

**REMOÇÃO DE SULFATO DE ÁGUA RESIDUÁRIA INDUSTRIAL  
UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO**



**Ariovaldo José da Silva**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Hidráulica e Saneamento.

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Marcelo Zaiat

São Carlos

1999



Class.	TESE-EESC
Cutt.	5634
Tombo	011100

31100008543

S/S 1070559

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento  
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S586r

Silva, Ariovaldo José da  
Remoção de sulfato de água residuária industrial  
utilizando reator anaeróbio de leito fixo / Ariovaldo  
José da Silva. -- São Carlos, 1999.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São  
Carlos-Universidade de São Paulo, 1999.

Área: Hidráulica e Saneamento.

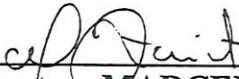
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat.

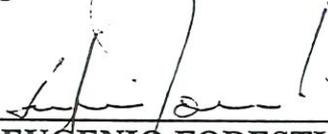
1. Tratamento de águas residuárias. 2. Processos  
anaeróbios. 3. Redução de sulfato. 4. Biodessulfatação.  
5. Reator de leito fixo. 6. Espuma de poliuretano.  
I. Título.

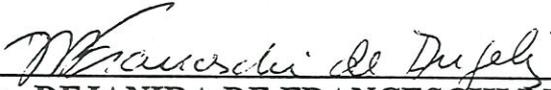
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Tecnólogo **ARIOVALDO JOSÉ DA SILVA**

Dissertação defendida e aprovada em 19-11-1999  
pela Comissão Julgadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Doutor **MARCELO ZAIAT (Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Titular **EUGENIO FORESTI**  
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

  
\_\_\_\_\_  
Profª. Doutora **DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS**  
(UNESP - Campus de Rio Claro)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Associado **EDUARDO CLETO PIRES**  
Coordenador da Área de Hidráulica e Saneamento

  
\_\_\_\_\_  
**JOSÉ CARLOS A. CINTRA**  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

## DEDICATÓRIA

“ Ele reserva a verdadeira sabedoria para os retos; como escudo para os que caminham na sinceridade.”

Provérbios 2:7

À minha esposa Enza,  
companheira em todos os momentos,  
que comigo compartilhou e com sua  
paciência me ajudou a superar todas  
as dificuldades no decorrer desses anos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat pela amizade, orientação, incentivo e confiança durante o decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eugênio Foresti pela orientação e incentivo ao desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Roberto Campos pelas sugestões e por ter me aceito como aluno especial em sua disciplina, marcando o início dessa minha conquista.

À Dra. Eloiza Pozzi Gianotti pela colaboração na execução das análises microbiológicas.

À Dra. Maria Bernadete Varesche pela orientação na interpretação das análises microbiológicas.

Às secretárias do SHS/EESC/USP, Sá; Pavi; Rosemeire; Márcia, pela paciência, carinho e atenção.

Ao Dr. Nelson José Heraldo Gallo pela realização da análise de EDX.

À todos os funcionários, professores e colegas do SHS/EESC/USP.

Aos meus amigos pela troca de informações e pelos momentos agradáveis.

Aos Srs. José Carlos Beneti Queiroz e José Luiz Rodrigues de Camargo pela autorização do desenvolvimento desse trabalho nas instalações da indústria de peróxidos orgânicos, e aos Srs. Jorge L. Barbosa e Dirceu Alves de Almeida pelo auxílio na montagem e operação do reator.

À minha família, especialmente a minha esposa Enza por auxiliar na digitação dessa dissertação, aos meus pais Onofre e Alice; meus sogros João Luiz e Giuseppa pelo carinho dispensado.

Ao meu tio Ari Roberto por prestar auxílio nos momentos de “pane” em meu computador.

À minha tia Vera pela hospedagem em São Carlos.

À minha cunhada Rosana pela colaboração na resolução de cálculos, e meu cunhado Ricardo por estar sempre presente.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	vi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - Sulfato e meio ambiente.....	4
2.2 - Aspectos do metabolismo da bactéria redutora de sulfato.....	6
2.3 - Efeitos da presença de sulfato na digestão anaeróbia.....	10
2.4 - Remoção de sulfeto.....	20
2.5 - Reator anaeróbio horizontal de leito fixo.....	22
2.5.1 - Aplicação de tecnologia de células imobilizadas em.. processos anaeróbios.....	22
2.5.2 - Concepção do reator anaeróbio horizontal de leito fixo.....	24
3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1 - Material.....	25
3.1.1 - Reator anaeróbio horizontal de leito fixo.....	25
3.1.2 - Material suporte (recheio do reator).....	26
3.1.3 - Inóculo.....	27
3.2- Método.....	28
3.2.1 - Caracterização da indústria de peróxidos orgânicos.....	28

3.2.2 - Imobilização da biomassa.....	32
3.2.3 - Análises físicas e químicas.....	32
3.2.4 - Análise microbiológica.....	32
3.2.5 - Análise do precipitado sobre o material suporte através da..... metodologia de energia dispersiva de Raio X (EDX).....	32
3.3 - Procedimento Experimental.....	33
3.3.1 - Adaptação da biomassa à água residuária.....	33
3.3.2 - Operação do reator em regime descontínuo.....	33
3.3.2.1 - Descrição da operação na batelada 1.....	33
3.3.2.2 - Descrição da operação na batelada 2.....	34
3.3.2.3 - Descrição da operação na batelada 3.....	34
3.3.2.4 - Descrição da operação na batelada 4.....	35
3.3.2.5 - Descrição da operação na batelada 5.....	35
3.3.3 - Operação do reator em regime semi-contínuo.....	35
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 - Características da água residuária.....	36
4.2 - Adaptação da biomassa ao efluente industrial.....	37
4.3 - Operação do reator em regime descontínuo.....	41
4.3.1 - Resultados da batelada 1.....	41
4.3.2 - Resultados da batelada 2.....	45
4.3.3 - Resultados da batelada 3.....	48
4.3.4 - Resultados da batelada 4.....	52
4.3.5 - Resultados da batelada 5.....	55
4.3.6 - Discussão geral da operação do reator em regime descontínuo.....	58
4.3.7 - Resultados da análise microbiológica e da análise de energia.....	

dispersiva de Raio X (EDX) no material suporte.....	63
4.4 - Operação do reator em regime semi-contínuo.....	70
4.5 - Análise econômica do processo biológico de redução de sulfato.....	
em relação a precipitação química.....	73
4.5.1 - Análise econômica do processo de remoção de sulfato por .....	
precipitação química considerando o resultado prático para a .....	
água residuária industrial.....	75
4.5.2 - Análise econômica do processo biológico para remoção de. ....	
sulfato.....	75
5 - CONCLUSÃO.....	78
6 - BIBLIOGRAFIA.....	80

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Esquema do reator anaeróbio horizontal de leito fixo.....	26
FIGURA 3.2 - Reator anaeróbio de leito fixo e escoamento.....	
horizontal, montado em área coberta na indústria de.....	
peróxidos orgânicos onde se realizou a fase .....	
experimental deste trabalho .....	27
FIGURA 3.3 - Fluxograma simplificado do processo industrial -.....	
produção de peróxidos orgânicos.....	29
FIGURA 3.4 - Fluxograma do sistema de tratamento de águas.....	
existente na indústria onde foi desenvolvida a fase.....	
experimental deste trabalho.....	31
FIGURA 4.1 - Variação da concentração de sulfeto total detectado.....	
no efluente na fase de adaptação da biomassa.....	39
FIGURA 4.2 - Variação da DQO na batelada 1.....	42
FIGURA 4.3 - Eficiência em remoção de DQO obtida na batelada 1.....	42
FIGURA 4.4 - Variação na concentração de sulfato na batelada 1.....	43
FIGURA 4.5 - Eficiência em redução de sulfato obtida na batelada 1.....	43
FIGURA 4.6 - Variação da relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ na batelada 1.....	43
FIGURA 4.7 - Variação da DQO na batelada 2.....	45
FIGURA 4.8 - Eficiência em remoção de DQO obtida na batelada 2.....	46
FIGURA 4.9 - Variação da concentração de sulfato na batelada 2.....	46
FIGURA 4.10 - Eficiência em remoção de sulfato na batelada 2.....	46
FIGURA 4.11 - Variação da relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ na batelada 2.....	47
FIGURA 4.12 - Variação da DQO na batelada 3.....	49
FIGURA 4.13 - Eficiência em remoção de DQO obtida na batelada 3.....	49
FIGURA 4.14 - Variação da concentração de sulfato na batelada 3.....	49
FIGURA 4.15 - Eficiência na redução de sulfato obtida na batelada 3.....	50

FIGURA 4.16 - Variação da relação DQO/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] na batelada 3.....	50
FIGURA 4.17 - Variação da DQO na batelada 4.....	53
FIGURA 4.18 - Concentração de sulfato obtida na batelada 4.....	53
FIGURA 4.19 - Eficiência em remoção de sulfato obtida na batelada 4.....	54
FIGURA 4.20 - Variação da relação DQO/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] na batelada 4.....	54
FIGURA 4.21 - Variação da concentração de sulfato na batelada 5.....	56
FIGURA 4.22 - Eficiência em redução de sulfato obtida na batelada 5.....	57
FIGURA 4.23 - Variação da relação DQO/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] na batelada 5.....	57
FIGURA 4.24 - Microrganismos observados em amostra do material..... suporte.....	64
FIGURA 4.25 - Microfotografias mostrando a presença de células..... em formato de sarcina observados em amostra do..... material suporte.....	65
FIGURA 4.26 - Microrganismos observados em amostra de grumo..... avermelhado formado nos pontos de amostragem ..... ao longo do reator.....	67
FIGURA 4.27 - Balanço de massa do enxofre na operação em regime..... descontínuo.....	70
FIGURA 4.28 - Variação da concentração de sulfato no afluente e no..... efluente durante operação semi-contínua.....	72
FIGURA 4.29 - Eficiência de redução de sulfato na operação..... semi-contínua.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Espécies de bactérias redutoras de sulfato.....	8
Tabela 3.1 -	Matérias primas e insumos utilizados pela..... indústria de peróxidos orgânicos.....	30
Tabela 4.1 -	Características físico-químicas da água ..... residuárias da indústria química fabricante ..... de peróxidos orgânicos onde o reator foi ..... instalado.....	36
Tabela 4.2 -	Características do inóculo.....	37
Tabela 4.3 -	Resultados obtidos durante a fase de ..... adaptação da biomassa.....	37
Tabela 4.4 -	Sulfeto total gerado durante a fase de..... adaptação da biomassa à água residuária..... industrial.....	39
Tabela 4.5 -	Resultados da batelada 1.....	42
Tabela 4.6 -	Resultados da batelada 2.....	45
Tabela 4.7 -	Resultados da batelada 3.....	48
Tabela 4.8 -	Resultados da batelada 4 .....	53
Tabela 4.9 -	Resultados da batelada 5.....	56
Tabela 4.10 -	Eficiência da remoção de DQO e redução ..... sulfato em função da relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ ..... no início da batelada.....	59
Tabela 4.11 -	Valores de $k_o^{app}$ em função da concentração.....	

	de etanol adicionado à água residuária.....	62
Tabela 4.12 -	Resultados obtidos pela análise de EDX no..... precipitado.....	68
Tabela 4.13 -	Concentração de sulfato na água residuária ..... bruta, volume de água residuária repostos..... no reservatório e carga de sulfato em cada..... período durante a operação semi-contínua.....	71
Tabela 4.14 -	Concentração de sulfato no efluente e ..... eficiência de redução de sulfato durante a..... fase de operação em regime semi-contínuo.....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta\text{SO}_4^{2-}$ -DQO :	DQO Consumida na Redução de Sulfato
$[\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}]$ :	Concentração de Sulfeto Total Dissolvido
$[\text{SO}_4^{2-}]$ :	Concentração de Íon Sulfato
AB:	Alcalinidade a Bicarbonato
ABNT:	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFL:	Afluente
AM:	Archae Metanogênica
APS :	Adenosina Fosfossulfato
AT:	Alcalinidade Total
ATP :	Adenosina Trifosfato
AVT:	Ácidos Voláteis Totais
BAS :	Bactéria Acetogênica Sintrófica
BRS :	Bactéria Redutora de Sulfato
$\text{BRS}_c$ :	Bactéria Redutora de Sulfato que Oxida Completamente o Substrato
$\text{BRS}_i$ :	Bactéria Redutora de Sulfato que Oxida Parcialmente o Substrato
C. etanol:	Concentração de Etanol
$\text{CH}_4\text{aq}$ -DQO :	DQO Dissolvida no Efluente
$\text{CH}_4\text{gas}$ -DQO :	DQO Convertida à Metano na Fase Gasosa
CONAMA:	Conselho Nacional de Meio Ambiente e Recursos Renováveis
$\text{CSO}_4^{2-}$ :	Carga de sulfato aplicada
C. sulfato:	Concentração de Sulfato
DQO :	Demanda Química de Oxigênio
EDX:	Energia Dispersiva de Raio X
Efic:	Eficiência

EFL:	Efluente
NMP:	Número Mais Provável
PAPS :	Fosfoadenosina-fosfossulfato
PVC :	Policloreto de Vinila
RAHLF:	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo
S-HS <sup>-</sup> :	Enxofre Presente como Íon Bissulfeto
S-Orgânico:	Enxofre Orgânico
S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	Enxofre Presente como Íon Sulfato
SST :	Sólidos Totais em Suspensão
SSV :	Sólidos em Suspensão Voláteis
UASB:	Up Flow Anaerobic Sludge Bed

## LISTA DE SÍMBOLOS

$Ac^-$	Íon Acetato
$Be^-$	Íon Benzoato
CoA	Coenzima A
$^{\circ}GL$	Grau Gay Lussac (% de Álcool , v/v, Numa Solução Hidroalcóolica)
$R^2$	Coefficiente de Correlação Linear
v	Volume
v/v	Volume por Volume
vs	Velocidade de Escoamento Superficial
$\Delta G^{\circ}$	Varição de energia livre padrão
kj	Kilojoule
$\theta_c$	Tempo de retenção celular
$\theta_h$	Tempo de detenção hidráulica
$v_s$	Velocidade superficial
$\xi$	Coefficiente de porosidade
$\phi$	Diâmetro
$k_o^{app}$	Constante Cinética Aparente
T	Tempo

## RESUMO

SILVA, A. J. da (1999) *Remoção de sulfato de água residuária industrial utilizando reator anaeróbio de leito fixo*. São Carlos, 81p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Esta pesquisa foi desenvolvida com a finalidade de se verificar a viabilidade do emprego da redução de sulfato por processo biológico no tratamento de despejos com altos teores desse ânion. Os ensaios experimentais foram realizados numa indústria química fabricante de peróxidos orgânicos que gera sulfato em seu despejo líquido na concentração variável entre 12.000 e 35.000 mg.l<sup>-1</sup>. Um reator anaeróbio de leito fixo e escoamento horizontal em escala piloto com volume total de 94,2 litros recheado com cubos de espuma de poliuretano de 1cm<sup>3</sup>, foi utilizado para tratar parte da água residuária gerada pela indústria. O reator foi alimentado em regime descontínuo, em 5 bateladas, com água residuária diluída. A eficiência de redução de sulfato e de remoção de matéria orgânica expressa como Demanda Química de Oxigênio (DQO) em função da relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] foram avaliadas em cada batelada. O efeito da adição de etanol sobre redução do sulfato também foi avaliado. Numa segunda etapa, alimentou-se o reator em regime semi-contínuo, com água residuária industrial bruta, contendo alta concentração de sulfato. Os resultados obtidos nos experimentos indicaram que a adição de etanol estimulou o crescimento de bactérias redutoras de sulfato, as quais predominaram em relação aos organismos metanogênicos mesmo sob condição de alta relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. A eficiência máxima obtida foi de 97% na redução de sulfato durante a fase de operação em regime descontínuo e 93% durante a operação do reator em regime semi-contínuo.

**Palavras-chave:** Tratamento de águas residuárias, processos anaeróbios, redução de sulfato, biodessulfatação, reator de leito fixo, espuma de poliuretano.

## ABSTRACT

SILVA, A. J. da (1999) *Removal of sulfate from industrial wastewater utilizing fixed bed anaerobic reactor*. São Carlos, 81p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

This work reports on studies on the feasibility of sulphate removal from an industrial wastewater by an anaerobic fixed-bed reactor. The bioreactor was installed at a chemical industry that produces organic peroxids generating sulphate in the wastewater at concentration variable between 12.000 and 35.000  $\text{mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ . A pilot-scale horizontal anaerobic fixed-bed reactor with volume of 94,2 liters was assayed to treat part of the wastewater generated by the industry. The reactor was filled with poliurethane foam cubes with size of 1 cm x 1 cm x 1 cm and it was operated initially in discontinuous regime. Five batch tests were performed with diluted industrial wastewater. The sulphate reduction efficiency and the chemical oxygen demand (DQO) removal efficiency were evaluated as a function of the  $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$  ratio in each batch test. The effect of the addition of supplementary ethanol on the sulphate reducers bacteria growth was also evaluated. Afterwards, the reactor was fed in semi-continuous regime with raw industrial wastewater with high sulphate concentration. It was observed that the ethanol addition stimulated the sulphate reducers bacteria, which predominated in respect of the methane producing organism even at high  $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$  ratio conditions. Maximum sulphate reduction efficiency of 97% was reached during batch operation while a maximum value of 93% could be observed during semi-continuous assays.

Keywords: Treatment of wastewaters, anaerobics process, sulphate reduction, biodesulphatation, fixed bed reactor, poliuretane foam .

## 1 - INTRODUÇÃO

O sulfato é encontrado comumente em corpos hídricos e ocorre em muitas águas naturais, além de águas residuárias, em elevadas concentrações. O esgoto sanitário contém em média de 50 a 200 mg.l<sup>-1</sup>, enquanto que certos despejos industriais podem conter alguns milhares de miligrama por litro (Callado, 1992).

Em ambientes anaeróbios o crescimento de bactérias redutoras de sulfato é limitado por uma infinidade de fatores, dentre eles, a disponibilidade de sulfato dissolvido. O sulfato é utilizado como aceptor final de elétrons na respiração anaeróbia desenvolvida pelas bactérias redutoras de sulfato, sendo desse modo, transformado em sulfeto. A redução de sulfato pode ocorrer de forma assimilativa quando o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) formado é imediatamente convertido para enxofre orgânico como aminoácidos, etc, ou dissimilativa quando o H<sub>2</sub>S é excretado para o meio.

A redução de sulfato para sulfeto de hidrogênio ocorre bioquimicamente através de uma sequência de estágios intermediários. O íon sulfato é muito estável e não pode ser usado antes de ser ativado. O sulfato é ativado por intermédio de ATP (adenosina trifosfato). A enzima ATP sulfúrilase cataliza a ligação do íon sulfato a um fosfato da molécula de ATP, levando à formação de adenosina fosfossulfato (APS). Na redução dissimilativa, a APS é reduzida diretamente para sulfeto (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), enquanto que na redução assimilativa, outro átomo de fósforo (P) é ligado à APS para formar fosfoadenosina fosfossulfato (PAPS) e então, o sulfato é reduzido. Tanto na redução assimilativa como na redução dissimilativa o primeiro produto da

redução de sulfato é o sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ). Uma vez que o sulfito é formado, a redução subsequente procede facilmente.

As bactérias redutoras de sulfato utilizam compostos orgânicos de baixo peso molecular, por isso, dependem das bactérias fermentativas, as quais degradam os polímeros presentes no meio (Hansen, 1994). Essas bactérias podem crescer utilizando inúmeros compostos orgânicos como fonte de energia para o metabolismo e a maioria das espécies pode oxidar estes compostos completamente para  $\text{CO}_2$  e, também, assimilar compostos intermediários como precursores para os compostos monoméricos e poliméricos do novo material celular durante o crescimento.

Diversos processos são aplicáveis com a finalidade de remoção de sulfato dissolvido. A precipitação química através da adição de sais de bário ou sais de cálcio é uma alternativa, porém, se aplicado ao tratamento de despejos contendo altas concentrações de sulfato, proporcionalmente, haverá geração de resíduo sólido, o que levará à necessidade de sistemas de separação da fase sólida, secagem, monitoramento e disposição adequada.

O processo de filtração por membranas é uma outra alternativa, porém, deve ser considerado o custo relativamente elevado e a alta demanda de energia, proporcionais à concentração de sulfato existente na água residuária.

A possibilidade do uso desses processos integrados ao tratamento biológico anaeróbio não é descartada, desde que seja considerado o grau de eficiência desejado para a remoção de sulfato. A quantidade de resíduo sólido gerado poderá ser bem menor no caso em que for empregado a precipitação química como pós-tratamento e, se o processo por filtração em membranas for utilizado, a vida útil da membrana será prolongada, a demanda de energia será menor e, conseqüentemente, o custo do processo é reduzido, pois a maior parte do sulfato da água residuária pode ser removida pelo processo biológico.

