

## UTILIZAÇÃO DE NITRATO COMO ACEPTOR FINAL DE ELÉTRONS, NA OXIDAÇÃO DE SULFETOS PROVENIENTES DE EFLUENTE DE REATORES ANAERÓBIOS.

Iasmyn Vasiljevic Mendes Matias Bezerra<sup>1</sup>  
Luciana Leôncio Bertino Cabral<sup>2</sup>  
José Tavares de Sousa<sup>3</sup>

### RESUMO

A emissão de gases odoríficos oriundos do tratamento anaeróbio, produzido pelos compostos reduzidos de enxofre presentes nesses efluentes, pode ser inibida através do uso de nitrato como oxidante. Diante disso, a presente pesquisa teve como objetivo a utilização de nitrato como acceptor final de elétrons no processo de oxidação dos sulfetos, através de um filtro anóxico. Esse filtro era alimentado com 50% de um efluente nitrificado oriundo de sistema de lodo ativado e 50% de um efluente rico em sulfeto advindo de reator UASB, ambos tratando esgotos domésticos. O trabalho foi realizado em duas fases com tempos de detenção hidráulicas de 4 e 8 horas, respectivamente. Na fase 1 em termos percentuais ocorreu uma remoção maior de sulfetos do que a fase 2, porém leva-se em consideração que na primeira fase o sulfeto advindo dos efluentes já entrava no reator com baixas concentrações. Efetivamente ocorreu oxidação das formas reduzidas de enxofre, minimizando o mau odor gerado no sistema anaeróbio, devido, sobretudo a sulfetogênese, processo corriqueiro na digestão anaeróbia.

**Palavras-chave:** Tratamento anaeróbio, nitrato, sulfeto, remoção de odor.

### INTRODUÇÃO

O tratamento anaeróbio vem surgindo como excelente alternativa devido as suas vantagens em relação ao tratamento aeróbio, seu baixo custo de implantação e operação, baixa produção de biomassa e baixo consumo de energia são fatores que agregam valores nas aplicações desses sistemas (CHERNICHARO, 2007). Dentre as tecnologias utilizadas para tratar

<sup>1</sup> Graduando do Curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, [iasmynvasiljevic@gmail.com](mailto:iasmynvasiljevic@gmail.com);

<sup>2</sup> Mestre em ciências e tecnologia ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, [llucianaleoncio@hotmail.com](mailto:llucianaleoncio@hotmail.com);

<sup>3</sup> Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UEPB, Campina Grande, PB, [tavaresuepb@gmail.com](mailto:tavaresuepb@gmail.com);

Projeto de Pesquisa do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC, financiado pelo Conselho Nacional de Pesquisa – CNPQ.

efluentes, o filtro anaeróbio caracteriza-se pela formação de biofilme através de um material de suporte que atua na biodegradação da matéria orgânica presente.

No entanto, essa tecnologia de tratamento ainda apresenta alguns percalços impossibilitando que o efluente tratado atenda as exigências ambientais, isto porque, no processo que ocorre em reatores anaeróbios, tem-se uma remoção em torno de 70% de matéria orgânica, além de baixa remoção de nutrientes. Outro problema apresentado por esse tipo de tratamento está na pequena aceitação da sociedade aos tratamentos descentralizados, isso devido à presença gases que exalam maus odores.

O processo da sulfetogênese é o principal problema, sendo responsável pela produção de sulfetos, esses compostos que além de causar a emissão gasosa odoríferas, sendo identificado na atmosfera mesmo em baixas concentrações, também tem alto poder de toxicidade aos humanos, ocasiona corrosão nas tubulações das estruturas de concreto e influência negativamente no processo de metanogênese.

Por esses motivos, a aplicação do tratamento anaeróbio, apesar das várias vantagens que apresenta, encontra-se dependente à presença de unidades de pós-tratamento nos sistemas, as quais são responsáveis pela compatibilidade ambiental e estética dos efluentes (GLÓRIA, 2009; GARCIA, 2012).

