos são revelados na Figura 9.

Figura 9 - Resultado do monitoramento do gás sulfídrico presente no biogás



Durante a pesquisa, a concentração média de gás sulfídrico presente no biogás do reator microaeróbio R2 foi de 15 ppm (0,0015%). Resultados 99% inferiores aos valores encontrados por Van Haandel e Lettinga (1994), que afirmam que a concen-

tração de H_2S no biogás de reatores UASB varia de 1000 a 4000 ppm, 0,1% a 0,4% do biogás. Agrawal et al. (1997) reportam concentrações de H_2S no biogás de reatores UASB entre 0,11 e 0,39%. Lobato (2011) afirma que a concentração de H_2S

no biogás de reatores UASB em escala real varia de 1000 a 2000 ppm, ou seja, de 0,1 a 0,2 %. Sousa et al. (2016b) antes da lavagem cáustica, obtiveram uma média de gás sulfídrico no biogás de 0,21%; após esse tratamento químico, a eficiência de remoção chegou a 100%. Em reator microaerado, Sousa et al. (2016b) encontraram uma concentração de 0,28% de gás sulfídrico no biogás em reator anaeróbio; após a microaeração, essa concentração passou para 0,02%, caracterizando uma remoção de 93%. Krayzelova et al. (2014) observaram uma remoção de 73% de H_2S no biogás. Utilizaram a técnica de microaeração e, após 10 dias do início da injeção de ar, a concentração de H_2S se aproximou de zero por quase um mês. Diaz et al. (2010) avaliaram o desempenho do O_2 puro, ar e nitrato como reagentes oxidantes para remoção microaeróbia de H_2S presente no biogás produzido durante a digestão anaeróbia de lodo. Foram injetados no headspace do biorreator, enquanto o nitrato foi adicionado à recirculação do lodo. Em todos os casos, a eficiência de remoção de sulfeto do biogás se manteve acima dos 97%, e assim como nos casos anteriores, a concentração de sulfeto no biogás se aproximou de zero.

4 CONCLUSÃO

As vazões de ar variando de 10 a 30 $L \cdot d^{-1}$ proporcionaram concentrações de oxigênio dissolvido de 0,40 a 0,76 $mg O_2 \cdot L^{-1}$. A melhor eficiência na oxidação de sulfetos à enxofre elementar foi encontrada na presença de 0,76 $mg O_2 \cdot L^{-1}$, com adição de 1,25 L de ar por litro de esgoto tratado, com relação molar de aproximadamente 24 $mmol O_2 / mmol S$.

A tecnologia de microaeração teve eficiências de remoção de sulfetos variando de 84% a 94%. Os resultados mais expressivos na obtenção de enxofre elementar tiveram eficiências próximas a 28% do enxofre total afluente, na qual a razão molar foi maior.

A microaeração no meio líquido propiciou uma redução significativa da quantidade de gás sulfídrico presente no biogás. Nesta pesquisa encontrou-se uma média de 8,8 ppm de H_2S no biogás do reator UASB microaerado equivalente a 0,0009 % v/v, enquanto no biogás do reator controle a concentração de gás sulfídrico manteve-se na média de 264 ppm, com valor máximo de 1100 ppm.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem à Finep, ao CNPq e à Capes pelo incondicional apoio concedido em termos de rubrica de custeio, capital e bolsa de estudo para a realização deste trabalho.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRAWAL, L. K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of Dilute Wastewater in a UASB Reactor at a Moderate Temperature: Performance Aspects. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v.83, n.2, p.179-184, 1997.
- AWWA/APHA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington. 2012.
- BARBOSA, R. A., 2017. **Remoção de sulfetos e obtenção de enxofre elementar em reatores UASB com adição de oxidantes**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). 102 f. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande - PB.
- BITTON, G. 2005. **Wastewater Microbiology**. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc.
- BUCHAUER, K. A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to wastewater and sludge treatment processes. **Water SA**, v. 24, n. 1, p. 49-56, 1998.
- CAMPOS, J. R.; PAGLIUSO, J. D. **Tratamento de Gases Gerados em Reatores Anaeróbios. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. J. R.C. (coordenador). Rio de Janeiro, ABES: 464 p. 1999.
- DÍAZ, I.; LOPES, A.C; PÉREZ, S.I.; FDZ-POLANCO, M., 2010. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7724-7730.
- DÍAZ, I.; PÉREZ, S.I.; FERRERO, E.M.; FDZ-POLANCO, M., 2011. Effect of oxygen posing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. **Bioresource Technology**, v.102, p.3768-3775.

- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M., 2006. Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**. v. 5, p. 3–19.
- JANSSEN, A.J.H.; SLEYSER, R.; VAN DER, K.A.A.; JOCHEMSEN, A.C.; BONT-SEMA J.; LETTINGA, G., 1995. Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor. **Biotechnol Bioeng.**, v 47, p. 327–333.
- 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. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 15, p. 389–397.
- JORDÃO, E.P. e PESSÔA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6ª Edição. ABES, Rio de Janeiro, 2011. 969 p.
- JORGENSEN, B.B.; KUEN, J. G.; COHEN, Y., 1979. Microbial Transformations of sulfur Compounds in a Stratified Lake (Solar Lake, Sinai). **Lymnology and Oceanografym**. v. 24, n 5, p. 799–822.
- KRAYZELOVA, L.; BARTACEK, J.; KOLESAROVA, N.; JENICEK, P. 2014. **Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor**. V. 172, p. 297–302. <doi: Http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.056>.
- LIMA, J.F. SOUSA, J.T. LIMA, D.A. HENRIQUE, I.N. SANTOS, E.V.M. Control and removal of sulfides in anaerobic reactors treating sewage. **DAE**, 2015.
- LIU, Y.; SHARM, R.K.; FLUGGEN, M.; O'HALLORAN, K.; MURTHY, S.; YUAN, Z., 2015. Online dissolved methane and total dissolved sulfide measurement in sewers. **Water research**. v. 68, p. 69–118.
- LOBATO, L. C. D. S. **Aproveitamento Energético De Biogás Gerado Em Reatores UASB Tratando Esgoto Doméstico**, 2011. 186 f. Tese (Doutorado em Saneamento) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- MADIGAN. M. T., et al., 2010. **Microbiologia de Brock**. 12ª Ed. Porto Alegre: Armad. p. 1160.
- METCALF & EDDY INC., 2003. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill Books, 1815p.
- SOUSA, M. R.; OLIVEIRA, C. J. S.; LOPES, A. C.; RODRIGUEZ, E.R.; HOLANDA, G.B.M.; LANDIM, P.G.C.; FIRMINO, P. I. M.; DOS SANTOS, A. B., 2016b. Technical, Economical, and Microbiological Aspect of the Microaerobic Process on H₂S Removal for Low Sulfate Concentration Wastewaters. **Biochem Biotechnol**, <doi:10.1007/s12010-016-2174-9>.
- SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L.; MELO, G. C. B., 2012. Methane and hydrogen sulfide emissions in UASB reactors treating domestic wastewater. **Water Science & Technology**. v. 65.7, p 1229–1237.
- SOUSA, J.T.; LIMA, J.F.; SILVA, V.C.; LEITE, V.D.; LOPES, W.S., 2016a. Recovery of elemental sulphur from anaerobic effluents through the biological oxidation of sulphides. **Environmental Technology**. V 38:5, p 529–537, <doi:10.1080/09593330.2016.1201148>.
- VALLERO, M.V.G.; SIPMA J.; ANNACHHATRE, A.; LENS, P.N.L.; HULSHOFFPOL, L.W., 2003. Biotechnological treatment of sulfur-containing wastewaters. In: Fingerman M & Nagabhushanam R (Eds) **Recent Advances in Marine Biotechnology**. Bioremediation Science. Publishers, Enfield, NH, USA, v. 8, p. 233–268.
- VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S.; GARCIA, P. A. 2007. **Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments**. **Bioresource Technology**, v. 98, n.3, p. 518–524, 2007.
- VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G., 1994. **Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate**. 1 ed. John Wiley and Sons, 222 p.
- 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>. Acesso em: 01jun2015.