O sulfeto gerado pela redução de sulfato dissimilativa não pode ser lançado indiscriminadamente com o efluente líquido no corpo receptor devido à sua toxicidade à população aquática e também à sua corrosividade, o que pode causar danos nos sistemas coletores, dependendo do material com que estes são construídos.

Este trabalho teve como principal objetivo a avaliação da eficiência de remoção de sulfato por reator anaeróbio de leito fixo instalado em indústria química fabricante de peróxidos orgânicos. O reator em escala piloto foi operado em batelada e em regime semi-contínuo e, baseado no desempenho, foi realizado estudo de viabilidade econômica da implantação de tal sistema em escala industrial.

Uma parte do sulfato presente na água residuária da indústria tem origem nos processos produtivos, especificamente na remoção de água do produto final através da adição de sulfato de sódio e no efluente líquido do processo de lavagem com sulfito de sódio para a manutenção do teor de oxigênio ativo no produto final. O sulfito de sódio reage com o oxigênio ativo excedente resultando em sulfato. O ácido sulfúrico e o hidróxido de sódio também são utilizados no processo industrial como catalisadores de reações químicas. Portanto, outra parte é gerada no processo de neutralização do pH das águas residuárias quando é empregado ácido sulfúrico.

A importância dessa pesquisa para a indústria é o enquadramento da concentração de sulfato presente no efluente tratado ao padrão de emissão estabelecido pelo artigo 19-A do Decreto Estadual no. 8468 de 8 de setembro de 1976, que estabelece a concentração máxima de  $1.000 \text{ mg.l}^{-1}$  para sulfato. A concentração de sulfato no despejo líquido da indústria varia de  $12.000 \text{ mg.l}^{-1}$  a  $35.000 \text{ mg.l}^{-1}$ .

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Sulfato e Meio Ambiente

O sulfato é uma importante reserva de enxofre na Terra e está presente como composto dissolvido em mares e oceanos. Lens et al. (1998) relatam que a quantidade total de sulfato presente na natureza, na forma de sais insolúveis é em torno de  $1,3 \times 10^9$  megaton. de sulfato-S e, na forma de sais dissolvidos, em torno de  $5,0 \times 10^9$  megaton. de sulfato-S. Águas subterrâneas ricas em sulfato são geradas pela percolação de águas pluviais que dissolvem sulfatos de reservatórios sólidos transportando esses sais para as camadas mais profundas do solo (Lens et al. 1998).

Certos despejos industriais contém concentrações muito altas de sulfato, sulfito ou outros compostos sulfurosos ( Lens et. al. 1998).

Os corpos d'água podem ser poluídos com compostos de enxofre por descargas diretas de efluentes líquidos contaminados e por deposição ácida de compostos de enxofre presentes na atmosfera. A atmosfera é contaminada por enxofre através de aerossóis contendo sais dissolvidos na água do mar e pelas erupções vulcânicas (Lens et al. 1998).

Diversas atividades industriais utilizam enxofre em várias formas e processos, como por exemplo, a indústria de papel e celulose que utiliza sulfato (processo Kraft) e dióxido de enxofre (processo sulfito). Nos despejos líquidos dessas indústrias, o sulfato é a forma mais comum de enxofre devido

à oxidação dos outros compostos. Compostos de enxofre também são utilizados no branqueamento do açúcar, em curtumes, na indústria de material fotográfico e várias indústrias alimentícias (Lens et al. 1998). Muitas atividades industriais utilizam ácido sulfúrico para controle de pH, como por exemplo na indústria de fermentação, e ainda como catalisador para determinadas reações químicas, gerando sulfato na água residuária.

O principal problema causado pela presença de sulfato na água residuária está ligado à sua redução a gás sulfídrico, de odor desagradável, e que provoca corrosão em tubulações de esgoto após ser reoxidado a ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em contato com a atmosfera e umidade. Porém, a poluição por sulfato poderá afetar o ciclo do enxofre na natureza e também a qualidade das águas de superfície e subterrâneas, tornando-as impróprias para consumo humano.

As restrições para emissão de sulfato impostas pela legislação ambiental vigente atualmente objetivam reduzir a concentração deste ânion em águas superficiais e minimizar os condensados ácidos em redes de esgoto (Lens et al. 1998). No Estado de São Paulo, o Artigo 19-A do Decreto Nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, que trata de efluentes de qualquer fonte poluidora lançados direta ou indiretamente nas coleções de água, determina o limite máximo de  $1.000 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$  e a Resolução Nº 20, de 1986 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) fixa o limite máximo de  $250 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$  para águas destinadas ao consumo humano.

Vários processos químicos e físico-químicos são aplicados para a remoção de sulfato de águas naturais ( água do mar, águas subterrâneas), água de processos (água de refrigeração) e águas residuárias. Tais processos incluem osmose reversa, eletrodialise, ou nanofiltração, que são processos dispendiosos e exigem o pós-tratamento da salmoura. A adição de sais de bário solúveis ( $BaCO_3$  ou  $BaS$ ) permite a remoção de sulfato por precipitação,

devido à baixa solubilidade do sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ). A eficiência da precipitação pode ser melhorada em presença de íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) que pode ser introduzido pela adição de cal. Este processo permite a recuperação do carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) pelo tratamento térmico do precipitado, reduzindo o custo do processo e eliminando a necessidade de disposição do lodo contaminado com bário. Porém, devido à toxicidade do bário ao ser humano, o processo exige controle rígido do efluente e há necessidade de pós-tratamento. A precipitação com cálcio, mediante apenas a adição de cal, não apresenta riscos de toxicidade, mas há formação de sulfato de sódio (gypsum) residual que deverá ser adequadamente disposto ( Lens et al. 1998).

Para águas residuárias com concentrações elevadas de sulfato, a redução biológica apresenta-se como alternativa de custo efetivo comparada aos processos citados. Na remoção biológica, o sulfato é reduzido para sulfeto (redução dissimilativa) em condição anaeróbia e o sulfeto é biologicamente oxidado para enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ) em condição de baixa concentração de oxigênio dissolvido.

As bactérias redutoras de sulfato constituem um grupo de microrganismos que possuem a habilidade de usar sulfato como aceptor final de elétrons. Estes microrganismos têm sido encontrados desde em culturas psicofílicas, até em culturas hipertermofílicas (Rees et. al, 1995) e em meios com concentrações de cloreto de sódio a partir de níveis de potabilidade até concentrações hipersalinas (Hansen, 1994; Rees et. al, 1995).

## **2.2 - Aspectos do Metabolismo da Bactéria Redutora de Sulfato**

Segundo Hansen (1994), as bactérias redutoras de sulfato desempenham papel importante na degradação anaeróbia quando o sulfato está presente em certos sistemas, e até mesmo na ausência de sulfatos. Além disso, elas são de considerável interesse tecnológico, não somente devido a seu papel

nos processos de corrosão, mas também devido ao seu uso potencial em sistemas para remoção de sulfato e metais pesados de despejos (Hansen, 1994). Na Tabela 2.1 são relacionados alguns gêneros e espécies de bactérias redutoras de sulfato.

Muitos dos substratos utilizados pelas bactérias redutoras de sulfato são produtos de fermentação e produtos intermediários, como certos aminoácidos, gliceróis e ácidos-graxos (Hansen, 1994).

O metabolismo de um substrato particular por espécies redutoras de sulfato pode envolver remoção ou modificação de um grupo especial do substrato, uma oxidação incompleta para um intermediário importante ( por exemplo acetato) ou a oxidação completa para CO<sub>2</sub>.

O hidrogênio é uma excelente fonte de energia para espécies como *Desulfovíbrio*, *Desulfomicrobium*, *Thermodesulfobacterium*, *Desulfobacterium*, *Desulfobulbus*, *Desulfosarcina*, *Desulfomanile*, *Archaeoglobus*, e por exemplo, muitas espécies de *Desulfotomaculum* (Hansen 1994).

O Propionato pode ser oxidado a acetato e CO<sub>2</sub> por *Desulfobulbus propionicus* pela via do succinato e envolve a transcarboxilação de propinil-CoA com oxalacetato para metilmalonil-CoA ( Hansen 1994). A degradação do isobutirato para o nível de acetil-CoA por *Desulfococcus multivorans* também ocorre através dessa sequência de reações após a conversão de isobutiril-CoA para propionil-CoA numa seqüência de reações (Hansen, 1994).

TABELA 2.1 - Espécies de Bactérias Redutoras de Sulfato  
(Adaptada por Montenegro, 1994)

Gênero	Espécie
<i>Dessulfovibrio</i>	<i>dessulfuricans</i> <i>vulgaris</i> <i>salexigens</i> <i>africanus</i> <i>gigas</i> <i>baculatus</i> <i>sapovorans</i> <i>baarsii</i> <i>thermophilus</i>
<i>Dessulfomonas</i>	<i>Pigra</i>
<i>Dessulfococcus</i>	<i>Multivorans</i> <i>Niacini</i>
<i>Dessulfobacter</i>	<i>Postgatei</i> <i>Hidrogenophilus</i> <i>Latus</i> <i>Curvatus</i>
<i>Dessulfobulbus</i>	<i>Propionicus</i> <i>Elangatus</i>
<i>Dessulfotomaculum</i>	<i>Nigrificans</i> <i>Ruminis</i> <i>Orientis</i> <i>Acetoxidans</i> <i>Antarcticum</i> <i>Guttoideum</i> <i>Sapomandens</i>
<i>Dessulfonema</i>	<i>Limicola</i> <i>Magnum</i>
<i>Dessulfobacterium</i>	<i>Autotrophicans</i> <i>Vaculation</i> <i>Phenolicum</i> <i>Indolicum</i> <i>Catecolicum</i>
<i>Termodessulfobacterium</i>	<i>Comine</i>

Na ausência de um aceptor de elétrons, certas espécies de bactérias redutoras de sulfato são capazes de crescer por meio de reações acetogênicas ou fermentativas. Piruvato, lactato e etanol são facilmente fermentáveis por muitas bactérias redutoras de sulfato (Lens et al. 1998).

Como muitos outros procariotos, muitas espécies de bactérias redutoras de sulfato podem acumular compostos de reserva. Algumas espécies de *Desulfovíbrio* têm demonstrado a capacidade de acumular quantidades massivas de poliglucose (Hansen, 1994).

Segundo Hansen (1994), a maioria das bactérias redutoras de sulfato que oxidam seu substrato incompletamente pode crescer em meio contendo etanol como fonte de energia. As velocidades de crescimento obtidas para muitas espécies são baixas. Foram encontrados valores para culturas em bateladas de  $0,02 \text{ h}^{-1}$  a  $0,03 \text{ h}^{-1}$  (Hansen, 1994) para três espécies de *Desulfovíbrio*, *Desulfobacter propionicus* e *Desulfotomaculum orientis*. A velocidade específica de crescimento máxima em culturas quimiolitotróficas em meios contendo etanol foi mais alta (aproximadamente  $0,05 \text{ h}^{-1}$ ). O autor observou, em meio contendo etanol, o crescimento de *Desulfovíbrio gigas* NICMB 9332 ( $\mu_{\text{máx}} = 0,09 \text{ h}^{-1}$ ), *D. carbinoculus* ( $0,13 \text{ h}^{-1}$ ) e um tipo de *Desulfovíbrio* que tem sido isolado em cultura contínua a altas taxas de diluição ( $0,11 \text{ h}^{-1}$ ), (Hansen 1994).

Hansen (1994), verificou que a oxidação do etanol para acetaldeído é mediada por uma desidrogenase alcóolica NAD-dependente em *D. gigas*, *D. carbinoculus*, *D. baculatus* HL21 (DSM 2555), *D. salexigens* 20020, *DSM latus* HL21 (DSM3099), *Desulfovíbrio* tipo Hdv, *Dsb. propionicus* e *Desulfobacterium autotrophicum*.

### 2.3 - Efeitos da Presença de Sulfato na Digestão Anaeróbia

Muitas pesquisas têm sido conduzidas para esclarecer as interações entre as bactérias redutoras de sulfato, bactérias sintróficas acetogênicas e as archae metanogênicas na digestão anaeróbia, bem como os efeitos da concentração de sulfato presente no substrato sobre o processo (Harada et al. 1994; Mizuno et al. 1994; Li et al. 1996).

Callado (1992), relata que num reator anaeróbio do tipo UASB (Up Flow Anaerobic Sludge Bed) alimentado com concentrações crescentes de sulfato, a inibição da atividade metanogênica tornou-se evidente a partir de 2.000 mg.l<sup>-1</sup> como sulfato de sódio e, a altas concentrações ( em torno de 10.000 mg.l<sup>-1</sup>), a inibição da atividade metanogênica foi de no máximo 40%.

A DQO e a concentração de sulfetos exercem influência na taxa de produção de metano durante o tratamento anaeróbio de despejos que apresentam elevadas concentrações de sulfato. Segundo Li et al. (1995), as concentrações de sulfeto total, sulfeto dissolvido e gás sulfídrico foram ligeiramente aumentadas com o aumento da DQO entre 1250 mg.l<sup>-1</sup> e 10.000 mg.l<sup>-1</sup>, durante os estudos de degradação do butirato em presença de sulfato em concentração constante de 5.000 mg.l<sup>-1</sup>.

Estudos relacionando a relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] com a remoção de DQO em meio contendo benzoato e acetato revelaram que a eficiência máxima de 94% na remoção de DQO para a relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] de 60, diminuiu para 88,5% para a relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] de 6 e para 53% para a relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] de 0,75 com tempo de detenção hidráulica ( $\theta_h$ ) de 16 dias (Li et al. 1996). Os autores verificaram que durante a degradação do benzoato não houve acúmulo de acetato e que este produto manteve-se em grande quantidade no resíduo quando a relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] foi diminuída para 6, indicando inibição do processo, e resultando em concentrações de sulfeto total, sulfeto dissolvido e gás sulfídrico de 320; 260 e 50 mg.l<sup>-1</sup> respectivamente,

suficiente para inibir a atividade bacteriana. Foi registrado que concentrações de sulfeto dissolvido de 100 a 800 mg.l<sup>-1</sup> foram tóxicas para os organismos produtores de metano e também que H<sub>2</sub>S livre em concentrações de 50 a 200mg.l<sup>-1</sup> inibiram a degradação de substratos incluindo acetato, propionato e lactose, além de afetar a produção de metano. Nesse estudo o pH variou ente 7,30 e 7,59 (Li et al. 1996).

Os autores verificaram que a produção de metano, sulfeto e biomassa no efluente foi acentuadamente influenciada pela relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Para valores de DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] igual a 60; 88,7% da DQO afluente (10.000 mg.l<sup>-1</sup>) foi convertida em metano e 0,41% foi convertido em sulfeto, incluindo a forma H<sub>2</sub>S, sulfeto dissolvido e insolúvel. Para valores de DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] baixos, da ordem de 0,75, a conversão de DQO ficou em torno de 68%, devido à redução de sulfato para sulfeto. Os autores observaram que a relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] afetou também o crescimento bacteriano. Em reatores quimiostáticos, para DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] de 60 e 15, cerca de 3% a 4% da DQO afluente (10.000 mg.l<sup>-1</sup>) foi convertida em biomassa, comparado a 4,8% registrado em processo operado com reator UASB utilizando-se benzoato como substrato orgânico (Li et al.,1996). No entanto, para valores baixos de DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], de 1,5 e 0,75, a produção de biomassa aumentou de 5,1% e 10,7% respectivamente. Esse aumento foi devido ao crescimento de bactérias redutoras de sulfato (Li et al. 1996).

Esses resultados demonstraram que, para a degradação do benzoato, altas concentrações de sulfato no afluente levaram à rápida redução de sulfato e resultou não somente no decaimento da produção de metano, mas também no aumento da produção celular, similar ao que ocorre na degradação do butirato (Mizuno et al.,1994).

Foram elucidados dois tipos de relações entre as bactérias redutoras de sulfato e as archae metanogênicas: (1) a competição pelo doador de elétrons

limitante (substrato orgânico) e (2) associação sinérgica. A relação sinérgica entre os dois tipos de microrganismos foi observada em despejos contendo substratos como o lactato, etanol, propionato e butirato (Mizuno et al., 1994). Em cada um desses casos, as bactérias redutoras de sulfato desempenharam um papel de acetogênicas produtoras de hidrogênio para dar suporte às archae metanogênicas em condições de deficiência de sulfato. As interações críticas entre as bactérias redutoras de sulfato e as metanogênicas ocorreram em função da competição pelo substrato disponível (Li et al., 1996).

O processo de conversão do benzoato em metano é conduzido por dois grupos metabólicos de bactérias. As bactérias sintróficas acetogênicas, assim como a *Syntrophus buswelli*, primeiro convertem o benzoato em acetato e hidrogênio. Acetato e hidrogênio podem ser convertidos em metano pelas archae metanogênicas. A reação de conversão do benzoato em acetato e hidrogênio é termodinamicamente desfavorável, portanto o benzoato somente pode ser convertido em acetato se o hidrogênio produzido na reação for constantemente removido. As archae metanogênicas hidrogenotróficas podem consumir o hidrogênio e favorecer a conversão do benzoato a acetato. Desse modo, a conversão efetiva de benzoato em metano depende da transferência de hidrogênio entre as bactérias sintróficas acetogênicas e as archae hidrogenotróficas (Li et al., 1996).

Em presença de sulfato, o benzoato pode ser convertido em acetato por duas maneiras: pela associação sintrófica de bactérias acetogênicas e archae metanogênicas hidrogenotróficas e ou bactérias redutoras de sulfato (Hansen, 1996), ou pela oxidação direta conduzida pelas bactérias redutoras de sulfato. Ainda em presença de sulfato, o acetato pode também ser oxidado a CO<sub>2</sub> pelas bactérias redutoras de sulfato (Hansen, 1996).

Elétrons são transferidos durante as reações de oxidação/redução. Pode ocorrer mais de uma redução possível, sendo que uma delas atrai maior fluxo de elétrons sendo, portanto, a redução favorecida.

Durante a degradação do benzoato na presença de sulfato, as archae metanogênicas e as bactérias redutoras de sulfato competem por elétrons.

A distribuição do fluxo de elétrons entre duas reações, por exemplo, a redução de sulfato e a produção de metano, pode ser calculada de acordo com o método reportado por Isa et al. (1986), apud Li et al. (1996).

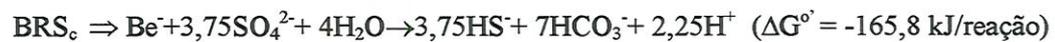
Nos estudos realizados por Li et al. (1996), o fluxo de elétrons utilizado pelas archae metanogênicas diminuiu de acordo com a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$ . Quando essa relação foi mantida em 60, mais de 99% do fluxo de elétrons foi utilizado pelas archae metanogênicas, indicando que a fermentação metanogênica era predominante. Quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi diminuída para 1,75 a porcentagem de fluxo de elétrons utilizado pelas archae metanogênicas caiu para 69% e para 13% quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi diminuída para 0,75. Nessas condições, o fluxo de elétrons foi direcionado predominantemente às bactérias redutoras de sulfato.

Ainda nos estudos citados, os autores observaram através dos resultados de contagem bacteriana e modelo de fluxo de elétrons que, em meio pobre em sulfato, as bactérias sintróficas acetogênicas e as archae metanogênicas desempenharam papéis mais significantes do que as bactérias redutoras de sulfato. Em presença de pequena quantidade de sulfato, o benzoato foi degradado primeiramente pelas bactérias sintróficas acetogênicas em acetato e hidrogênio/formiato, ambos sendo convertidos em metano pelas archae metanogênicas. O papel das bactérias redutoras de sulfato tornou-se mais importante quando a concentração de sulfato no substrato aumentou, refletindo no aumento da redução de sulfato e aumento de bactérias redutoras de sulfato presentes. O Benzoato foi degradado até  $CO_2$  pelas bactérias

redutoras de sulfato. Estas também utilizaram uma fração (a maior parte) do acetato como fonte de carbono.

A competição entre as bactérias redutoras de sulfato e as archae metanogênicas pode ser esclarecida do ponto de vista de afinidade pelo substrato e termodinâmico. Tem sido registrado que as bactérias redutoras de sulfato tem maior afinidade do que as archae metanogênicas por hidrogênio e acetato (Li et al., 1995). Assim, as bactérias redutoras de sulfato tornaram-se predominantes em altas concentrações de sulfato. Além disso, considerando a variação de energia livre ( $\Delta G^\circ$ ), a redução de sulfato é mais favorável termodinamicamente do que a produção de metano na degradação do benzoato e seus intermediários, acetato e hidrogênio.