Quanto à existência de mau odor no efluente, torna-se necessário a remoção dos sulfetos gerados durante o tratamento anaeróbio de esgotos sanitários, sobretudo, por meio de tecnologias que removam simultaneamente as formas reduzidas de enxofre (Sousa, et al, 2016).

A oxidação de sulfetos utilizando o nitrato como acceptor de elétrons promove a redução de concentrações de nitrato, convertendo os sulfetos em formas menos inconvenientes ao tratamento (SOUZA, 2011). A interligação entre os ciclos do nitrogênio e do enxofre possibilitam a remoção destes dois compostos, além de reduzir a produção do lodo em excesso nos sistemas de tratamentos de efluente (FORESTI et al., 2006).

A presente pesquisa teve como objetivo a implantação e monitoramento de um Filtro Anóxico com biomassa aderida em meio suporte de poliuretano, avaliando: 1) a aplicação de nitrato como agente oxidante como um pós-tratamento referente ao já aplicado tratamento anaeróbio em um reator UASB, visando à remoção de sulfeto através de sua redução a enxofre elementar ou sulfato 2) comparar a eficiência da aplicação de determinada concentração de nitrato no sistema operacional e 3) verificar a relação entre as concentrações

de N/S/DQO que propicie melhor remoção de sulfetos em tratamentos anóxico de esgotos domésticos, através da introdução de nitrato ao sistema anóxico.

Os resultados obtidos podem definir critérios para aplicação do nitrato como agente oxidante no pós-tratamento anaeróbico e consequente remoção de sulfeto, minimizando o mau odor proveniente do mesmo.

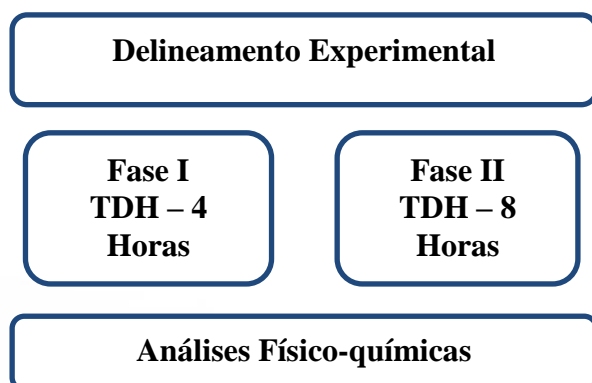
## **METODOLOGIA**

A pesquisa foi realizada na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), pertencente a Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA) cedida a UEPB para utilização na realização de pesquisas, sendo localizada na cidade de Campina Grande-PB.

O afluente para alimentação do sistema experimental teve a finalidade de diminuir a carga orgânica de entrada, condicionando o desenvolvimento de organismos desnitrificantes autotróficos, proveniente de dois reatores, sendo um originado de um reator UASB, com eficiência de remoção de material carbonáceo de 70% e uma concentração média de sulfeto em torno de 10 mg S-STD/L, enquanto a outra porção do afluente foi caracterizado por ter uma concentração média entre 30 e 40 mg de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, oriundo de um filtro de areia. A coleta desses afluentes foi realizada diariamente e armazenada em um reservatório e posteriormente foi aplicado um TDH nas condições planejadas, conforme o fluxograma das etapas metodológicas descritas na Figura 1.

A pesquisa foi realizada em duas fases, sendo a primeira fase utilizada de um Tempo de Detenção Hidráulica – TDH de 4 horas e a segunda fase com um TDH de 8 horas. Foi realizado então um comparativo entre a fase I e II.

Figure 1: Fluxograma do delineamento experimental da pesquisa.