Reação da Conversão de Benzoato (Li et al., 1995)



i = degradação incompleta ou parcial; c = degradação completa

BAS = Bactérias Acetogênicas Sintróficas

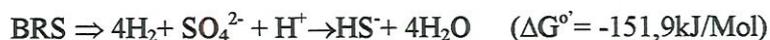
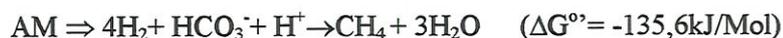
BRS = Bactérias Redutoras de Sulfato

Reação da Conversão de Acetato (Li et al., 1995)



AM = Archae Metanogênicas

Reação da Conversão de Hidrogênio (Li et al., 1995)



Harada et al. (1994) estudaram a interação entre as bactérias redutoras de sulfato e as archae metanogênicas operando três reatores UASB idênticos alimentados com esgoto sintético (amido e sacarose), fixando a DQO do substrato em  $500 \text{ mg.l}^{-1}$  e variando a concentração de sulfato de 30, 150 e  $600 \text{ mg.l}^{-1}$  durante 180 dias. Eles verificaram, através do balanço de massa de DQO e enxofre, que o aumento do fluxo de elétrons distribuído para as bactérias redutoras de sulfato provocado pelo aumento na concentração de sulfato fez diminuir a produção de metano. Eles utilizaram o conceito de fluxo de elétrons para quantificar a extensão da competição entre as bactérias redutoras de sulfato e as archae metanogênicas. O fluxo de elétrons determina a taxa de DQO utilizada pelas bactérias redutoras de sulfato e/ou pelas archae metanogênicas em relação a DQO total removida.

Segundo Harada et al., (1994) o fluxo de elétrons pode ser calculado como demonstrado abaixo.

Fluxo de elétrons distribuído para as archae metanogênicas:

$$(\text{CH}_4\text{gas-DQO} + \text{CH}_4\text{aq-DQO}) / (\text{CH}_4\text{gas-DQO} + \text{CH}_4\text{aq-DQO} + \Delta\text{SO}_4\text{-DQO})$$

Fluxo de elétrons distribuído para as bactérias redutoras de sulfato:

$$\Delta\text{SO}_4\text{-DQO} / (\text{CH}_4\text{gas-DQO} + \text{CH}_4\text{aq-DQO} + \Delta\text{SO}_4\text{-DQO})$$

$\text{CH}_4\text{gas-DQO}$  = DQO convertida em metano na fase gasosa;

$\text{CH}_4\text{aq-DQO}$  = DQO dissolvida no efluente;

$\Delta\text{SO}_4\text{-DQO}$  = DQO utilizada para a redução de sulfato.

Harada et al., (1994) também verificaram que, a baixos níveis de sulfato, ocorreu acúmulo de propionato, sugerindo que as bactérias redutoras de sulfato desempenham papel importante na oxidação do propionato, produzindo acetato em consórcio de lodo cultivado sob altas concentrações de sulfato. Os testes de atividade metanogênica indicaram que, a baixas concentrações de sulfato, as bactérias redutoras de sulfato competem muito pouco por acetato com as archae metanogênicas. Quando, nos testes de atividade metanogênica específica, foi utilizada mistura de  $H_2-CO_2$  (80:20 v/v) como substrato, verificou-se que a população de bactérias redutoras de sulfato hidrogenotróficas aumentou com o acréscimo na concentração de sulfato. O grau de competição entre as bactérias redutoras de sulfato e as archae metanogênicas foi elucidado quando, mantendo a concentração de sulfato em  $600\text{ mg.l}^{-1}$  e variando a taxa de carregamento orgânico, os autores observaram que, à taxa de carregamento orgânico de  $1,0\text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , o fluxo de elétrons utilizado pelas bactérias redutoras de sulfato foi 38,9% e, à carga orgânica de  $3,0\text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , o fluxo de elétrons utilizado pelas redutoras de sulfato aumentou para 74,9%.

As variações de energia livre das reações pertinentes à redução de sulfato e metanogênese para acetato e hidrogênio como doadores de elétrons indicam que as bactérias redutoras de sulfato (- 47,6 kJ/reação, -152,2 kJ/reação respectivamente), tendem a competir com as archae metanogênicas (-31,0 kJ/reação; -135,6 kJ/reação, respectivamente) por esses doadores de elétrons.

Mizuno et al. (1994) estudaram a interação entre as bactérias redutoras de sulfato e as archae metanogênicas em presença de sulfato, em diferentes tempos de retenção celular ( $\theta_c$ ), utilizando butirato como substrato orgânico. Os autores verificaram que a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  influenciou a produção de metano, o fluxo de elétrons, a composição da biomassa e a via de degradação do butirato. A relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi variada de 148, 15, 6, 3 e

1,5. Praticamente todo o butirato foi degradado. Foi observado acúmulo de acetato, o principal intermediário da degradação do butirato, quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi fixada em 15 e o  $\theta_c$  de 5 dias, quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi estabelecida em 6 com  $\theta_c$  igual a 5 e 10 dias e  $DQO/[SO_4^{2-}]$  de 3 com  $\theta_c$  igual a 10 e 20 dias. O pH variou entre 7,0 e 8,1. Concluiu-se que as altas concentrações de sulfeto total e sulfeto de hidrogênio livre, nestas condições, inibiram a metanogênese.

O fluxo de elétrons entre as archae metanogênicas e as bactérias redutoras de sulfato também foi dependente da relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$ . Com  $\theta_c$  igual a 20 dias, a porcentagem de fluxo de elétrons usada pelas archae metanogênicas diminuiu de 98% para 34% quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi diminuída de 148 para 1,5. Por outro lado, a porcentagem de fluxo de elétrons usada pelas bactérias redutoras de sulfato aumentou de 2% para 67%. O fluxo de elétrons também foi afetado pelo tempo de retenção celular. Para a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  de 1,5, o fluxo de elétrons utilizado pelas bactérias redutoras de sulfato aumentou de 51% a 67% quando  $\theta_c$  foi variado de 5 à 20 dias.

Mizuno et al. (1994) estudando a interação entre as bactérias redutoras de sulfato e as archae metanogênicas em meio contendo butirato como substrato orgânico e verificaram que, quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi fixada em 148, mais de 82% da DQO afluente foi convertida em metano e somente uma pequena fração de DQO (menor que 3%) foi convertida em sulfeto total e sulfeto de hidrogênio livre. Conforme diminuiu-se a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$ , de 148 para 1,5, a produção de metano caiu de 82% para 13%, enquanto a produção de sulfeto aumentou de 1,5% para 27%. Foi verificado ainda, nestes estudos, que a concentração de sólidos suspensos voláteis no lodo aumentou com o decréscimo da relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$ . Quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi estabelecida em 148 somente 5% da DQO foi convertida em biomassa e quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi diminuída para 1,5, a produção

de biomassa superou 26% da DQO, ou seja, 4 vezes superior à fração convertida para DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] de 148.

Mizuno et al., (1994), mediram a atividade metabólica e verificaram que, quando a relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] foi de 148, tanto a atividade metabólica para acetato como para hidrogênio foram de 20 ml.gSSV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, para todos os valores de  $\theta_c$  empregados. Quando a concentração de sulfato foi aumentada, a atividade metabólica para acetato e hidrogênio diminuiu. Para relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] de 6, a atividade metabólica das archae metanogênicas hidrogenotróficas diminuiu para 5 ml.gSSV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. A atividade metabólica das archae metanogênicas acetotróficas também diminuiu com o aumento na concentração de sulfato, porém estabilizou-se em um nível significativo quando a relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] chegou a 3, indicando que as bactérias redutoras de sulfato (BRS) competem muito pouco com as archae metanogênicas (AM) por acetato para DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] acima de 3.

Os estudos realizados por Mizuno et al (1994), sugeriu que a altos valores da relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] ( $\cong$  148), o butirato é degradado a metano via acetato e hidrogênio. Por outro lado, a baixos valores para DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] (abaixo de 3), a população de bactérias redutoras de sulfato hidrogenotróficas e archae hidrogenotróficas foi pequena, bem como a atividade metabólica para hidrogênio foi baixa. Neste caso, a valores de DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] baixos, o hidrogênio não foi um intermediário importante na degradação do butirato. Este estudo aponta que as bactérias redutoras de sulfato consumidoras de butirato, as quais foram encontradas em populações da ordem de 10<sup>6</sup> e 10<sup>7</sup> NMP.ml<sup>-1</sup>, podem competir com as archae acetoclásticas tendo vantagens termodinâmicas sobre estas (- 55,7 kJ/reação contra + 48,1 kJ/reação). Nesta pesquisa a presença de altas concentrações de sulfato, o butirato é degradado pelas bactérias redutoras de sulfato incompletamente, produzindo acetato.

Cadavid (1997), avaliou o efeito da relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  no desempenho de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) tratando substrato sintético. Quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi fixada em 19,9 a concentração de sulfato foi reduzida em 86% e, na relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  de 4,3 a concentração de sulfato foi reduzida em 87%. Na relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  de 249 e 66, não foi detectado sulfeto no efluente, enquanto que, com a diminuição da relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  para 19,9 a concentração de sulfeto detectada no efluente foi  $13 \text{ mg.l}^{-1}$  e, com relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  igual a 4,3 detectou-se sulfeto no efluente na concentração de  $87 \text{ mg.l}^{-1}$ . A autora observou que a eficiência na remoção da DQO foi sensivelmente afetada pela presença de sulfato, sendo que para relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  de 249 a eficiência quanto a remoção de DQO (efluente filtrado) foi 95%, caindo para 87% quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  foi diminuída para 4,3.

Zaiat (1996), observou redução de sulfato de 83% num reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), de bancada, tratando efluente de indústria de papel com DQO de  $1.935 \text{ mg.l}^{-1}$  e concentração de sulfato de  $137 \text{ mg.l}^{-1}$  ( $DQO/[SO_4^{2-}]$  igual a 14,1).

Segundo Cadavid (1997), a quantidade de sulfato metabolizada no reator aumentou com relação à concentração de sulfato aplicada. Para a concentração de sulfato afluente de  $110 \text{ mg.l}^{-1}$  a carga de sulfato removida foi de  $0,20 \pm 0,02 \text{ g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Nesta pesquisa, quando ocorreu diminuição da relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$ , a alcalinidade a bicarbonato aumentou. Esse fato foi atribuído à geração de bicarbonato na redução biológica de sulfato. O aumento da alcalinidade a bicarbonato foi maior quando a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  passou de 19,9 para 4,3, variando de  $1.485 \text{ mg.l}^{-1}$  para  $1.846 \text{ mg.l}^{-1}$  (como  $\text{CaCO}_3$ ).

## 2.4 - Remoção de Sulfeto

O sulfeto pode ser removido por diversos processos oxidativos, como aeração não catalisada ou biocatalisada, oxidação eletroquímica, cloração, ozonização, oxidação com permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio. Nestes processos de oxidação, formam-se enxofre elementar, tiosulfato e sulfato que são os produtos finais, dependendo do pH. A precipitação de sulfeto insolúvel também é empregada, bem como o “striping” do gás sulfídrico. A escolha do método de remoção de sulfeto depende de considerações técnicas e econômicas. O requerimento de energia relativamente alto para “striping” e o consumo de produtos químicos para a precipitação, além da necessidade de disposição adequada do lodo contendo sulfeto metálico ( por exemplo FeS), são algumas desvantagens destes processos em relação aos processos oxidativos (Lens et al. 1998).

A oxidação biológica parcial do sulfeto para enxofre elementar é uma alternativa de baixo custo para a recuperação do enxofre. O  $S^0$  é insolúvel e, portanto, pode ser removido da água residuária. A oxidação biológica do sulfeto pode ocorrer sob condições aeróbia, anóxica e anaeróbia (Lens et al. 1998). Sob estas condições, respectivamente, oxigênio, nitrato, ou dióxido de carbono são usados como aceptores de elétrons. Em ambiente anaeróbio, gêneros da família de *Chlorobiaceae* e *Chromatiaceae* usam os elétrons do sulfeto para a redução e assimilação de  $CO_2$  utilizando energia da luz solar. Essas bactérias fotossintéticas requerem energia radiante e, portanto, um reator de superfície transparente.

Os elétrons do sulfeto são usados para converter oxigênio ou nitrato em água e nitrogênio, respectivamente enquanto  $CO_2$  é usado como fonte de carbono. *Thiobacillus* sp. tem alta afinidade por sulfeto (Lens et.al 1998). Enxofre elementar é um intermediário da oxidação de sulfeto por autótrofos, com nitrato comoceptor de elétrons.

Segundo Lens et al., (1998), aplicações práticas de recuperação de enxofre dependem da oxidação incompleta do sulfeto por *Thiobacillus* sp.:



A oxidação completa do sulfeto levará à formação de sulfato:



Sob baixa concentração de oxigênio, abaixo de  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ , o enxofre ( $\text{S}^0$ ) é o principal produto final da oxidação do sulfeto ao mesmo tempo em que ocorre formação de sulfato quando sulfeto é limitante. A formação de enxofre elementar requer quatro vezes menos oxigênio comparado com a oxidação completa e conseqüentemente, há baixo consumo de energia para a aeração. Para a remoção do enxofre ( $\text{S}^0$ ) por sedimentação é conveniente a aplicação de flocculantes. Em reatores biológicos operando com alto tempo de retenção celular as partículas de enxofre biologicamente produzidas formam agregados nos quais o *Thiobacillus* é imobilizado. Sob condições de baixa força de cisalhamento, isto é, quando o líquido contendo o agregado é aerado numa unidade a parte, partículas com boas características de sedimentação (diâmetro médio de 3 mm, velocidade de sedimentação  $> 25 \text{ m/h}$ ) podem ser formadas sob condições autotróficas. Deste modo, a carga máxima de sulfeto a ser empregada pode ser aumentada de  $6 \text{ g HS}^-.\text{l}^{-1}.\text{d}^{-1}$  (para reatores com células em suspensão) para  $14 \text{ g HS}^-.\text{l}^{-1}.\text{d}^{-1}$  (para reatores com agregados). A concepção de *Thiobacillus* auto-imobilizado na forma de agregados pode ser aplicado em reatores operando sob condições autotróficas. O sistema é deteriorado quando operado em condições heterotróficas. Após a adição de ácidos voláteis em concentração de  $600 \text{ mg/l}$  desenvolve-se condição anaeróbia nas camadas profundas do biofilme promovendo a proliferação de bactérias redutoras de sulfato que utilizam ácidos voláteis e podem consumir

completamente o agregado, material transportador do S<sup>o</sup> biologicamente produzido, (Buisman et al., 1989; Janssen et al., 1997; apud Lens et al., 1998).

## 2.5 - Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo

### 2.5.1 - Aplicação de Tecnologia de Células Imobilizadas em Processos Anaeróbios

A alta razão  $\theta_v/\theta_h$  obtida em reatores utilizando células imobilizadas tem motivado estudos de configurações desses sistemas. A alta razão  $\theta_v/\theta_h$  resulta em menor volume do reator e na eliminação de decantador de lodo, bombas de recirculação e leitos de secagem, tornando o processo viável do ponto de vista econômico.

Zaiat (1996), cita que os estudos utilizando espuma de poliuretano como suporte de imobilização têm sido realizados a partir da década de 80 até os dias atuais. Os fatores que motivaram a utilização de poliuretanos como suporte de imobilização são:

- suas propriedades (densidade, tamanho de partículas, velocidade de sedimentação) podem ser modificadas de acordo com as necessidades;
- alta porosidade interna;
- alta estabilidade à hidrólise;
- difícil degradação biológica.

Perez - Rodriguez et al. (1989), estudaram a utilização de algumas argilas minerais, como sepiolite natural e tratada, vermiculita e montmorilonita em comparação com a utilização de espuma de poliuretano e PVC como suportes de imobilização para culturas de archae metanogênicas e bactérias redutoras de sulfato. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, a

espuma de poliuretano foi o suporte no qual as bactérias cresceram melhor, em maior quantidade, seguida pelo PVC e montmorilonita. As bactérias redutoras de sulfato não foram encontradas quando se utilizou sepiolite tratada como suporte de imobilização. Os autores atribuíram esse fato à adsorção de alguns componentes necessários ao crescimento dessas bactérias em canais do material. Houve produção de gás em reatores contendo espuma de poliuretano devido ao maior crescimento de metanobactérias e redutoras de sulfato nesse suporte.

Zaiat (1996) obteve experimentalmente que a capacidade de absorção da espuma de poliuretano é 35 ml de água . g<sup>-1</sup> de espuma e que a fixação de sólidos totais à espuma de poliuretano parece acontecer nas primeiras 2 horas.

Zaiat et al. (1996) observaram que a biomassa adere firmemente às matrizes de espuma de poliuretano. Em testes de arraste empregando velocidade superficial ( $v_s$ ) variando entre 0,30 cm.s<sup>-1</sup> a 2,21 cm.s<sup>-1</sup>, o autor verificou que, no início, mesmo sob baixo valor para  $v_s$  (0,30 cm.s<sup>-1</sup>), ocorreu considerável arraste de SST e SSV, indicando a presença de sólidos fracamente aderidos nas matrizes de espuma de poliuretano. Porém, a partir de  $v_s$  de 0,83 cm.s<sup>-1</sup>, a massa de SST arrastada decresceu continuamente até  $v_s$  de 1,97 cm.s<sup>-1</sup>, ocorrendo considerável aumento de SST arrastado a  $v_s$  de 2,21 cm.s<sup>-1</sup>. O autor concluiu que velocidades superficiais ( $v_s$ ) superiores à 1,5 cm.s<sup>-1</sup> parecem ser críticas para o arraste de células, entretanto, apenas 9% do SST foi arrastado durante todo o seu experimento. Nas operações de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) a espuma de poliuretano constitui um tipo de suporte adequado para adesão e crescimento da biomassa anaeróbia, tendo permitido colonização rápida, confirmada pelo curto período de partida do reator ( Zaiat 1996).

### 2.5.2 - Concepção do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) foi concebido com a finalidade de proporcionar boa retenção de biomassa em seu interior, diminuir a zona destinada à separação de biogás e com a intenção de se ter escoamento semelhante ao reator tubular ideal, condição esta confirmada posteriormente através de estudos hidrodinâmicos (De Nardi, 1999).

O RAHLF apresentou operação satisfatória no tratamento de água residuária de indústria de papel reciclado, apresentando eficiência de remoção de DQO máxima de 86% (e média de 82%) para a carga orgânica de  $5 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  ( Foresti et al., 1995).

Segundo Zaiat et al., (1997), a porosidade ( $\xi$ ) do leito mostrou ser um fator muito importante para a estabilidade do RAHLF. Quando operado com porosidade ( $\xi$ ) de 0,24 apresentou instabilidade operacional e um desempenho ruim quando comparado à operação com porosidade ( $\xi$ ) de 0,4. A formação de canais preferenciais devido à baixa porosidade foi considerado como fator responsável por tal desempenho.

### 3 - MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 - Material

##### 3.1.1 - Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo

O reator foi construído com diâmetro interno de 200 mm e comprimento de 3.000 mm, resultando em 94,2 litros de volume total (Figura 3.1).

Utilizou-se tubo de PVC para a formação do corpo do reator e placas de PVC para a construção das flanges e a vedação foi elaborada com borracha sintética, teflon e silicone.

As flanges foram perfuradas no centro e fixado um tubo de  $\phi$  3/4" (diâmetro interno) em cada extremidade do reator para entrada e saída do fluido. Fixou-se as flanges no corpo do reator com parafusos.

Para a saída de gases, foram instalados três tubos de PVC com  $\phi$  3/4" (diâmetro interno) equidistantes e perpendiculares ao reator conectados em um tubo de mesmo diâmetro e com a extremidade imersa numa solução de absorção (hidróxido de sódio à 2%) acondicionada num frasco de vidro de 2 litros de capacidade, para minimizar a exalação de odores.

Para visualização do nível do fluido e permitir a amostragem ao longo do reator, foram fixadas mangueiras flexíveis com  $\phi$  10 mm, em três pontos equidistantes e perpendiculares à base do reator.

Foi fixado um tubo de PVC com  $\phi$  1" e cap roscável à 45° para possibilitar a amostragem do material de suporte.

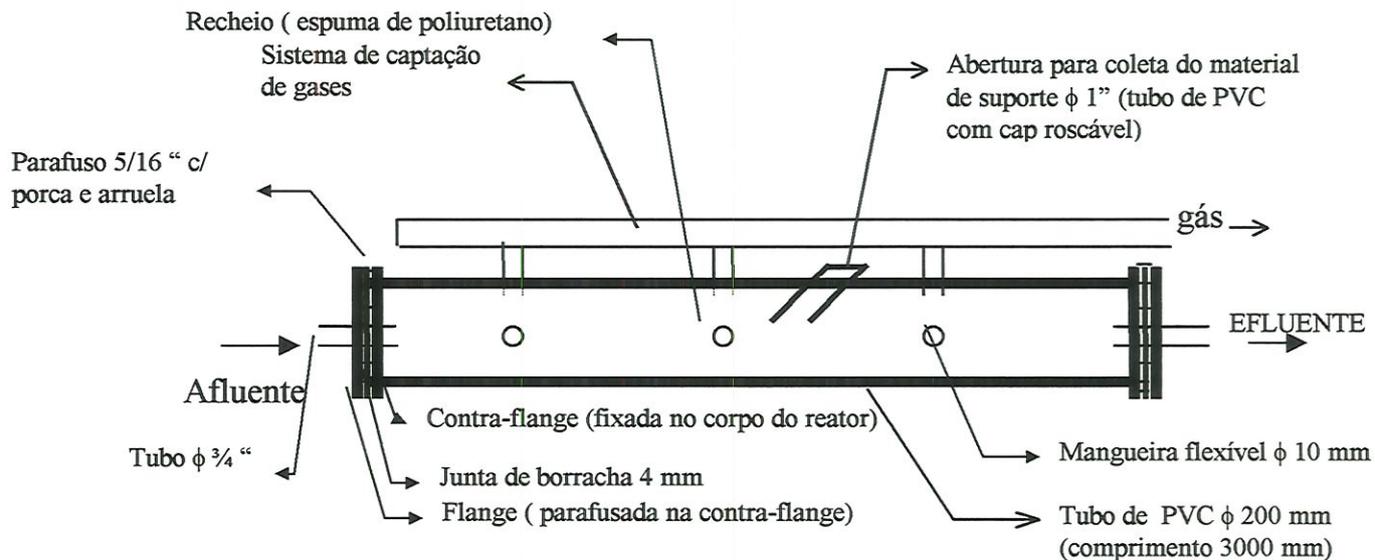


FIGURA 3.1 - Esquema do Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo

A Figura 3.2 mostra o reator anaeróbico de leito fixo e escoamento horizontal montado em 2 módulos na indústria fabricante de peróxidos orgânicos onde se desenvolveu a fase experimental desse trabalho, sendo que a operação ocorreu somente com o módulo inferior, durante a fase experimental desse trabalho.

### 3.1.2 - Material Suporte ( Recheio do Reator)

Para a constituição do material de suporte para crescimento e aderência da biomassa foram utilizados cubos de espuma de poliuretano de densidade  $23 \text{ kg.m}^{-3}$  e dimensões médias de  $1 \text{ cm}^3$ .



FIGURA 3.2 - Reator Anaeróbio de Leito Fixo e Escoamento Horizontal, Montado em Área Coberta na Indústria de Peróxidos Orgânicos Onde se Realizou a Fase Experimental Deste Trabalho

### 3.1.3 - Inóculo

Foi utilizado como inóculo, lodo do sistema de tratamento biológico existente na indústria fabricante de peróxidos orgânicos onde o reator está instalado. O lodo se encontrava em condições sépticas e apresentava forte odor característico de sulfeto. A caracterização completa do inóculo foi suprimida porque as características apontadas acima sugeriram a presença de bactérias redutoras de sulfato. Foram adicionados mais 5 litros de lodo proveniente de reator anaeróbio de fluxo ascendente e manto de lodo (UASB) tratando esgoto sanitário.

## 3.2 - Método

### 3.2.1 - Caracterização da Indústria de Peróxidos Orgânicos

A indústria química onde foi desenvolvida a fase experimental dessa pesquisa situa-se no município de Rio Claro/SP. A água residuária é gerada no processo de produção de peróxidos orgânicos e na neutralização e lavagem de embalagens de matérias primas e embalagens retornáveis. Todos os processos produtivos ocorrem em bateladas. As águas residuárias fluem por gravidade para o sistema de tratamento de efluentes. A Figura 3.3 apresenta o fluxograma simplificado do processo produtivo e na Tabela 3.1 são citadas as principais matérias primas empregadas no processo produtivo da indústria.

O sistema de tratamento de água residuária da indústria é constituído de pré-tratamento, tratamento primário e tratamento secundário.

O pré-tratamento é adotado para águas residuárias onde o teor de oxigênio ativo total é extremamente alto (ex.  $3.000 \text{ mg.l}^{-1}$ ). A adição de hidróxido de sódio 50% em quantidade devidamente calculada e o tempo de reação adequado faz com que o resíduo seja decomposto a álcool, sendo posteriormente tratado no processo biológico.

No tratamento primário, flutuável e material sedimentável são separados por gravidade nas unidades de flotação e decantação e a água residuária flui para o tanque de equalização com capacidade para  $460 \text{ m}^3$ , homogeneizado por borbulhamento de ar, de onde é bombeada com vazão regulada para as caixas de neutralização para ajuste final do pH e adição de nutrientes (uréia e fosfato monoamônio). Daí, a água residuária flui por gravidade para o tanque de aeração (tratamento secundário).

O tratamento secundário é feito através do processo de lodos ativados por aeração prolongada e injeção de oxigênio puro com vazão

regulada por válvulas solenóides. O sobrenadante do decantador secundário é bombeado para a rede coletora de esgoto municipal e o lodo é bombeado de volta ao tanque de aeração para manutenção da concentração de sólidos suspensos voláteis, sendo o excedente retirado para tratamento e destinação. Na Figura 3.4 está representado esquematicamente o processo de tratamento de água residuária da indústria.

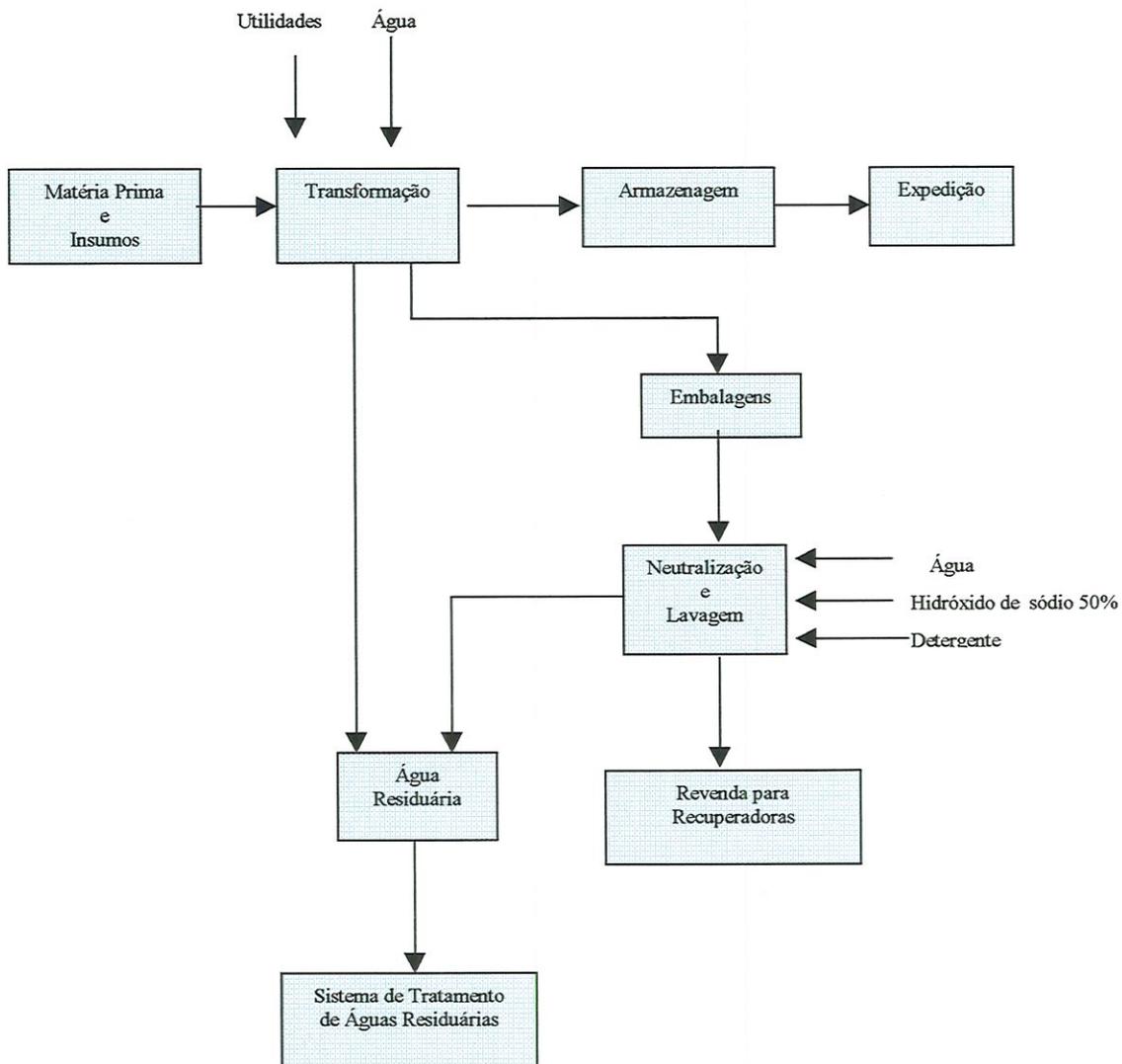


FIGURA 3.3 - Fluxograma Simplificado do Processo Industrial - Produção de Peróxidos Orgânicos

TABELA 3.1 - Matérias primas e insumos utilizados pela indústria de peróxidos orgânicos - (Fonte: Indústria onde foi desenvolvida a fase experimental deste trabalho)

<b>Matéria Prima e Insumos</b>	
t-butil hidroperóxido	etil benzeno
t-amil hidroperóxido	óleo mineral branco
cloreto de benzoíla	isoparafina
cloreto de 2-etil hexanoíla	sulfato de magnésio
cloreto de pivaloíla	metil etil cetona
peróxido de hidrogênio 50%	hexileno glicol
peróxido de hidrogênio 70%	ácido sulfúrico
hidróxido de sódio 50%	dimetil ftalato
hidróxido de potássio 50%	bórax
anidrido acético	benzil butil ftalato
ácido acético	carbonato de cálcio
sulfito de sódio	fosfato monossódico
bicarbonato de sódio	acetato de polivinila (pva)
carbonato de sódio	2-etil hexil cloroformato
sulfato de sódio	isobutileno
ciclo hexanona	2,5-dimetil hexanodiol

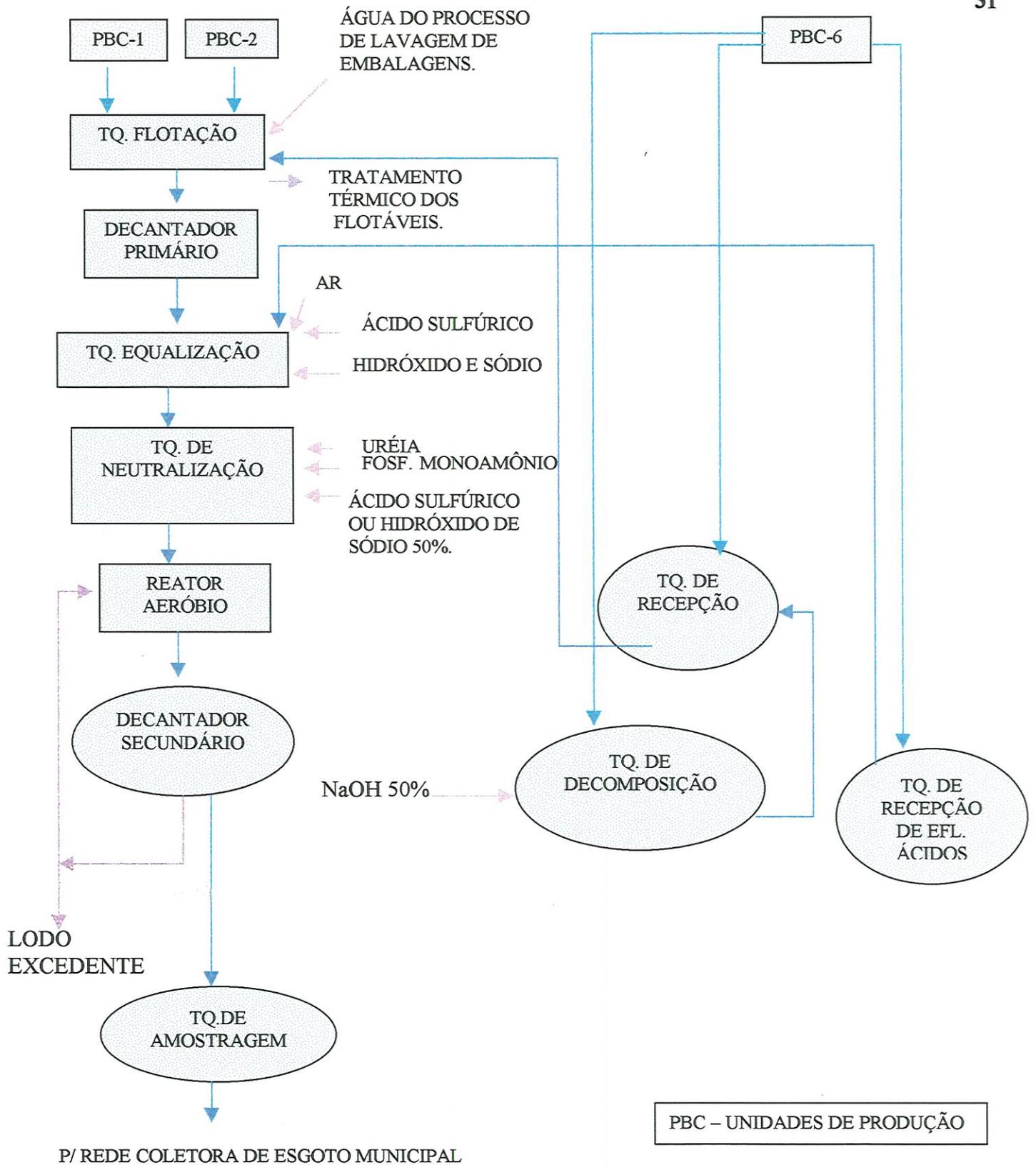


FIGURA 3.4 - Fluxograma do Sistema de Tratamento de Águas Residuárias Existente na Indústria Onde Foi Desenvolvida a Fase Experimental Deste Trabalho.

### 3.2.2 - Imobilização da Biomassa

A imobilização da biomassa presente no inóculo foi realizada conforme metodologia descrita por Zaiat et.al, (1994). A espuma de poliuretano foi colocada em um recipiente e o lodo (macerado) foi adicionado. A espuma permaneceu em contato com a suspensão durante 2 horas e, em seguida, as matrizes com as células aderidas foram colocadas no reator.

### 3.2.3 - Análises Físicas e Químicas

As análises físico-químicas ( pH, DQO, sulfato, sulfeto total, alcalinidade, ácidos totais voláteis), foram realizadas conforme metodologia descrita no Standard Methods For Examination of Water And Wastewater, 18th Edition (1995).

### 3.2.4 - Análise Microbiológica

A análise microbiológica do lodo foi realizada através de microscopia ótica utilizando microscópio Olympus mod. BH – 2.

### 3.2.5 - Análise do Precipitado Sobre o Material Suporte Através da Metodologia de Energia Dispersiva de Raio X (EDX)

Amostras do material suporte (espuma) impregnadas com o lodo anaeróbio e precipitado de cor amarela, foram secadas em lâmina de vidro, em estufa a aproximadamente 100 °C por 3 horas e submetidas a técnica de energia dispersiva de raio X, utilizando equipamento Link modelo QX – 2000 acoplado num microscópio eletrônico de varredura DSM – 960 marca ZEISS pertencente ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) - USP.

### 3.3 - Procedimento Experimental

#### 3.3.1 - Adaptação da Biomassa à Água Residuária

A água residuária industrial foi diluída com água de poço artesiano e adicionada através de bomba submersível Better 500 instalada num reservatório com capacidade para 20 litros. A vazão foi controlada por uma válvula localizada na conexão da bomba ao reator. Durante a fase de adaptação o reator foi operado continuamente, durante 83 dias, à temperatura ambiente, com vazão média de  $0,325 \pm 0,128 \text{ l.h}^{-1}$  resultando num  $\theta_h$  de 58 horas e velocidade de escoamento superficial do líquido (vs) igual a  $5,17 \text{ cm.h}^{-1}$ .

#### 3.3.2 - Operação do Reator em Regime Descontínuo

Nessa fase do experimento, o reator foi operado em 5 bateladas. A água residuária foi recirculada no sistema constituído pelo reservatório e reator durante o período de duração de cada batelada. A vazão média aplicada ao reator foi de  $2,86 \pm 1,40 \text{ l/h}$ , através de bomba submersível Better 500. A velocidade de escoamento superficial (vs) variou entre  $23,2 \text{ cm.h}^{-1}$  e  $67,8 \text{ cm.h}^{-1}$ .

##### 3.3.2.1- Descrição da Operação na Batelada 1

Posteriormente ao período de adaptação, foi preparado aproximadamente 12 litros de uma solução de água residuária industrial bruta, diluída em água de poço semi-artesiano. Para evitar choque de carga orgânica no reator, a solução foi preparada com a intenção de resultar numa DQO entre  $2.500 \text{ mg.l}^{-1}$  e  $3.000 \text{ mg.l}^{-1}$ . A concentração de sulfato na solução de água

residuária resultou da característica da água residuária bruta e da diluição, não se fazendo nenhum ajuste da concentração de sulfato. O volume total do sistema reservatório e reator foi de 30 litros. A água residuária diluída foi recirculada durante 8 dias. Nessa batelada, foram monitorados os parâmetros pH, DQO, sulfato, sulfeto total, alcalinidade total e a bicarbonatos, ácidos voláteis totais e a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$ , sendo a amostragem feita no reservatório de água residuária em recirculação.

### 3.3.2.2 - Descrição da Operação na Batelada 2

Na batelada 2, foi preparada uma solução de água residuária bruta com intenção de se obter aumento na DQO à valor próximo de  $4.000 \text{ mg.l}^{-1}$ . A concentração de sulfato na solução variou de acordo com a característica da água residuária bruta e a proporção da diluição. A água residuária diluída foi reciclada durante 16 dias. Foram monitorados os mesmos parâmetros descritos na batelada 1.

### 3.3.2.3 - Descrição da Operação na Batelada 3

Na batelada 3, a água residuária foi diluída com água de poço artesiano com a intenção de diminuir a DQO para valor próximo a  $3.000 \text{ mg.l}^{-1}$  e não foi adicionado nenhuma fonte de sulfato para ajuste da concentração. A água residuária diluída nessas condições foi reciclada durante 14 dias, sendo que, no 14º dia, foram adicionados 400 ml de etanol 92,8 GL, correspondendo a 1,3% (v/v), na intenção de se fornecer uma fonte externa de carbono e hidrogênio a fim de estimular o crescimento das bactérias redutoras de sulfato. Foram monitorados os mesmos parâmetros das bateladas anteriores.

#### 3.3.2.4 - Descrição da Operação na Batelada 4

Na batelada 4, foi preparada uma diluição da água residuária bruta na mesma proporção seguida para a batelada 3 e adicionado 1,0 % (v/v) de etanol 92,8 GL. A água residuária assim preparada foi mantida em recirculação durante 8 dias. Nessa batelada não foram monitorados os parâmetros alcalinidade total e à bicarbonatos e ácidos voláteis.

#### 3.3.2.5 - Descrição da Operação na Batelada 5

A quantidade de etanol adicionada foi diminuída para 0,03% (v/v), mantendo-se a proporção de diluição da água residuária bruta igual a das bateladas 3 e 4 e recirculou-se a água residuária diluída enriquecida com etanol até o 14º dia, quando então, foi adicionado mais 0,03% (v/v) de etanol 92,8 GL e dado continuidade na recirculação da água residuária até o 24º dia. Nessa batelada foram monitorados somente os parâmetros DQO e concentração de sulfato [ $\text{SO}_4^{2-}$ ].

#### 3.3.3 - Operação do Reator em Regime Semi-Contínuo

Nessa fase de operação, foi adicionada água residuária industrial bruta no sistema em regime semi-contínuo durante 41 dias. A operação do reator ocorreu em três períodos, utilizando, em cada um, 50 litros de água residuária bruta coletada no tanque de neutralização do sistema de tratamento existente na indústria. Em cada período, as características da água residuária bruta variaram, principalmente a concentração de sulfato.

A água residuária bruta foi adicionada juntamente com etanol 92,8 °GL na quantidade de 0,5% (v/v). A água residuária em recirculação no sistema era substituída quantitativamente por água residuária bruta.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Características da Água Residuária

A água residuária submetida a esta pesquisa foi originária dos processos produtivos além de lavagem de reatores e equipamentos de uma indústria química fabricante de peróxidos orgânicos. Suas principais características físico-químicas são mostradas na Tabela 4.1.

TABELA 4.1- Características físico-químicas da água residuária da indústria química fabricante de peróxidos orgânicos onde o reator foi instalado. (Fonte: Laboratório da Indústria)

Característica Físico-Química	Concentração (valores médios)	Unidade
pH	2,0 à 12,0	-
Condutividade	70.000 à 130.000	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	15.000 à 40.000	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	6.000 à 30.000	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Sólidos Dissolvidos Fixos	40.000 à 60.000	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Sólidos Dissolvidos Voláteis	2.000 à 7.000	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Cloretos	5.000 à 10.000	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Sulfatos	12.000 à 35.000	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

#### 4.2 - Adaptação da Biomassa ao Efluente Industrial

Durante a fase de adaptação, a água residuária apresentou 3 composições distintas, devido ao reabastecimento do reservatório, resultando em variações na DQO e na concentração de sulfato. Assim, a operação na fase de adaptação ocorreu em três períodos: 1 a 35 dias, 36 a 49 dias e 50 a 83 dias.