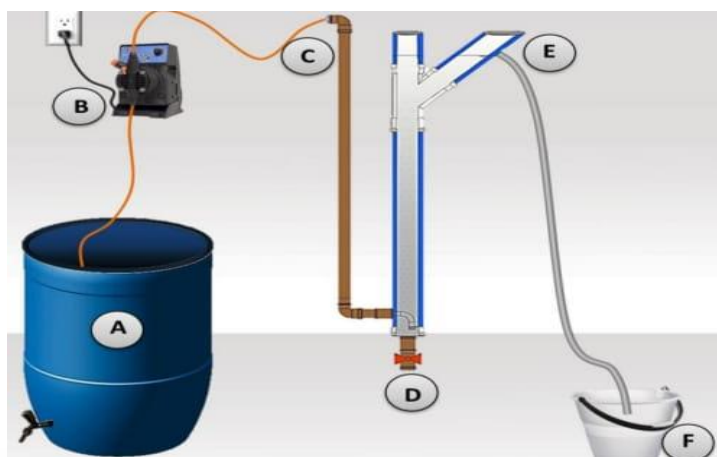


O Filtro Anóxico foi preenchido com espumas de poliuretano, utilizada como meio suporte para agregar biofilme, este material foi cortado em cubos com arestas de 2 cm e apresentou volume de vazios de aproximadamente 97%. O reator foi construído com material de PVC, com o volume útil de 2 litros, com 50mm de diâmetro e 90 cm de altura, conforme a Figura 2.

As análises foram baseadas em testes físico-químicos, que caracterizam e correlaciona a concentração de nitrato na oxidação do sulfeto. Os indicadores de acompanhamento foram: Demanda Química de Oxigênio (DQO), alcalinidade total e potencial Hidrogeniônico (pH), nitrato, nitrito, íon amônio, enxofre elementar, sulfato e sulfeto. A DQO, alcalinidade total, pH e sulfeto tiveram como referência os métodos do APHA/AWWA/WEF (2012). A análise de enxofre elementar seguiu o método de Cloreto de Bário de Jorgensen et al. (1979).

As análises de nitrato, nitrito, sulfato e amônio presentes nas amostras, foram determinadas por Cromatografia de Íons, em um equipamento Dionex – Thermo Scientific, modelo ICS – 1100. Foi utilizada uma coluna aniônica Dinex Ion Pac AG23 e uma pré-coluna Dionex Ion Pac AG23, com supressora ASRS300 de 2mm. Para a coluna cromatográfica catiônica, foi uma Dionex Ion Pac CS 12A, pré-coluna CS CG 12A, com supressora ASRS 300 2mm. O eluente da fase móvel constituiu de uma solução de Carbonato e Bicarbonato de Sódio.

Figure 2: Representação ilustrativa do sistema operacional



Legenda:

A – Tanque de equalização

B- Bomba dosadora

C- Entrada do afluente

D- Saída para descarte de lodo

E – Saída do efluente

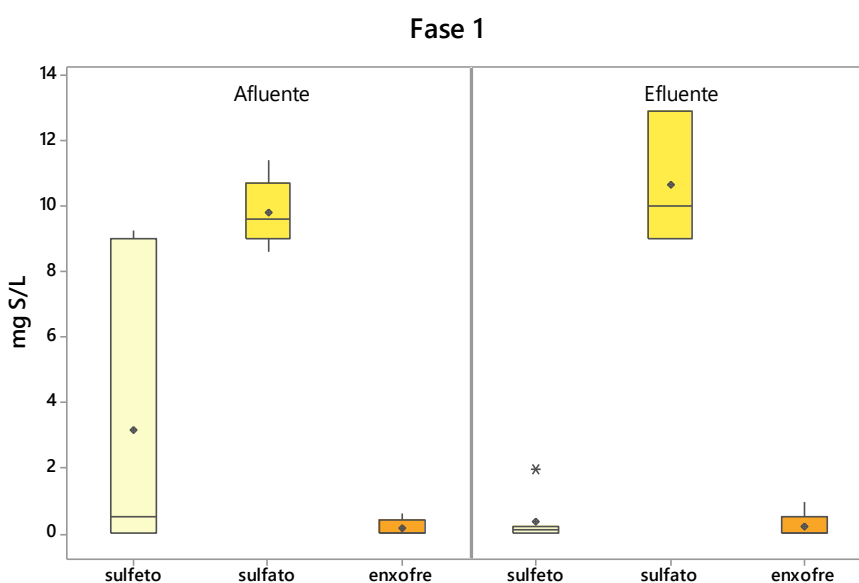
F- Efluente

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de avaliar a remoção de sulfetos e nitrogênio simultaneamente no sistema experimental, apresenta-se os parâmetros de monitoramento do filtro anóxico durante a fase 1 e fase 2.

Na fase 1, com TDH de 4 horas, o sulfato variou entre concentrações de 8,59 – 11,39 mg S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.L<sup>-1</sup> no afluente, o mesmo apresentou baixas concentrações de sulfeto com valores médios de 3,19 S-SDT mg.L<sup>-1</sup>. Notou-se a ausência de enxofre elementar na maioria das amostras do afluente, isso porque havia concentração de compostos oxidados como sulfato e nitrato. A concentração de sulfato no efluente teve um aumento, variando entre 9,0 a 12,92 mg S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.L<sup>-1</sup>, o mesmo aconteceu com o sulfeto, que apresentou baixa concentração. Quanto ao enxofre elementar, esse manteve-se com o comportamento semelhante ao observado no afluente (Figura 3).

Figure 3: Frações de enxofre referente a Fase 1 no sistema experimental.



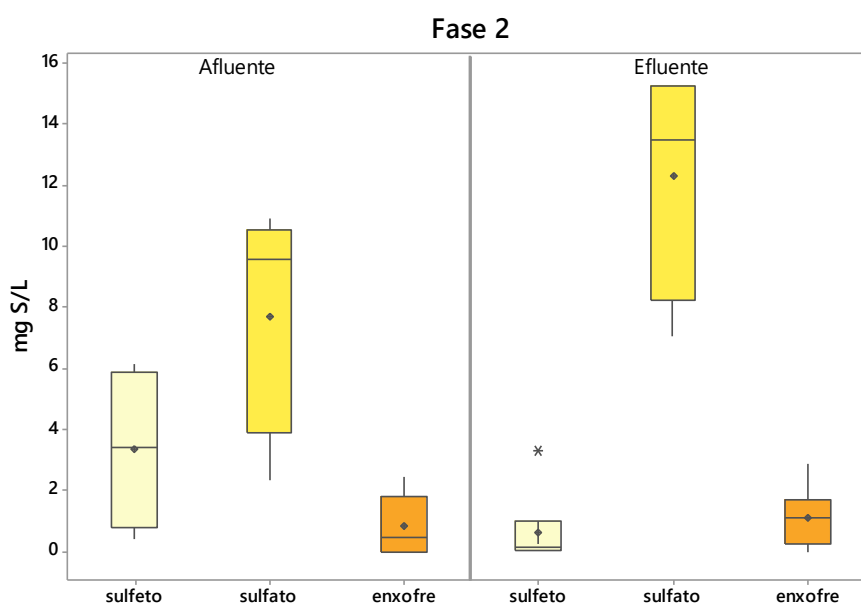
No entanto, observou-se remoção de sulfetos de 95%, onde o nitrato provavelmente atuou como oxidante, conseqüentemente, ocorreu a remoção do mau odor.

Na fase 2, a presença de sulfato no afluente variou de 2,32 a 10,91 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.L, já o sulfeto variou entre 0,40 a 6,12 mg S-SDT.L<sup>-1</sup>, o enxofre apresentou concentrações de 0,0-2,44 mg S.L<sup>-1</sup>, essa variação é justificada pois o reator UASB trata esgoto doméstico real que possui muitas variações, resultando no afluente do filtro anóxico. Já no efluente, o sulfato variou entre 7,03 a 15,29 mg de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. L<sup>-1</sup>, conseqüentemente, o sulfeto variou entre

concentrações bem menores, de 0,03-3,33 mg S- SDT.L<sup>-1</sup> e o enxofre manteve praticamente os mesmos resultados.

Ao comparar o percentual de remoção de sulfetos durante a fase 1 a fase 2, percebe-se que a fase 1 foi mais eficaz, entretanto, os dados de entrada dessa fase tiveram uma maior dispersão e a maior parte do sulfeto já havia sido oxidado. Portanto, os resultados da remoção de sulfeto na fase 2, foi de 80%, ocorrendo o processo de oxidação das frações de enxofre de forma efetiva assim como previsto (Figura 4).

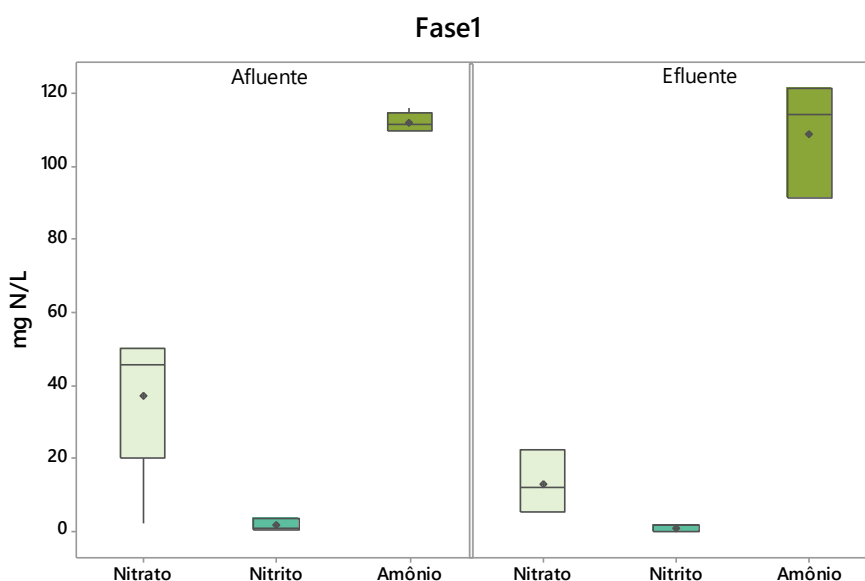
Figure 4: Frações de enxofre referente a Fase 2 no sistema experimental.



Observando as duas fases em seu contexto geral, faz-se necessário a análise do principal processo responsável por induzir a remoção do sulfeto em ambos os casos, a desnitrificação.

Analisando as Figuras 5 e 6, observou-se que durante a fase 1, em termos percentuais, houve a desnitrificação de 18,4% do nitrogênio total presente no afluente, enquanto que na fase 2, o percentual de desnitrificação no efluente foi de 23,1%, isso demonstra que o aumento do TDH promoveu uma maior remoção das frações de nitrogênio.

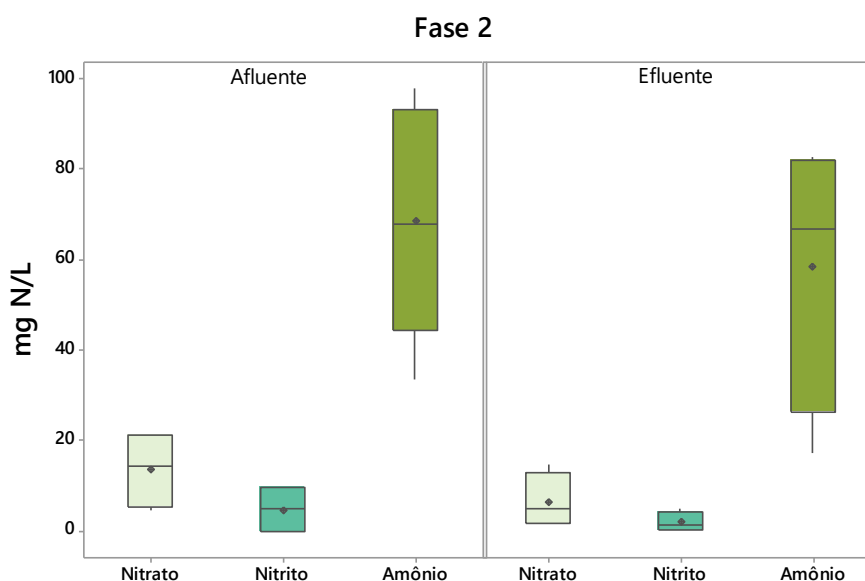
Figure 5: Frações de nitrogênio referente a Fase 1 no sistema experimental.