Durante a fase de adaptação, o pH da água residuária afluenta variou entre 6,1 e 8,3 e os valores médios encontrados para alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais no afluenta foram , respectivamente,  $843 \pm 454 \text{ mg.l}^{-1}$  e  $414 \pm 161 \text{ mg.l}^{-1}$ . No efluente, o pH variou entre 6,3 e 7,7 e os valores médios encontrados para alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis foram  $2.212 \pm 1.104 \text{ mg.l}^{-1}$  e  $833 \pm 290 \text{ mg.l}^{-1}$ , respectivamente.

As características do inóculo utilizado no reator são apresentadas na Tabela 4.2 e os resultados médios obtidos durante a fase de adaptação são apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.2 Características do Inóculo

pH	DQO ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	$[\text{SO}_4^{2-}]$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )
6,9	7.500	9.713

TABELA 4.3 - Resultados Obtidos Durante a Fase de Adaptação da Biomassa

T (dia)	DQO <sub>AFL.</sub> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	DQO <sub>EFL.</sub> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{AFL.}}$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{EFL.}}$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	$[\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}]_{\text{EFL.}}$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )
1 – 35	1.650	$6.715 \pm 1.669$	1.880	$9.180 \pm 1.985$	$64,9 \pm 25,8$
36 – 49	$1.312 \pm 266$	$3.747 \pm 3.212$	$2028 \pm 1.705$	$4.039 \pm 1.169$	$50,1 \pm 5,1$
50 – 82	$2.917 \pm 144$	$2.964 \pm 603$	$5.349 \pm 1.784$	$3.217 \pm 535$	$110,0 \pm 53,6$
83	5.000	3.350	7.975	3.900	210

Devido à característica do inóculo utilizado, apresentada na Tabela 4.2, a DQO e a concentração de sulfato no efluente apresentaram-se maiores do que na água residuária afluyente no período entre o 1º e o 50º dia da fase de adaptação. Nesse período ocorreu, provavelmente, a seleção da biomassa aderida à espuma de poliuretano. Dessa forma, a adaptação da biomassa no reator em regime de escoamento contínuo foi importante, pois possibilitou a lavagem da biomassa não aderida ao suporte e o conseqüente enriquecimento do reator com biomassa adaptada à água residuária e com boa adesão.

A partir do 26º dia observou-se a redução na DQO efluente de 7.250 mg.l<sup>-1</sup> para 3.200 ± 1.018 mg.l<sup>-1</sup>, ou seja, de 42% a 70% de eficiência na redução. O mesmo ocorreu com a concentração de sulfato. A partir do 27º dia observou-se a redução da concentração de sulfato de 7.902 mg.l<sup>-1</sup> para 3.793 ± 1.215 mg.l<sup>-1</sup>, com eficiência na redução variando de 37% a 67%. A melhora observada na eficiência de remoção de DQO e, principalmente, na eficiência de redução de sulfato é indicativo de adaptação da biomassa à água residuária.

A geração de sulfeto total passou a ser monitorada a partir do 19º dia. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.4 e a variação na concentração de sulfeto total detectado no efluente é mostrada na Figura 4.1.

TABELA 4.4 - Sulfeto Total Gerado Durante a Fase de Adaptação da Biomassa à Água Residuária Industrial

T (dia)	[HS <sup>-</sup> ]/[S <sup>2-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	T (dia)	[HS <sup>-</sup> ]/[S <sup>2-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	T (dia)	[HS <sup>-</sup> ]/[S <sup>2-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )
19	32,6	43	78,5	64	112,7
21	74,3	45	52,1	69	150,9
23	89,0	48	48,6	71	126,5
26	102,0	50	34,5	73	117,2
30	65,6	52	35,1	76	100,3
33	49,9	55	28,2	81	165,8
35	40,2	57	72,5	83	217,3
38	44,6	59	76,7	84	210,4
41	42,4	62	117,2		

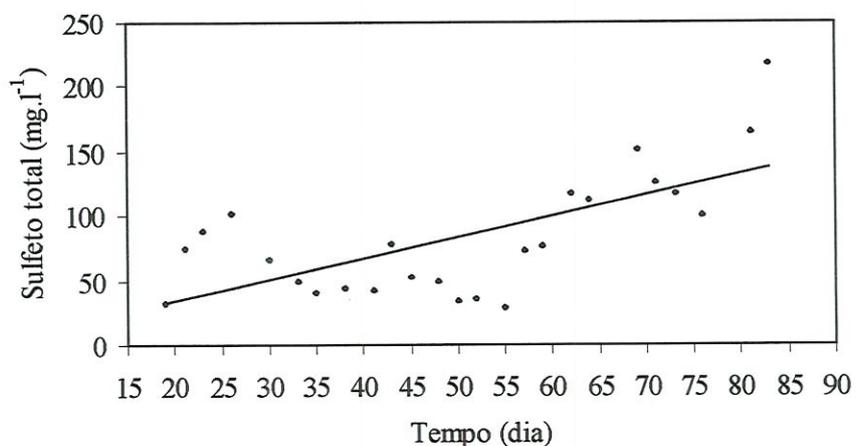


FIGURA 4.1 – Variação da Concentração de Sulfeto Total Detectado no Efluente na Fase de Adaptação da Biomassa

O ajuste linear aos dados experimentais, apresentados na Figura 4.1 apenas indica o aumento gradativo da concentração de sulfeto no período de

adaptação. Não houve a intenção de ajuste de modelo ou de correlação que represente o aumento verificado.

Foi observado que houve considerável aumento na concentração de sulfeto total no efluente a partir do 61º dia, passando de  $54,0 \pm 19,2 \text{ mg.l}^{-1}$  para  $146,5 \pm 43,1 \text{ mg.l}^{-1}$ . A quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido e  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$  dissolvido variou de acordo com o pH do meio, conforme demonstrado pelas equações do equilíbrio químico em sistemas contendo  $\text{H}_2\text{S}$  a seguir.

Dissociação do  $\text{H}_2\text{S}$  em Meio Aquoso:

$$k_1$$


$$k_1 = 9,1 \times 10^{-8} \text{ (Fonte: Speece, 1996)}$$

Onde,  $k_1$  é a constante de equilíbrio químico da reação de dissociação do  $\text{H}_2\text{S}$ .

$$k_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] \quad \text{(equação 4.1)}$$

$$1/[\text{H}^+] = 1/k_1 \cdot [\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] \quad \text{(equação 4.2)}$$

$$\log 1/[\text{H}^+] = \log 1/k_1 + \log [\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] \quad \text{(equação 4.3)}$$

$$\text{pH} = \text{pk}_1 + \log [\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] \quad \text{(equação 4.4)}$$

Dissociação do  $\text{HS}^-$  em Meio Aquoso:

$$k_2$$


$$k_2 = 1,2 \times 10^{-15} \text{ (Fonte: Speece, 1996)}$$

Onde  $k_2$  é a constante de equilíbrio químico da reação de dissociação do  $\text{HS}^-$ .

$$k_2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-] \quad \text{(equação 4.5)}$$

$$1/[\text{H}^+] = 1/k_2 \cdot [\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-] \quad \text{(equação 4.6)}$$

$$\log 1/[H^+] = \log 1/k_2 + \log [H^+] / [HS^-] \quad (\text{equação 4.7})$$

$$\text{pH} = \text{pk}_2 + \log [H^+] / [HS^-] \quad (\text{equação 4.8})$$

De acordo com as equações 4.4 e 4.8, na fase de adaptação, quando o pH do meio variou de 6,3 a 7,7, a quantidade de H<sub>2</sub>S dissolvido no meio variou de 17,9 a 84,6% do sulfeto total dissolvido, enquanto que a quantidade de [HS<sup>-</sup>]/[S<sup>2-</sup>] variou de 15,4% a 82,1%. A dissociação do HS<sup>-</sup> formando S<sup>2-</sup> praticamente não ocorreu nessa condição de pH.

A biomassa foi considerada adaptada com base na evolução da redução de sulfato presente no afluente e pela presença de sulfeto total no efluente no decorrer do processo.

### **4.3 - Operação do Reator em Regime Descontínuo**

São apresentados, a seguir, os resultados obtidos em cada batelada da operação do reator em regime descontínuo.

#### **4.3.1 - Resultados da Batelada 1**

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados obtidos na batelada 1 da fase de operação do reator em regime descontínuo. Nas Figuras 4.2 a 4.6 são apresentadas as variações na DQO, eficiência em remoção de DQO, concentração de sulfato, eficiência em redução de sulfato e relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], respectivamente.

Tabela 4.5 – Resultados da Batelada 1

T (dia)	DQO (mg.l <sup>-1</sup> )	Efic.DQO (%)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	Efic.sulfato (%)	DQO/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
0	2.800	-	5.400	-	0,5
1	2.560	8	2.945	45	0,9
4	1.405	50	2.497	54	0,6
6	1.310	53	1.760	67	0,7
8	1.095	61	1.900	65	0,6

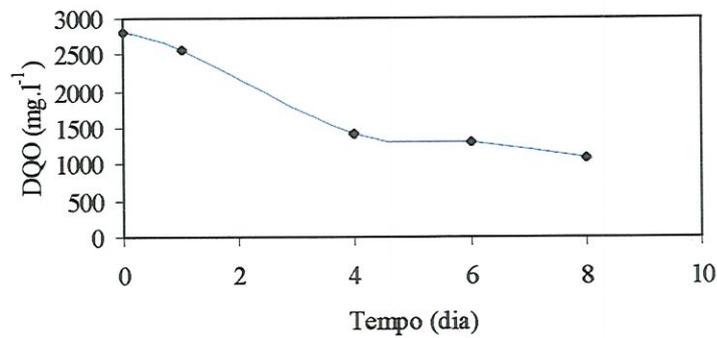


FIGURA 4.2 – Variação da DQO na Batelada 1 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

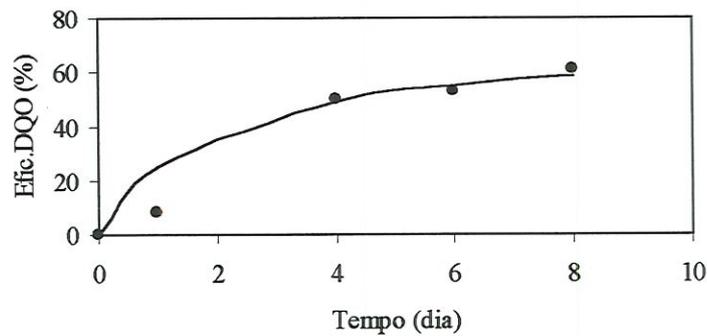


FIGURA 4.3 – Eficiência em Remoção de DQO na Batelada 1

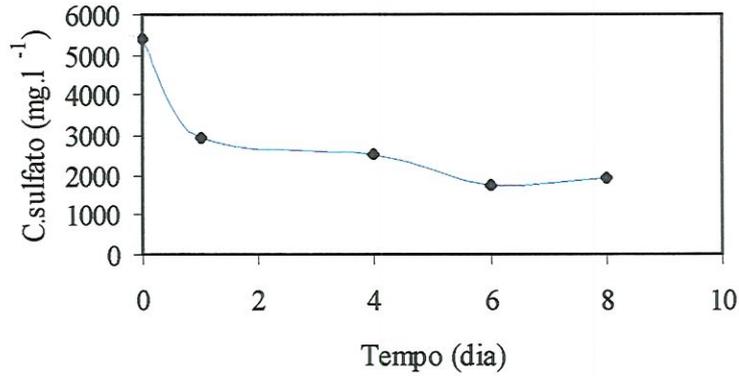


FIGURA 4.4 – Variação na Concentração de Sulfato na Batelada 1 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

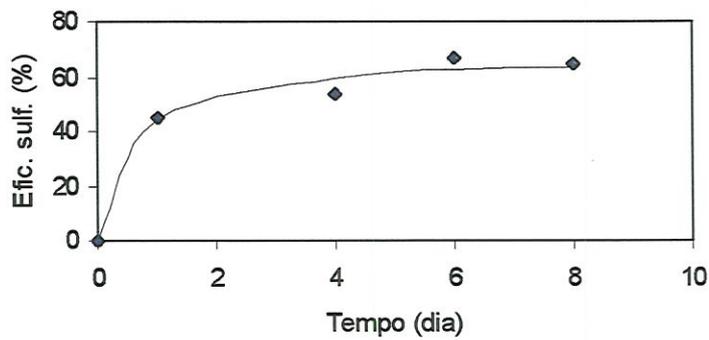


FIGURA 4.5 - Eficiência em Redução de Sulfato Obtida na Batelada 1

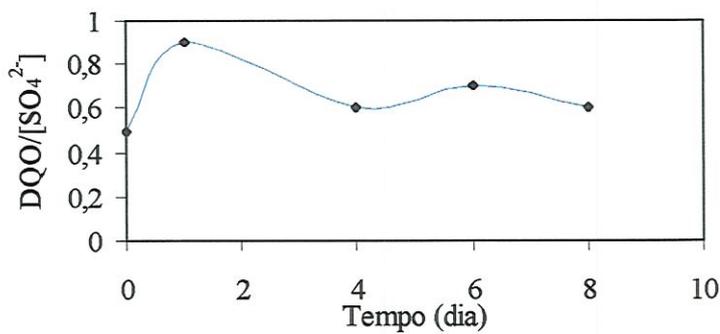


FIGURA 4.6 - Variação da Relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  na Batelada 1 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

Para os dados de eficiência de remoção de DQO e de redução de sulfato ao longo do tempo, foi ajustada função hiperbólica do tipo:

$$\text{Efic.} = [(a \times t) / (b + t)] \quad (\text{expressão 4.9})$$

Na expressão 4.9, “a” significa a máxima eficiência que poderá ser obtida na condição específica, e “b” significa o tempo necessário para que seja atingida a metade da eficiência máxima. Esses coeficientes foram utilizados apenas para ajuste aos dados obtidos, não havendo intenção de correlacionar os parâmetros obtidos em uma batelada com os obtidos em outra.

Os coeficientes “a” e “b” para a redução de sulfato e remoção de DQO foram obtidos através de linearização da eficiência obtida em função do tempo.

No caso da batelada 1, para a eficiência em remoção de sulfato, o parâmetro “a” é igual a 67,6 % e “b” é igual a 0,5 dia.

Os parâmetros “a” e “b” para a eficiência em remoção de DQO na batelada 1 equivalem a 73,5 % e 2,0 dias, respectivamente.

A remoção de DQO ocorreu simultaneamente com a redução de sulfato, provavelmente, porque a relação inicial  $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$  de 0,5 possibilitou a associação sintrófica entre as bactérias redutoras de sulfato e as archae metanogênicas. Vale ressaltar que, com apenas 2 dias de operação em batelada, houve diminuição de sulfato de 45% e a eficiência em remoção de DQO foi de apenas 8%.

Após 8 dias de batelada, a remoção de sulfato atingiu 65% e a eficiência em remoção de DQO, 61%.

A relação  $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$  oscilou durante a batelada, apresentando valor médio de  $0,7 \pm 0,1$ .

### 4.3.2 - Resultados da Batelada 2

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados obtidos na batelada 2 na fase de operação em regime descontínuo. Nas Figuras 4.7 a 4.11 são apresentadas as variações na DQO, eficiência em remoção de DQO, concentração de sulfato, eficiência em redução de sulfato e relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], respectivamente.

Tabela 4.6 – Resultados da Batelada 2

T (dia)	DQO (mg.l <sup>-1</sup> )	Efic. DQO (%)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	Efic.sulfato (%)	DQO/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
0	3.900	-	4.880	-	0,8
1	1.250	68	3.550	27	0,3
3	980	75	-	-	-
5	940	76	1.900	61	0,5
6	1.030	73	1.780	63	0,6
7	1.050	73	1.760	64	0,6
10	910	77	1.690	65	0,5
12	940	76	1.530	69	0,6
16	590	85	1.590	69	0,4

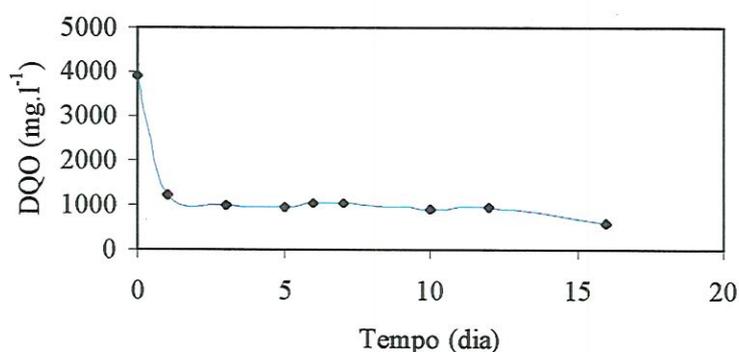


FIGURA 4.7- Variação da DQO na Batelada 2 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

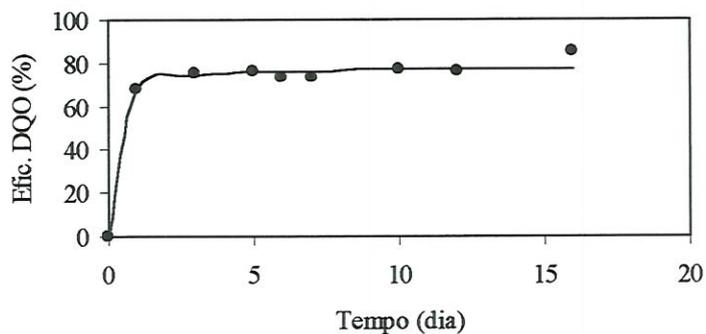


FIGURA 4.8 – Eficiência em Remoção de DQO Obtida na Batelada 2

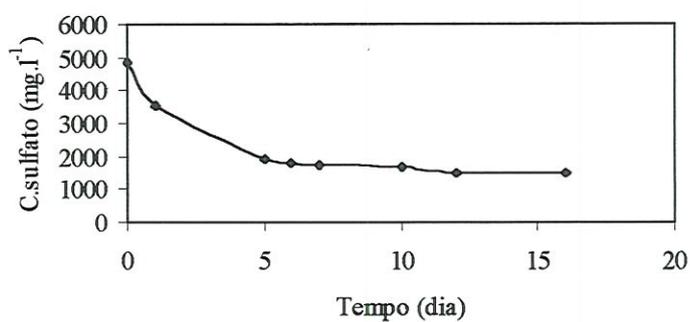


FIGURA 4.9 – Variação da Concentração de Sulfato na Batelada 2 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

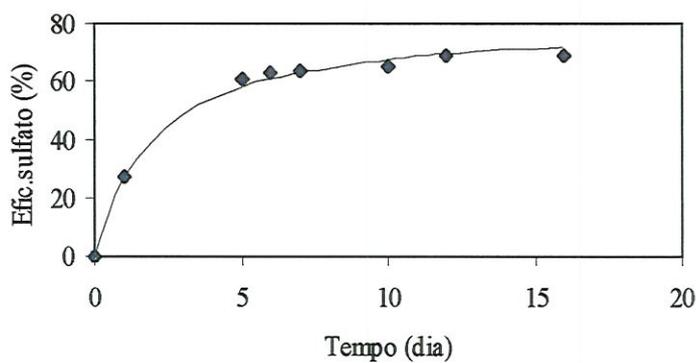


FIGURA 4.10 – Eficiência em Remoção de Sulfato Obtida na Batelada 2

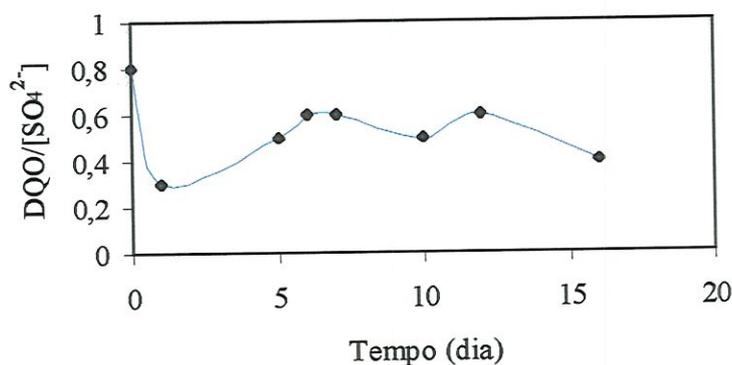


FIGURA 4.11 – Variação da Relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] na Batelada 2 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

Como na batelada anterior, para os dados de eficiência em remoção de DQO e em redução de sulfato, foi ajustada função hiperbólica conforme a expressão 4.9. Os parâmetros “a” e “b” para a eficiência de remoção de DQO nessa batelada equivalem a 78,1 % e 0,2 dia, respectivamente e para eficiência em redução de sulfato, 81,3 % e 2 dias, respectivamente.