Quanto ao nitrato, durante a fase 1 no afluente, obteve-se concentrações médias 37,17 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.L<sup>-1</sup>, e no efluente média de 13,11 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.L<sup>-1</sup>. Já a concentração de nitrito no efluente foi de 1,0 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.L<sup>-1</sup>, apesar de atender os parâmetros estabelecidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 357/2005 que estabelece, no que concerne os compostos oxidados de nitrogênio para as Classes I a IV, concentrações máximas permitidas de 1,0 e 10,0 mg N.L-1, para nitrito e nitrato, respectivamente, a concentração de nitrato está acima do permitido.

Na fase 2, conforme a Figura 6, apesar do afluente apresentar concentração de nitrato de 13,61 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.L<sup>-1</sup>, teve esse valor reduzido a 6,47 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.L<sup>-1</sup> no efluente, enquadrando-se aos parâmetros exigidos pela legislação.

Figure 6: Frações de nitrogênio referente a Fase 2 no sistema experimental

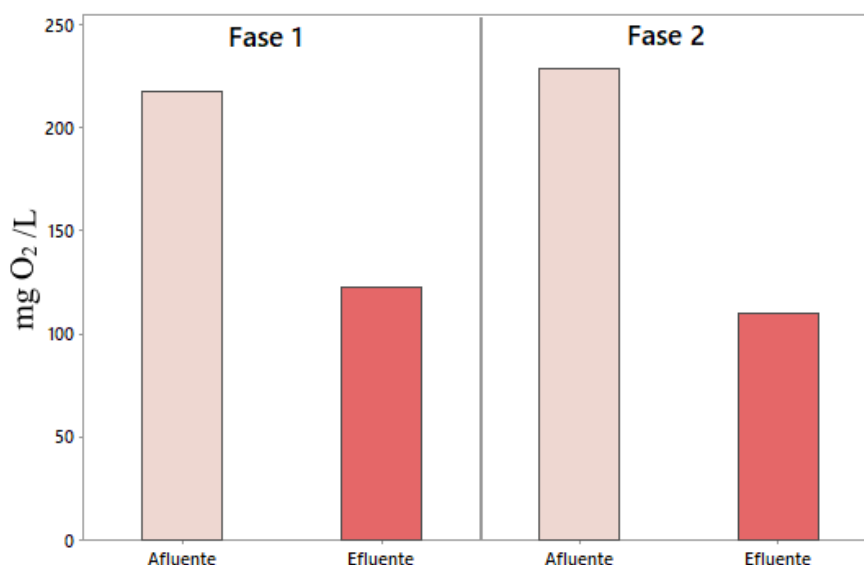


Em se tratando dos dados do íon amônio, tanto na fase 1 quanto durante a fase 2, é notório um leve declínio nas concentrações desse composto nas duas fases, isso comprova que não houve o processo de amonificação, como é previsto nos reatores com características anóxicas, assim como, é possível comprovar o processo de desnitrificação.

Outro fator importante a ser avaliado na eficiência das fases aplicadas é a quantidade de matéria orgânica presente no filtro anóxico, no qual observa-se que em ambas as fases o consumo de DQO se manteve constante (Figura 7). Entende-se portanto que o baixo consumo de DQO pode estar relacionado a desnitrificação autotrófica, já que esse processo não requer a presença de matéria orgânica como fonte de carbono, pois dá preferência ao dióxido de carbono, muito embora, poucas evidências confirmem esse processo. De modo geral, pouco se sabe em relação a influência da matéria orgânica na desnitrificação autotrófica (REYES-AVILA et al., 2004).

Figure 7: Demanda Química de Oxigênio durante a fase 1 e fase 2 do sistema experimental.





Outra hipótese é de que o afluente utilizado é proveniente de pré-tratamentos em reator UASB e filtro, onde a maior parte da matéria orgânica de fácil biodegradação já foi consumida nesse processo, portanto, provavelmente somente a matéria de difícil biodegradação esteja disponível para o pós-tratamento. Embora a desnitrificação autotrófica usando compostos reduzidos de enxofre para tratamento de águas subterrâneas contaminadas com nitrato tenha se mostrado eficiente e viável, a aplicação para esgoto sanitário demanda investigações mais profundas, devido à maior complexidade deste tipo de água residuária, que apresenta diversos tipos de compostos possivelmente interferentes no processo (SOUZA, 2011).

Na Tabela 1, está apresentada a relação molar N/S, N/DQO e S/DQO em cada fase estudada. Para calcular a relação N/S, utilizou-se a concentração de nitrato inserido dividido pela fração de enxofre total na entrada do sistema, assim, avaliou-se a oxidação do sulfeto e a desnitrificação no sistema anaeróbico. Na relação N/DQO, foi considerada a fração total de nitrogênio inserido no sistema dividido pela DQO total de entrada. Enquanto que para a relação S/DQO, foi utilizado os compostos de enxofre do afluente dividido pela DQO afluente.

Tabela 1: Relação N/S, N/DQO e S/DQO referente a fase 1 e fase 2 do sistema experimental

	N/S	N/DQO	S/DQO
Fase 1	3,25	0,69	0,06
Fase 2	1,86	0,38	0,05

A razão molar da fase 2 de 1,86 e com uma remoção de nitrogênio de 23% em muito se assemelha com valores obtidos por Cabral (2018) na qual o autor obteve 48% das frações de nitrogênio aplicando uma razão molar de 1,39. Em termos de proporções os valores se assemelham, pois, teoricamente, quanto menor a razão molar, melhor a eficiência na remoção, porém há uma divergência na quantidade de matéria orgânica presente, pois o trabalho de Cabral (2018) apresentou uma grande quantidade do mesmo sugerindo que provavelmente a desnitrificação autotrófica tenha ocorrido em simultaneidade com a desnitrificação heterotrófica, o que não é o caso desta pesquisa, que apresentou baixas concentrações de material orgânico.

Algumas pesquisas já realizadas obtiveram excelentes resultados quanto a remoção de sulfeto, conseqüentemente, no processo de desnitrificação. Porém, essa razão molar tem valores relativos, como se observa na discrepância de valores obtidos entre Moraes et al., (2012) que aplicou uma razão molar de 0,8 e obteve 98,5% de remoção de nitrogênio e Beristain-Cardoso et al. (2008) que aplicou uma razão molar de 7,7 e obteve 100% de remoção.

De fato, são necessários estudos mais aprofundados quando a relação de nitrato inserido no sistema e as frações de enxofre, levando em consideração outros fatores que possam interferir na remoção independente da mesma.

A tabela 2 expõe as médias de pH e alcalinidade total das fases 1 e 2, no afluente e no efluente, na primeira fase o pH manteve-se sempre na faixa de 7-8 que é o considerado o mais comum por se tratar de um filtro anóxico. Já na fase II, apresentou um declínio, mantendo sua faixa entre 6,6-7,8. Não houve alteração significativa nos valores de alcalinidade total entre o afluente e o efluente em ambas as fases, o que já se havia observado em estudos anteriores como o de SOUZA, 2011. A eficiência de desnitrificação, consumo de sulfeto e produção de sulfato, foram afetados pela mudança do TDH.