A relação inicial DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] igual a 0,8, parece ter favorecido a metanogênese. Em 2 dias de operação em batelada, a eficiência em remoção de DQO foi 68% e a eficiência em redução de sulfato 27%.

Em 16 dias de operação em batelada, a eficiência em remoção de DQO chegou a 85% e a redução de sulfato a 69%.

A relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] oscilou, apresentando valor médio de  $0,54 \pm 0,15$ .

### 4.3.3 - Resultados da Batelada 3

Na tabela 4.7 são apresentados os resultados obtidos na batelada 3 e nas Figuras 4.12 a 4.16 são mostradas as variações na DQO, eficiência em remoção de DQO, concentração de sulfato, eficiência na redução de sulfato e relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$ , respectivamente.

TABELA 4.7 – Resultados da Batelada 3

T (dia)	DQO (mg.l <sup>-1</sup> )	Efic.DQO (%)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	Efic.sulfato (%)	DQO/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
0	3.200	-	2.403	-	1,3
2	1.375	57	2.570	-	0,5
5	1.325	58	2.309	4	0,6
7	940	70	2.000	-	0,4
9	940	70	-	1	-
11	860	73	2.025	-	0,4
13	700	78	2.220	8	0,3
14*	910	71	2.215	8	0,4
16	5.750	-	1.900	21	3,0
20	4.310	-	95	96	45,4

\* Adição de 1,3% de etanol (álcool etílico comercial 92,8 °GL)

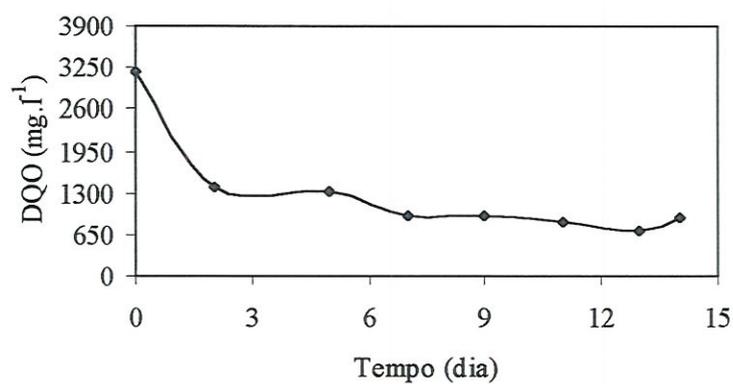


FIGURA 4.12 – Variação da DQO na Batelada 3 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

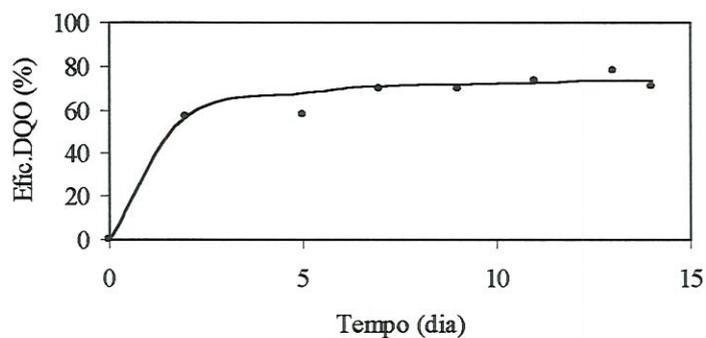


FIGURA 4.13 – Eficiência em Remoção de DQO Obtida na Batelada 3

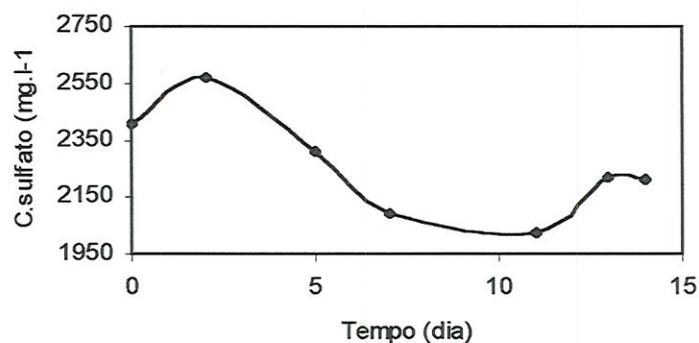


FIGURA 4.14 – Variação da Concentração de Sulfato na Batelada 3 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

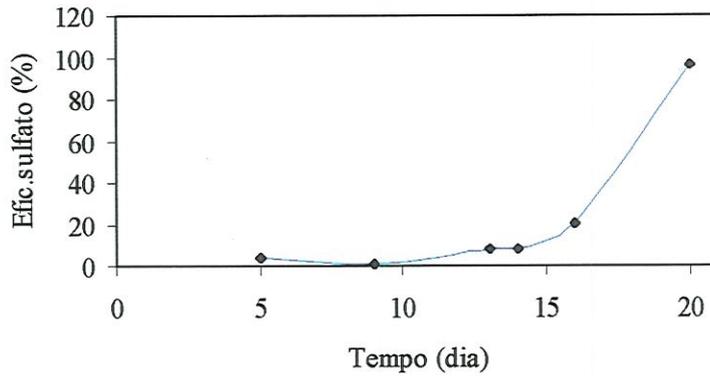


FIGURA 4.15 – Eficiência na Redução de Sulfato Obtida na Batelada 3 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

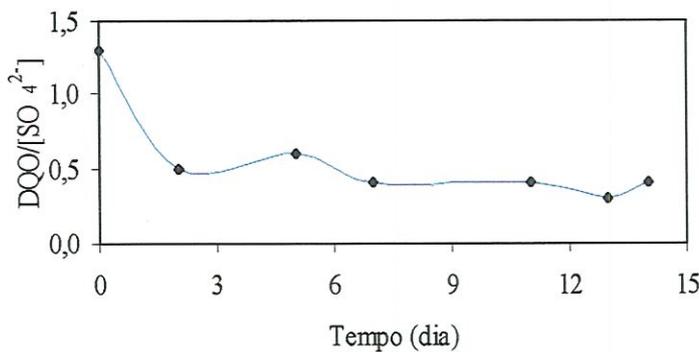


FIGURA 4.16 – Variação da Relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] na Batelada 3 ( a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

O ajuste hiperbólico para os dados de eficiência de remoção de DQO foi feito para os 14 primeiros dias de operação do reator nessa batelada. A partir do 14º dia foi utilizado etanol como doador externo de elétrons. Os valores para “a” e “b” da expressão 4.9 aplicada a essa batelada correspondem a 77,5 % e 0,7 dia, respectivamente. Para os dados de eficiência em redução de



sulfato não foi feito ajuste hiperbólico porque praticamente não houve redução de sulfato antes da adição de etanol, no 14º dia. A Figura 4.15 foi inserida para mostrar a evolução da redução de sulfato antes e após a adição de etanol.

Nessa batelada, com relação inicial  $DQO/[SO_4^{2-}]$  igual a 1,3 foi observado que, até o 14º dia, a metanogênese predominou, resultando em eficiência máxima de 78% na remoção da DQO, enquanto que a redução de sulfato praticamente não ocorreu. É possível que a metanogênese tenha sido favorecida pela relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  inicial, sendo posteriormente mantida em  $0,4 \pm 0,1$ .

A adição de etanol no 14º dia estimulou as BRS, o que foi constatado a partir do 17º dia. A eficiência na redução de sulfato aumentou de 8% para 21% após 2 dias da adição de etanol, chegando a 96% no 20º dia de operação em batelada, 6 dias após a adição de etanol. Esta estimulação da atividade das BRS foi citada anteriormente por Hansen (1994) e Lens et al., (1998). Entretanto, estimulação extrema como observada nesse trabalho não foi observado na literatura consultada.

A adição de etanol contribuiu para o aumento na DQO da água residuária em recirculação no sistema. Remoção de DQO não foi observada à medida que houve a redução de sulfato a partir do 16º dia de operação. Segundo Hansen (1994), o metabolismo de um substrato particular por espécies de BRS pode envolver uma oxidação incompleta até um composto intermediário na digestão anaeróbia (por exemplo, o acetato). De fato, a matéria orgânica foi convertida a ácidos, como observado pelas altas concentrações de AVT no 20º dia de operação ( $4.560 \text{ mg.l}^{-1}$ ), igual ao valor da DQO.

Também ocorreu aumento na concentração de sulfeto total dissolvido, que passou de  $110 \text{ mg.l}^{-1}$  para  $460 \text{ mg.l}^{-1}$ , 6 dias após a adição de etanol.

Durante a operação das 3 primeiras bateladas apresentadas, o pH da água residuária em recirculação variou de 8,4 a 9,2. A temperatura média ficou em  $20,1 \pm 2,2$  °C;  $24,6 \pm 1,3$  °C e  $25,5 \pm 2,7$  °C nas bateladas 1, 2 e 3, respectivamente. A concentração de sulfeto total dissolvido obtida nas três primeiras bateladas foi  $158,9 \pm 98,1$  mg.l<sup>-1</sup>. Nas condições de pH apresentadas, a forma predominante do sulfeto formado foi HS<sup>-</sup>, sendo a porcentagem máxima de H<sub>2</sub>S dissolvido 4,4 % da quantidade de sulfeto total.

A alcalinidade total e a bicarbonato nas 3 primeiras bateladas mantiveram-se em  $4.649 \pm 1.041$  mg.l<sup>-1</sup> e  $3.900 \pm 644$  mg.l<sup>-1</sup> e os ácidos voláteis, em  $567,2 \pm 246,2$  mg.l<sup>-1</sup>, aumentando para  $4.560$  mg.l<sup>-1</sup>, no 6º dia após a adição de etanol na batelada 3.

O aumento na concentração de ácidos voláteis encontrado após a adição de etanol é devido, provavelmente, ao metabolismo das bactérias redutoras de sulfato que oxidam o substrato parcialmente, até ácido acético, conforme discussão anterior.

Devido ao excelente resultado obtido com a adição de etanol na batelada 3, adicionou-se etanol desde o início nas bateladas 4 e 5, visando obter a concentração de etanol que mais favoreça a redução de sulfato sem elevar consideravelmente a DQO da água residuária.

#### 4.3.4 - Resultados da Batelada 4

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados obtidos na batelada 4, quando foi adicionado 1% de etanol sobre o volume total do sistema e nas Figuras 4.17 a 4.20 são mostradas as variações na DQO, eficiência em remoção de DQO, concentração de sulfato, eficiência na redução de sulfato e relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], respectivamente.

Tabela 4.8 – Resultados da Batelada 4 – Adição de 1% de Etanol na Água Residuária em Recirculação

T (dia)	DQO (mg.l <sup>-1</sup> )	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	Efic.SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
0	2.900	2.750	-	10,5
2	29.200	2.270	17	12,9
4	27.250	1.220	56	22,3
8	25.000	90	97	277,8

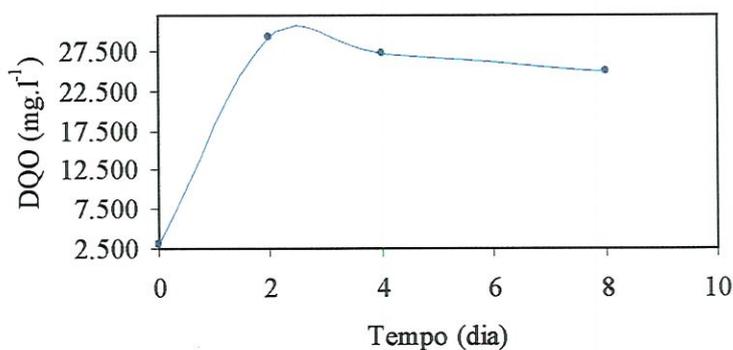


FIGURA 4.17 – Variação da DQO na Batelada 4 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

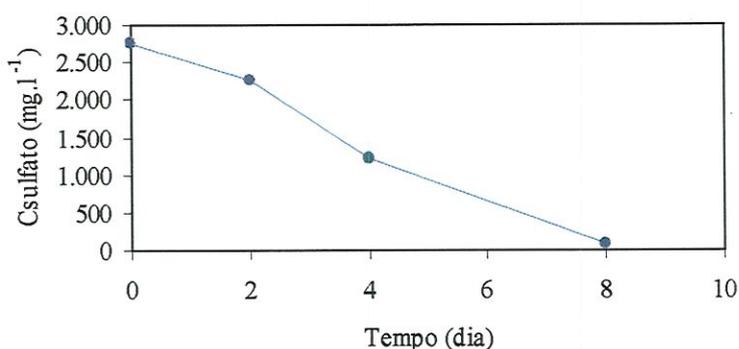


FIGURA 4.18 – Concentração de Sulfato Obtida na Batelada 4 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

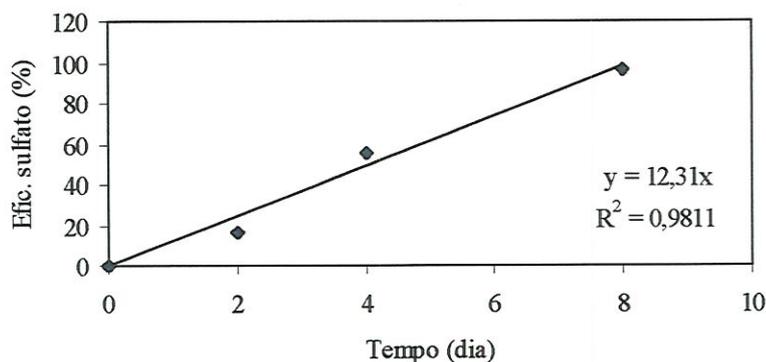


FIGURA 4.19 – Eficiência em Remoção de Sulfato Obtida na Batelada 4 (ajuste linear usado com intenção de demonstrar a tendência de aumento na eficiência de remoção de sulfato observado nessa batelada)

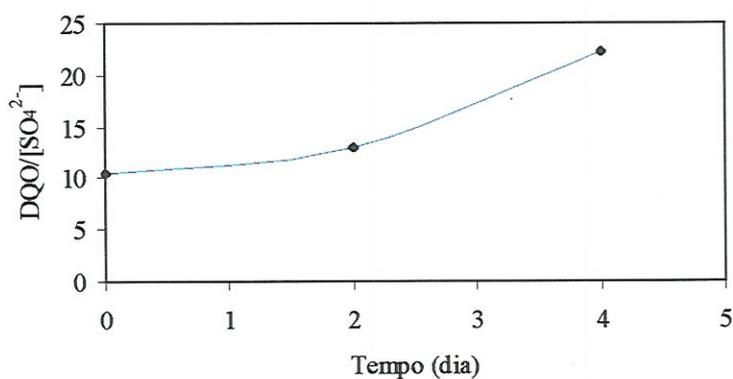


FIGURA 4.20 – Variação da Relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] na Batelada 4 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

Nessa batelada não foi observado comportamento hiperbólico da eficiência de redução de sulfato em função do tempo. Com adição de etanol, a eficiência de redução de sulfato variou linearmente com o tempo, conforme a expressão 4.10.

Efic.sulfato =  $12,31(t)$  (expressão 4.10), onde:

“t” significa o tempo (dia) de reação na batelada.

Em 8 dias de operação, a redução de sulfato chegou a 90%, mesmo operando-se o reator com relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] alta. Provavelmente, a redução de sulfato foi favorecida quando foi adicionado etanol, que pode ter estimulado o crescimento das bactérias redutoras de sulfato (BRS), as quais predominaram sobre as archae metanogênicas (AM), demonstrado pela alta eficiência em redução de sulfato e baixa eficiência na remoção da DQO. A baixa remoção de DQO demonstrou que o etanol pareceu estimular o crescimento das BRS que oxidam o substrato incompletamente.

O pH na batelada 4 variou entre 7,9 e 9,0 e a temperatura média foi  $26,7 \pm 2,5$  °C. A concentração média de sulfeto total dissolvido na água residuária em recirculação foi de  $1.020 \pm 290$  mg.l<sup>-1</sup>.

A presença de sulfeto total dissolvido (predominantemente como íon HS<sup>-</sup>) nas concentrações detectadas, parece não conferir toxicidade para as BRS, mas a metanogênese pode ter sido inibida pela presença de HS<sup>-</sup>.

A adição de 1% de etanol na água residuária, apesar do resultado excelente em redução de sulfato, provoca o aumento expressivo na DQO, podendo tornar complicado o tratamento subsequente da água residuária.

#### 4.3.5 - Resultados da Batelada 5

Na Tabela 4.9 estão apresentados os resultados obtidos durante a operação do reator na batelada 5, quando foi adicionado 0,06 % de etanol. Como praticamente não ocorreu a remoção da DQO, foi considerada apenas a eficiência em redução de sulfato e a relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] para a análise dos resultados. As variações das concentrações de DQO e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, da eficiência em

redução de sulfato e da relação DQO/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] são mostradas nas Figuras 4.21 a 4.23.

TABELA 4.9 – Resultados da Batelada 5

Adição inicial de 0,03% de etanol sobre o volume do sistema

T (dia)	DQO (mg.l <sup>-1</sup> )	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	Efic.Sulfato (%)	DQO/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
0	19.000	2.545		7,5
3	19.500	2.225	12	8,8
4	18.125	2.160	15	8,4
5	19.500	2.040	20	9,5
6	23.125	1.810	29	12,8
12	20.000	1.520	40	13,1
14*	19.250	-	-	-
16	19.000	1.210	52	15,7
18	18.500	1.090	57	17,0
21	14.625	910	64	16,1
23		765	70	
24		695	73	

\* Adição de + 0,03% de etanol

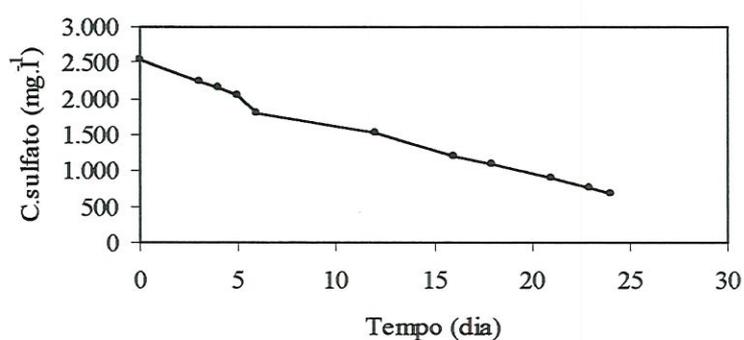


FIGURA 4.21 – Variação da Concentração de Sulfato na Batelada 5 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

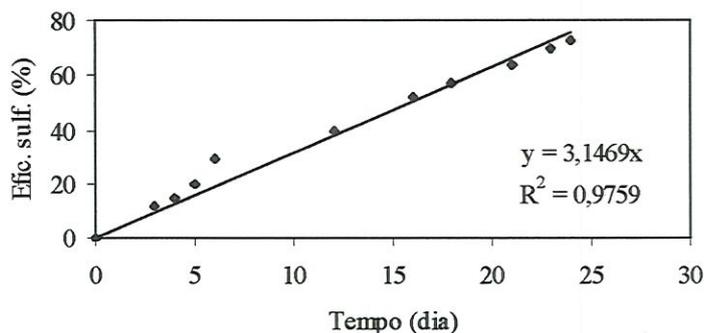


Figura 4.22 – Eficiência em Redução de Sulfato Obtida na Batelada 5 (ajuste linear usado com intenção de demonstrar a tendência de aumento na eficiência de remoção de sulfato observado nessa batelada)

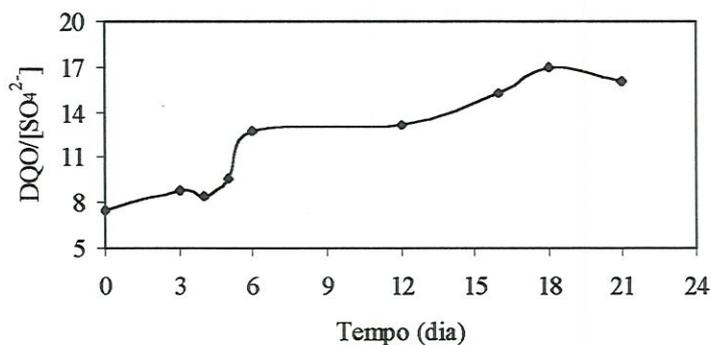


FIGURA 4.23 – Variação da Relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  na Batelada 5 (a linha contínua foi utilizada somente para orientação visual)

A temperatura média nessa batelada foi  $27,0 \pm 1,1^\circ\text{C}$ . Como na batelada anterior, a eficiência em redução de sulfato na batelada 5 variou linearmente com o tempo, conforme a expressão 4.11.