Tabela 2: pH e Alcalinidade Total referente a fase 1 e fase 2 do sistema experimental

	pH		Alcalinidade Total	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Fase 1	7,16	7,53	272	305
Fase 2	7,07	7,57	240	261

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos na presente pesquisa, foi possível verificar a efetividade da oxidação das formas reduzidas de enxofre, minimizando o mau odor no efluente final

produzido . A ocorrência desse processo foi melhor observada na segunda fase da pesquisa, na qual foi aplicado um tempo de detenção hidráulica de 8 horas.

O processo foi eficaz removendo sulfetos bem como as formas oxidadas de nitrogênio, já que é uma relação mútua na qual o composto nitrogenado acaba por reduzir as concentrações que atendem a legislação ambiental e o sulfeto oxida ao ponto de minimizar a emissão de gases odoríferos provocados pelo mesmo. A relação S/N/DQO não apresentou grande exigência de material orgânico, possivelmente por se tratar de um processo em que preferencialmente há o consumo de dióxido de carbono como fonte de carbono.

## **REFERÊNCIAS**

APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 22<sup>a</sup> ed. Washington: American Public Health Association, 2012.

BERISTAIN – CARDOSO, R., TEXEIR, A., SIERRA-ALVAREZ, R., FIELD, J. A., RAZO-FLORES, E., GÓMEZ, J. Simultaneous sulfide and acetate oxidation under denitrifying conditions using an inverse fluidized bed reactor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 1197-1203, 2008.

CABRAL, L. L. B. **Utilização de efluente nitrificado para oxidação de sulfetos oriundos do efluente de tratamento anaeróbio de esgotos sanitários**, 2018, p. 14-15 (Dissertação de Mestrado) Programa de pós-graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB, Campina Grande, 2018.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Reatores Anaeróbios**. 2<sup>a</sup> ed, Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007, 496 p.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M. 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, 2006.

GARCIA, G. P. ; GLÓRIA, R. M. ; SILVA, S. Q. ; CHERNICARO, C. A. L., 2012. **Biological oxidation of sulfides by microorganisms present in the scum layer of UASB reactors treating domestic wastewater.** *Water Science and Technology*, v. 66, p. 1871.

GLÓRIA, R. M. ; NETO, G. P. P. DE.; SILVA, S. DE Q.; AQUINO, S. F. DE.; CHERNICARO, C. A. L., 2009. Remoção de sulfeto de hidrogênio de efluente de reator UASB: contribuição da camada de espuma e da tubulação de descarte. In: IX Taller y Simposio Digestión Anaerobia, Anais... Ilha de Páscoa.

JORGENSEN, B.B.; KUEN, J. G.; COHEN, Y. Microbial Transformations of sulfur Compounds in a Stratified Lake (Solar Lake, Sinai). **Lymnology and Oceanografym**. v. 24, n 5, p. 799-822, 1979.

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**, v. 46, p. 1395-1401, 2012.

REYES-AVILA, J., RAZO-FLORES, E., GOMEZ, J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. **Water Research**, 38, p. 3331-3321, 2004.

SOUSA, J.T.; LIMA, J.F.; SILVA, V.C.; LEITE, V.D.; LOPES, W.S., 2016. 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.

SOUSA, K. A. **Avaliação da biogênese de sulfeto sob diferentes concentrações de bactérias redutoras de nitrato, bactérias redutoras de sulfato e nitrato**, 2009, p. 141 (Tese de Doutorado) Programa de Pós Graduação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

SOUZA, T. S.O. **Desnitrificação autotrófica usando sulfeto como doador de elétrons para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores anaeróbios utilizados no tratamento de esgotos sanitários**, 2011, p. 43-45 (Tese de Doutorado) Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2011.