Efic.sulfato =  $3,1469 (t)$ , (expressão 4.11), onde :

“t” é o tempo de reação na batelada, expressado em “dia”

Com a diminuição na quantidade de etanol adicionada para 0,03, a eficiência máxima em redução de sulfato caiu, sendo obtida eficiência de 73% no 24<sup>o</sup> dia de operação nessa batelada.

A remoção da DQO praticamente não ocorreu, o que pode significar a predominância das BRS que oxidam incompletamente o substrato.

O efeito da adição de etanol sobre a redução de sulfato foi evidenciado no 14<sup>o</sup> dia de operação nessa batelada, quando foi adicionado mais 0,03% (v/v). Após 2 dias da adição de etanol a eficiência em redução de sulfato aumentou de 32% para 52%.

#### 4.3.6 - Discussão Geral da Operação do Reator em Regime Descontínuo

Através dos dados experimentais obtidos nas bateladas 1, 2 e 3, sem adição de etanol, pôde-se verificar a influência da relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  sobre a atividade de archae metanogênicas e redutoras de sulfato. A relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  média das amostragens realizadas durante as três bateladas ficou em  $0,57 \pm 0,23$ . Dessa forma, tal relação não justifica as variações observadas entre as atividades metanogênicas e sulfetogênicas nas bateladas 1, 2 e 3. Entretanto, a relação inicial entre a DQO e a concentração de íon sulfato variou de 0,5 a 1,3 e, provavelmente, influenciou de forma efetiva as relações de sintrofismo e competição entre archae metanogênicas e redutoras de sulfato.

A Tabela 4.10 apresenta as eficiências de remoção de DQO e de redução de sulfato em função da relação inicial  $DQO/[SO_4^{2-}]$ , obtidas nas bateladas 1, 2 e 3 sem adição de etanol. Os dados referem-se a tempo de reação entre 8 e 10 dias para permitir a comparação entre os dados.

TABELA 4.10 – Eficiência de Remoção de DQO e Redução de Sulfato em Função da Relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  no Início da Batelada (Tempo de Reação Entre 8 e 10 Dias)

$DQO/[SO_4^{2-}]$ inicial	Efic.DQO (%)	Efic.sulfato (%)
0,5	61	65
0,8	77	65
1,3	70	< 4

Pode-se observar na Tabela 4.10 que, à medida em que se aumentou a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  inicial de 0,5 para 0,8, houve aumento na eficiência de remoção de DQO sem, entretanto, alterar a redução do sulfato. Esse aumento na Efic.DQO indica um provável aumento da atividade metanogênica, uma vez que a redução do sulfato não sofreu alteração. Para a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  inicial de 1,3, entretanto, houve completa inibição da atividade sulfetogênica, embora a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  tenha caído para 0,5 já no terceiro dia de batelada. Dessa forma, baseado nesses dados, é provável que a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  no início da batelada direcione o processo biológico, independentemente dos valores atingidos ao longo da batelada.

De acordo com Speece (1996) e Lens et al. (1998), a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  abaixo de 0,67 favoreceria as redutoras de sulfato e acima desse valor haveria favorecimento das archae metanogênicas. Os valores obtidos para a relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  de 0,5 e 0,8 (Tabela 4.10), entretanto, indicaram que, embora a remoção de DQO tenha aumentado para a maior relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$ , a redução de sulfato não foi alterada na faixa estudada.

É importante ressaltar também que, independente da relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  inicial e da DQO inicial, a DQO chegou a um valor de

aproximadamente  $1.000 \text{ mg.l}^{-1}$  após, aproximadamente, nove dias de reação nas 3 bateladas iniciais.

Os resultados obtidos nas bateladas 3 (após a adição de etanol), 4 e 5 indicaram que a presença de etanol favoreceu extremamente as bactérias redutoras de sulfato na competição com as archae metanogênicas pelo substrato comum presente no meio. Foi verificado que, mesmo a valores altos para a relação  $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$  as bactérias redutoras de sulfato foram mais competitivas do que as archae metanogênicas na presença de etanol. Foi obtida alta eficiência na redução de sulfato (97%) em 8 dias de operação em batelada.

Para um melhor entendimento do processo de redução do sulfato, tentou-se ajustar um modelo cinético que expressasse adequadamente a velocidade de redução no reator em regime descontínuo. Para isso, foi considerado que a variação da temperatura ao longo do período experimental ( $25,0 \pm 2,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) não influenciou significativamente as velocidades de reação e que a mistura no reator descontínuo era adequada.

Para as bateladas 1, 2 e 3 (sem adição de etanol) não se obteve ajuste adequado de qualquer modelo cinético convencional. Entretanto, os perfis de concentração de sulfato em função do tempo obtidos na batelada 3 (após adição de etanol), 4 e 5 permitiram bom ajuste para o modelo cinético de ordem zero. O ajuste do modelo de ordem zero indica que a velocidade de redução de sulfato independe da concentração desse íon em solução. Entretanto, a velocidade pode ser influenciada pela concentração de um doador de elétrons que estimule as BRS, como o etanol. Dessa forma, a cinética pode ser utilizada para se avaliar a influência da adição de um doador de elétrons sobre a velocidade de remoção do íon sulfato.

Os ajustes lineares obtidos para as bateladas 3 (após a adição de etanol), 4 e 5 são apresentados a seguir:

Batelada 3 (1,3 % etanol):

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2382,9 - 367,32 (t), R^2 = 0,9623, \text{ onde:}$$

“t” significa o tempo de reação na batelada, expresso em “dia”.

Batelada 4 (1% etanol):

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2784,0 - 343,29 (t), R^2 = 0,9833, \text{ onde:}$$

“t” significa o tempo de reação na batelada, expresso em “dia”.

Batelada 5 (0,06% etanol):

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2423,5 - 73,39 (t), R^2 = 0,9818, \text{ onde:}$$

“t” significa o tempo de reação na batelada, expresso em “dia”.

A expressão geral para o modelo de ordem zero para reator em batelada é:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]_0 - k_0^{\text{app}} t \quad (\text{expressão 4.12})$$

Nessa expressão,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  é a concentração de íon sulfato,  $[\text{SO}_4^{2-}]_0$  é a concentração inicial de íon sulfato, t é o tempo e  $k_0^{\text{app}}$  é a constante cinética aparente.

O parâmetro cinético de ordem zero ( $k_0^{\text{app}}$ ) é aparente pois trata-se de um sistema reacional heterogêneo, no qual os fenômenos de transferência de massa e cinéticos são os responsáveis pela conversão global. Dessa forma, o parâmetro  $k_0^{\text{app}}$  expressa não só a cinética bioquímica, como também as resistências a transferência de massa na fase líquida e na fase sólida.

Como nos experimentos, as condições de operação foram similares, apenas variando a concentração de etanol adicionado, pode-se considerar que as variações nos parâmetros cinéticos aparentes se devem apenas à variação na concentração de tal substrato.

A Tabela 4.11 apresenta os valores de  $k_0^{app}$  em função da concentração de etanol adicionado à água residuária.

TABELA 4.11 – Valores de  $k_0^{app}$  em Função da Concentração de Etanol Adicionado à Água Residuária

C. etanol (%) v/v	$k_0^{app}$ ( $\text{mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )
0,06	3,06
1,3	15,31
1,0	14,30

Na Tabela 4.11 pode-se observar que a constante cinética aparente aumenta à medida em que se aumenta a concentração de etanol adicionado de 0,06 a 1,3% (v/v). Conseqüentemente, a velocidade de redução de sulfato foi aumentada de 5 vezes quando se aumentou a concentração de etanol, adicionando de 0,06 a 1,3 % (v/v). Quando a concentração de etanol foi diminuída para 1,0 % (v/v), não foi observado variação significativa na eficiência de redução de sulfato. Portanto, dentre as concentrações de etanol testadas, a de 1,0 % apresentou melhor relação custo/benefício.

Considerando ser este um trabalho preliminar no estudo da biodessulfatação de águas residuárias com altas concentrações de sulfato, o desafio torna-se, portanto, encontrar a dosagem de etanol que maximize a velocidade de redução do sulfato, sem resultar em aumento excessivo da DQO

da água residuária, o que pode complicar e onerar o pós-tratamento, e também, diminuir o tempo de reação para que o processo seja viável para a aplicação em escala industrial.

O pH durante a operação do reator em regime descontínuo variou de 7,9 a 9,8. Mas, somente foi verificado pH 7,9 nos 2 primeiros dias de operação da batelada 4, subindo para 8,5 no terceiro dia. Desse modo, o pH foi mantido em maior tempo, acima de 8,4. Nessa condição de pH, o sulfeto total dissolvido gerado, predominou como íon  $\text{HS}^-$ , de acordo com as equações 4.4 e 4.8. A quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido variou de 0,2% a 12,1% enquanto que a quantidade de  $\text{HS}^-$  dissolvido variou de 87,9% a 99,8%. A toxicidade relacionada à presença de sulfeto citada anteriormente por Li et al., (1996) e Mizuno et al, (1994), sobre a atividade microbiana foram observadas sobre condições de pH variando entre 7,0 e 8,1. Nessas condições, a quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido variou de 8,0 % a 52,3% da quantidade de sulfeto dissolvido total. Neste trabalho, entretanto, a quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido manteve-se predominantemente abaixo de 4% da quantidade de sulfeto total dissolvido.

#### 4.3.7 - Resultados da Análise Microbiológica e da Análise de Energia Dispersiva de Raio X (EDX) no Material Suporte

Durante a operação do reator em regime descontínuo foi observada a deposição de partículas de cor amarela semelhante a enxofre. Nos pontos de amostragem do reator onde houve incidência de luz solar, foi observada a formação de grumos de cor avermelhada, que sugeriu-se ser constituído por colônias de bactérias que oxidam o sulfeto à enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ). Esse material foi submetido a análise microbiológica, juntamente com o lodo anaeróbio aderido no material suporte. Os microrganismos observados são mostrados nas Figuras 4.24 e 4.25.

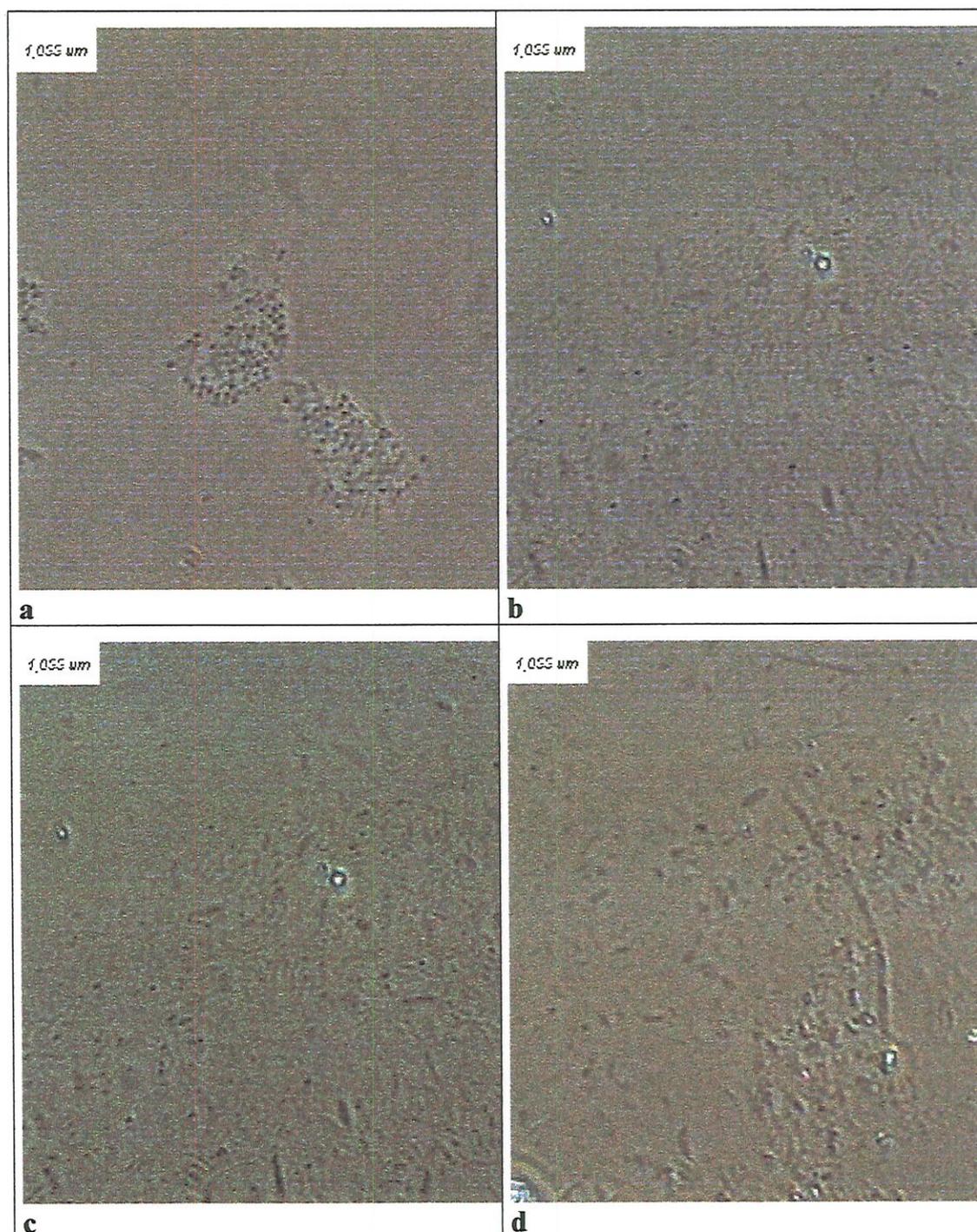


FIGURA 4.24 - Microrganismos observados em amostras do material suporte:  
(a) cocos aglomerados, (b) bacilos retos, (c) bacilos curvos, e  
(d) bacilos formando filamento.

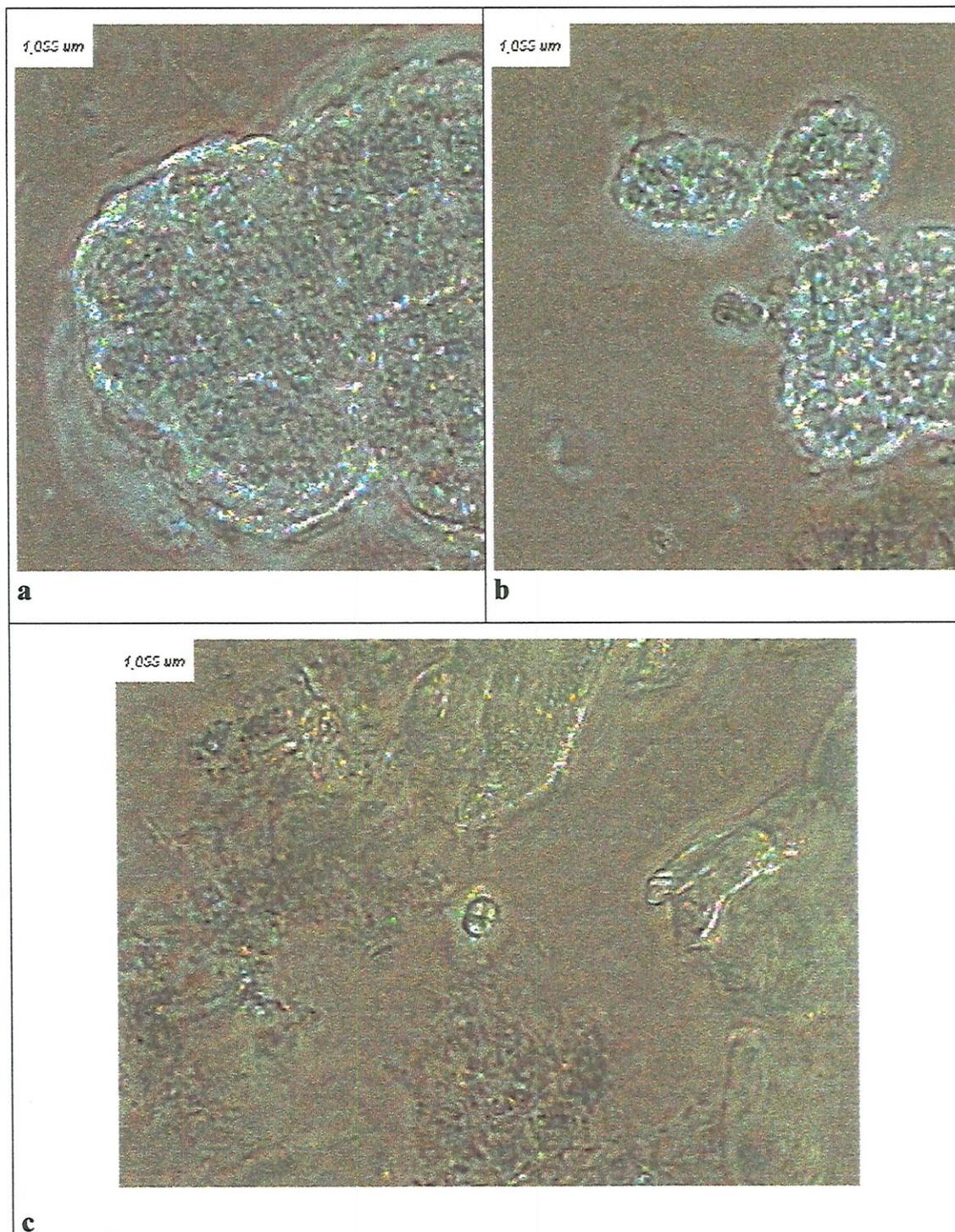


FIGURA 4.25 - Microfotografias mostrando a presença de células em formato de sarcinas observadas em amostra do material suporte: (a), (b), (c) células em formato de sarcinas não fluorescentes, provavelmente do gênero *Desulfosarcinas*.

Os microrganismos observados, e mostrados na Figura 4.25 podem pertencer ao gênero *Dessulfossarcina*. São células de formatos irregulares que formam sedimentos no meio líquido como citado por Bergey (1980).

Segundo Bergey (1980), *D. variabilis* formam aglomerados em forma de sarcina. Essas espécies crescem em ambiente com temperatura variando entre 15°C e 38°C, e pH variando entre 6,7 e 9,0, sendo que o crescimento ótimo ocorre a 33°C e pH igual a 7,4. Essa espécie reduz sulfato, sulfito e tiosulfato para H<sub>2</sub>S. Na presença de sulfato ocorre crescimento quimioautotrófico com H<sub>2</sub> como doador de elétrons e CO<sub>2</sub> como fonte de carbono. Entretanto, pode ocorrer crescimento quimiorganotrófico em presença de formiato, propionato, butirato, valerato, 2-metilbutirato, 3-metilbutirato, ácidos graxos com mais de 14 átomos de carbono, lactato, piruvato, succinato, fumarato, etanol, propanol, butanol, benzoato, fenilacetato, 3-fenilpropionato, 3-hidroxibenzoato, 4-hidroxibenzoato e ciclohexanocarboxilato. O crescimento utilizando acetato é muito lento e todos os doadores orgânicos de elétrons são completamente oxidados para CO<sub>2</sub>. Vale lembrar que nesse trabalho, foi observado acúmulo de DQO sugerindo a oxidação parcial de doadores orgânicos de elétrons, o que pode indicar a predominância de outras espécies de bactérias redutoras de sulfato anaeróbias que oxidam parcialmente os doadores orgânicos de elétrons até acetato.

Segundo Widdel & Pfeening (1984), a diferença morfológica entre *Dessulfossarcina* e outras bactérias redutoras de sulfato anaeróbias é a formação de aglomerados de células em forma de sarcina e sua característica fisiológica particular é a capacidade de crescer utilizando benzeno e fenil.

A Figura 4.26 mostra os microrganismos observados através de análise microbiológica de grumos avermelhados formados num dos pontos de amostragem ao longo do reator, onde houve incidência de luz.

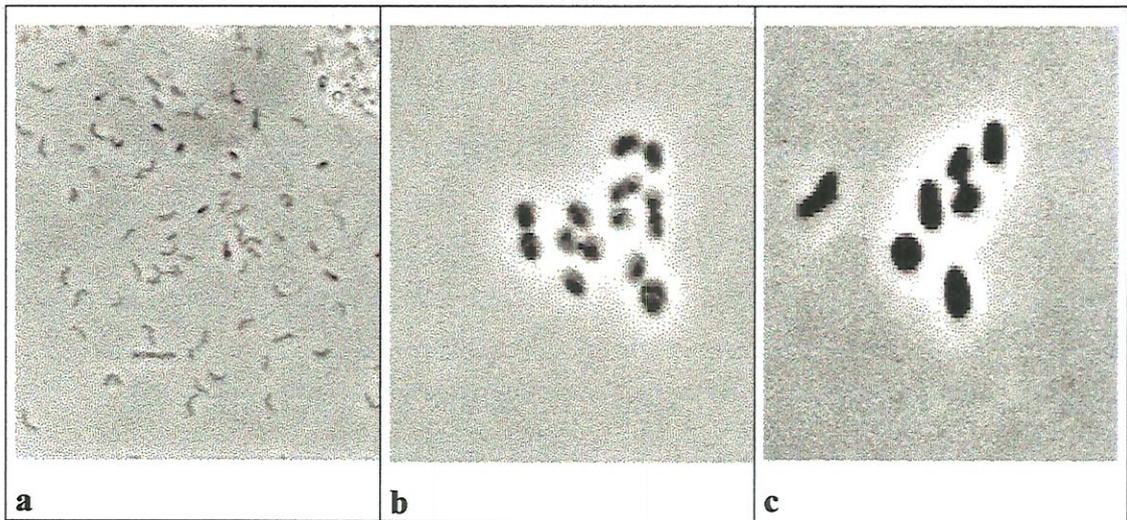


FIGURA 4.26 - Morfologia de : (a) bacilos espiralados – (*Rhodospirillum sp*) e (b), (c) bacilos ovalados - (*Qromatium sp*). Ocular 10; Objetiva 100, zoom 1,85.

A Figura 4.26, mostra a presença de bacilos espiralados pertencentes provavelmente ao gênero *Rhodospirillum sp*. Denominadas bactérias púrpuras não sulfurosas e caracterizam principalmente pelo metabolismo fotoheterotrófico, ou seja, crescem na presença de luz com diferentes fontes orgânicas, e também, a presença de bacilos ovalados pertencentes provavelmente ao gênero *Qromatium sp*. São denominadas sulfobactérias púrpuras e crescem na presença de luz, realizando fotossíntese anoxigênica (Varesche, 1997).

Para identificação do precipitado de cor amarela observado sobre o material suporte, foi realizada análise de EDX. Os resultados são apresentados na Tabela 4.12.

TABELA 4.12 - Resultados Obtidos pela Análise de EDX no Precipitado

Elemento	%
Enxofre	74,13 ± 16,44
Ferro	0,72 ± 0,26
Cálcio	0,83 ± 0,09
Fósforo	0,51 ± 0,50
Potássio	3,18 ± 3,74
Alumínio	1,27 ± 0,80
Magnésio	0,70 ± 0,15
Sódio	17,44 ± 12,98
Titânio	0,05 ± 0,06

Dos elementos detectados pela técnica de EDX no precipitado, a maior parte foi representada por enxofre (S), 74,13 ± 16,44%, e sódio, 17,44 ± 12,98%. A porcentagem de potássio, cátion que como o sódio, pode combinar com o enxofre na forma de ânion  $\text{SO}_4^{2-}$ , foi pequena, 3,18 ± 3,74%.

Através da estequiometria foi estimada a fração de enxofre detectado no precipitado, que pode estar combinada com o sódio e potássio.

Para a formar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 46 g de  $\text{Na}^+$  combinam-se com 96 g de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Para formar o ânion, 32 g de S combinam-se com 64 g de O. Considerando 100 g de precipitado caracterizado por EDX, tem-se que o  $\text{Na}^+$  representa aproximadamente, 17,44 g e o enxofre 74,13 g. Se para formar o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  46 g de  $\text{Na}^+$  combinam-se com 32 g de S, então 17,44 g de  $\text{Na}^+$  presentes no precipitado podem combinar com 12,13 g de S, ou seja, 12,13%.

Aplicando a mesma situação para o potássio (K) a porcentagem de enxofre (S) que pode estar combinada com potássio (K) formando sulfato resulta em 1,3%. Desse modo, da quantidade total de enxofre presente no

precipitado analisado, 13,43% pode estar combinada com sódio e potássio, como sulfato e 86,57 % pode ser enxofre elementar, desprezando as combinações com cálcio e ferro que foram detectados em pequenas quantidades, menor que 1%.

A pequena quantidade de cálcio detectada no precipitado demonstrou que, a possibilidade de ocorrer precipitação de sulfato como  $\text{CaSO}_4$ , o que poderia ser sugerido devido as condições de pH favoráveis, é insignificante em relação as quantidades de sulfato aplicadas e removidas no reator.

As considerações acima foram feitas sobre a hipótese de que a deposição do precipitado ocorreu de forma homogênea ao longo do reator, uma vez que, apenas uma fração do material suporte foi submetida à técnica de “Energia Dispersiva de Raio X”.

Na fase de operação em regime descontínuo, foi aplicado ao sistema, 180 g de enxofre na forma de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{S-SO}_4^{2-}$ ), sendo que 104 g constituíram-se em produtos do metabolismo das BRS e 76 g como  $\text{S-SO}_4^{2-}$  residual. Desprezando-se a quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  livre, a qual foi insignificante nas condições em que o reator foi operado, da quantidade de enxofre que constituiu-se em produtos metabólicos, 34 g de S foram detectados presentes na forma de íon  $\text{HS}^-$  ( $\text{S-HS}^-$ ) e 70 g precipitado sobre o material suporte. O resultado da análise de EDX indicou que,  $74,13 \% \pm 16,44 \%$  dos elementos detectados no precipitado sobre o material suporte era enxofre, sendo que dessa fração, 86,57 % foi estimado ser enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ). Desse modo a quantidade de enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ) precipitado sobre o material suporte no reator foi estimada ser 60,6 g e 9,4 g foi suposto ser enxofre orgânico, possivelmente constituinte da biomassa e ligado a outras moléculas orgânicas (ex. aminoácidos). Na Figura 4.27 é mostrado, esquematicamente, o balanço de massa do enxofre na fase de operação do reator em regime descontínuo.

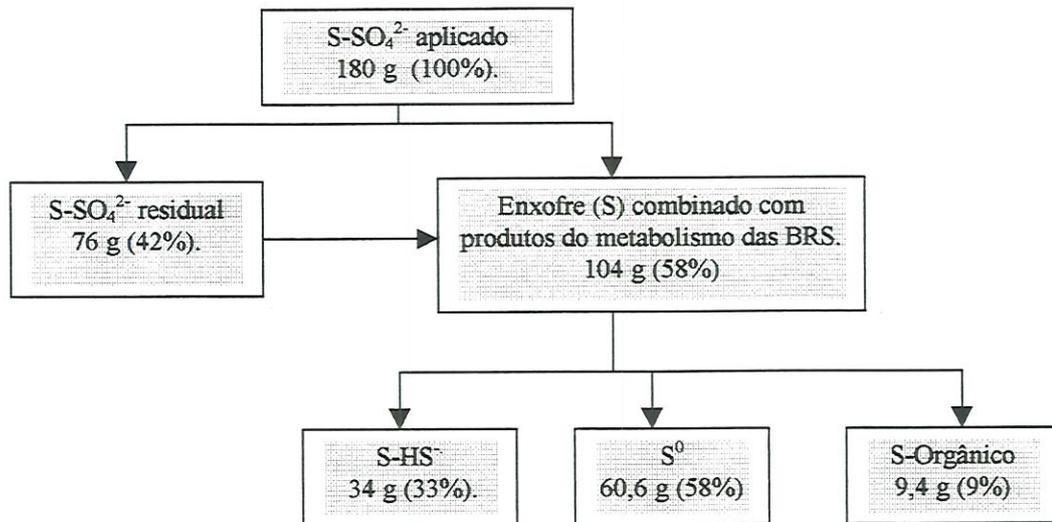


FIGURA 4.27 - Balanço de Massa do Enxofre na Operação em Regime Descontínuo

#### 4.4 - Operação do Reator em Regime Semi-Contínuo

Para melhor compreensão da fase de operação semi-contínua e avaliação, são apresentados os dados obtidos em 3 períodos dessa etapa de operação do reator que teve duração de 41 dias. O início de cada período corresponde à alimentação do reservatório de água residuária bruta adicionada de etanol na proporção 0,5% (v/v), que foi coletada do tanque de neutralização no sistema de tratamento de águas residuárias existente na indústria. A cada alimentação a água residuária apresentou características variáveis, principalmente em relação à concentração de sulfato. Na Tabela 4.13 são apresentadas as concentrações de sulfato da água residuária bruta adicionada em cada período durante a operação do reator em regime semi-contínuo, o volume de água residuária adicionado em cada período e as cargas de sulfato aplicadas por volume de reator.

TABELA 4.13 – Concentração de sulfato na água residuária bruta, volume de água residuária repostado no reservatório e carga de sulfato em cada período durante a operação semi-contínua

Período (dia)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	Vol. Adicionado (Água Residuária) (l.d <sup>-1</sup> )	CSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g.l <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )
1 – 12	25.000	1,7 ± 0,9	1,46 ± 0,80
13 – 24	20.000	3,5 ± 0,8	2,33 ± 0,56
25 – 41	27.600	1,9 ± 0,2	1,80 ± 0,24

A concentração de sulfato no efluente e a eficiência de redução de sulfato foram monitoradas nos três períodos de operação do reator em regime semi-contínuo, os resultados são apresentados na Tabela 4.14 e as variações das concentrações de sulfato no afluente e no efluente são mostradas na Figura 4.28 e da eficiência de redução de sulfato durante a operação semi-contínua são mostradas na Figura 4.29.

TABELA 4.14 – Concentração de Sulfato no Efluente e Eficiência de Redução de Sulfato Durante a Fase de Operação em Regime Semi-Contínuo

Período (dia)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>EFL</sub> (mg/l <sup>-1</sup> )	Efic.SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)
1 – 12	515 ± 419	97,9 ± 1,6
13 – 24	1528 ± 255	92,2 ± 1,2
25 – 41	1939 ± 68	93,0 ± 0,3

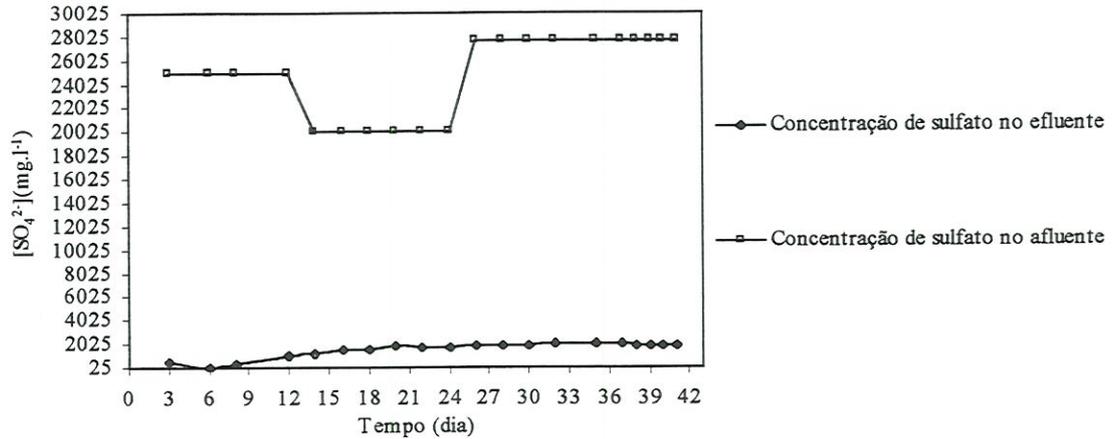


FIGURA 4.28 – Variação da Concentração de Sulfato no Afluente e no Efluente durante operação semi-contínua

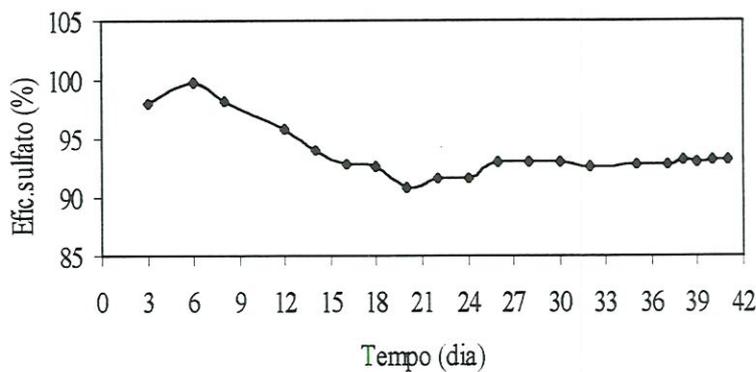


FIGURA 4.29 – Eficiência de Redução de Sulfato na Operação Semi-Contínua

No período de 1 a 12 dias a carga média de sulfato aplicada por volume de reator foi  $1,46 \pm 0,80 \text{ g.l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  e a concentração média de sulfato no efluente foi  $515 \pm 419 \text{ mg.l}^{-1}$ . O reator apresentou eficiência média de  $97,9 \pm 1,6\%$  na redução de sulfato, tratando  $1,7 \pm 0,9 \text{ l.d}^{-1}$  de água residuária bruta.

No período de 13 a 24 dias, a carga de sulfato foi aumentada em 59,6%. A concentração de sulfato no efluente foi em média  $1.528 \pm 255 \text{ mg.l}^{-1}$ , aumentando em 196,7% em relação ao período anterior. O volume de água

residuária bruta tratado foi 105,9% maior. A concentração de sulfato no efluente apresentou-se instável, sendo aumentada até o 19º dia, decrescendo e permanecendo estável até o 25º dia. A eficiência média na redução de sulfato obtida nesse período foi de  $92,2 \pm 1,2\%$ .

No período de 25 a 41 dias o volume de água residuária bruta tratado foi reduzido em 45,7% , representando 10,0% do volume útil do reator. Com isso a carga de sulfato aplicada foi 22,7% menor que no período de 13 a 24 dias. A concentração de sulfato no efluente foi em média 29,6% maior que no período anterior, aumentando até o 32º dia, passando a decrescer até o 41º dia de operação do reator. Nesse período a eficiência média em redução de sulfato foi de  $93 \pm 0,3\%$ .

A operação do reator em regime descontínuo tratando água residuária bruta com alta concentração de sulfato apresentou excelentes resultados. O sistema se mostrou eficiente na remoção de sulfato da água residuária, apresentando eficiência média de 94%. Além disso, o reator apresentou rápida recuperação quando foi afetado pelo choque de carga de sulfato no período de 12 a 24 dias.

#### **4.5 - Análise Econômica do Processo Biológico de Redução de Sulfato em Relação a Precipitação Química**

Para efeito de análise econômica, foi considerado o processo de precipitação química utilizando cal hidratada em comparação com o processo biológico, por representar um processo de baixo custo dentre as várias tecnologias disponíveis para o tratamento físico-químico com a finalidade de remover sulfato.

A formação do sulfato de cálcio através do emprego de cal hidratada ocorre segundo a reação :



Por estequiometria foram obtidas as quantidades de reagentes e produtos e foi concluído, teoricamente, que para precipitar 1kg de sulfato é necessário 0,769 kg de  $\text{Ca(OH)}_2$ , o que resulta na formação de 1,42 kg de sulfato de cálcio precipitado.

Partindo da relação teórica foi realizado um experimento prático com a água residuária industrial bruta da indústria onde o reator biológico foi instalado, submetendo à precipitação química com  $\text{Ca(OH)}_2$  p.a.

Na ocasião do experimento a água residuária industrial, coletada no tanque de neutralização ( ver Figura 3.2) apresentava-se com pH 9,2 e concentração de sulfato de 32.400  $\text{mg.l}^{-1}$ .

O ensaio foi realizado em duas alíquotas de 100 ml de água residuária e a quantidade de hidróxido de cálcio adicionada em cada uma foi calculada através da relação teórica para se obter eficiência máxima.

Na primeira alíquota o  $\text{Ca(OH)}_2$  foi adicionado sob condição original do pH e na outra alíquota, o pH foi diminuído para 5,0 antes de ser adicionado cal.

Para 100 ml de amostra foi adicionado 2,49 g de  $\text{Ca(OH)}_2$  p.a . Após a mistura rápida através de agitador magnético, aguardou-se a precipitação do sulfato de cálcio formado. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro qualitativo e, em seguida, submetido à análise de sulfato para se determinar a concentração remanescente.

Na alíquota com pH original (9,2), foi obtida eficiência máxima de 18% nas condições do ensaio e na alíquota com pH 5,0 obteve-se eficiência máxima de 58%. Outras características da água residuária parecem interferir no processo de precipitação química fazendo com que a quantidade de hidróxido de cálcio requerida seja superior a ao valor teórico. Entre essas

características pode-se destacar a presença de cátions e ânions que interferem no produto de solubilidade do sulfato de cálcio, além do pH.

#### 4.5.1 - Análise Econômica do Processo de Remoção de Sulfato por Precipitação Química Considerando o Resultado Prático para a Água Residuária Industrial

Considerando o resultado obtido na prática descrita acima, para a eficiência máxima obtida de 58% a pH 5,0 e concentração de sulfato inicial de  $32.400 \text{ mg.l}^{-1}$ , a quantidade de cal requerida foi correspondente a  $24,9 \text{ kg.m}^{-3}$ , resultando o equivalente a  $29,7 \text{ kg}$  de resíduo seco por metro cúbico de água residuária tratada. Conforme consulta a um fornecedor de cal hidratada, o seu preço médio em agosto/1999 estava em torno de  $\text{R\$ } 0,114 \text{ kg}^{-1}$ . Nessas condições, foi estimado que a despesa média para aquisição de cal seria de  $\text{R\$ } 2,83 \text{ .m}^{-3}$  de água residuária tratada.

Além da despesa acima, há o custo para a disposição do resíduo sólido gerado, que considerando que resulte num resíduo classe II, não inerte, de acordo com a norma da ABNT NBR 10.004 o custo final para disposição em setembro de 1.999 foi estimado em  $\text{R\$ } 5,60 \text{ .m}^{-3}$  de água residuária tratada nessas condições. Somando-se as despesas de tratamento com cal e de disposição do resíduo sólido, sem considerar o custo relativo a mão de obra, caracterização do resíduo sólido, desidratação do resíduo sólido, e outros, o custo operacional do processo de remoção de sulfato por precipitação química supera  $\text{R\$ } 8,43$  por metro cúbico de água residuária tratada.

#### 4.5.2 - Análise Econômica do Processo Biológico para Remoção de Sulfato

Considerando o estágio de operação em regime semi-contínuo quando o reator apresentou eficiência máxima de 97,9% em redução de sulfato tratando uma carga de sulfato equivalente a  $1,46 \text{ kg.m}^{-3} \text{ .d}^{-1}$  com adição de

0,5% de etanol 92,8 °GL (v/v) temos que o custo operacional do processo biológico previsto é mais influenciado pela adição de etanol 92,8 °GL, que para efeito deste trabalho o seu preço foi estimado em R\$0,75 l<sup>-1</sup>. Estima-se que para o tratamento de 1 m<sup>3</sup> de água residuária com alta concentração de sulfato como citado nesse trabalho, o custo operacional do processo biológico, relacionado a adição de etanol é R\$3,75 por metro cúbico de água residuária tratada.

A geração de resíduo sólido no processo biológico de redução de sulfato é insignificante em comparação ao processo de precipitação química. O subproduto, sulfeto (HS<sup>-</sup>), gerado na redução biológica pode ser oxidado a enxofre elementar (S<sup>0</sup>) sob condição ideal de pH, num processo oxidativo, químico ou biológico sob baixa concentração de oxigênio dissolvido (microaeração), podendo ser adsorvido pelo lodo e ter o mesmo tratamento deste, ou ainda recuperado para fins comerciais. O preço médio da pedra bruta de enxofre é R\$0,33.kg<sup>-1</sup> (Revista Química e Derivados nº 371- Maio de 1.999).

Através dessa análise econômica pode-se concluir que o custo operacional do processo biológico de redução de sulfato com adição de etanol é mais do que 2 vezes menor que o custo operacional do processo de remoção de sulfato por precipitação química empregando cal hidratada. Além disso, o processo biológico torna viável a recuperação de enxofre elementar (S<sup>0</sup>), cujo a pedra bruta possui preço médio de R\$0,33 kg<sup>-1</sup> (Revista Química e Derivados nº 371 – Maio de 1.999).

A remoção do sulfeto total dissolvido gerado pelo processo de biodessulfatação é necessária para impedir a poluição do corpo receptor por sulfetos. A remoção do sulfeto dissolvido como já foi citada, poderá ser feita por oxidação parcial sob condições controladas através de processos químicos ou biológicos, obtendo-se, como produto final o enxofre na forma elementar.

Nesse caso, o custo operacional do processo de remoção do sulfeto pode ser amortizado pelo valor comercial do enxofre recuperado. Quando houver necessidade de se remover matéria orgânica após o processo de biodessulfatação, é possível num único reator, sob baixa concentração de oxigênio dissolvido obter também a oxidação parcial do sulfeto, formando agregados de enxofre os quais poderão ser removidos juntamente com o lodo biológico no decantador secundário.

## 5 - CONCLUSÃO

Os resultados obtidos durante a fase de operação em regime descontínuo permitiram concluir que:

- ⇒ O reator anaeróbio de leito fixo e escoamento horizontal utilizando espuma de poliuretano como material suporte foi adequado para o crescimento de bactérias redutoras de sulfato e metanogênicas.
- ⇒ A relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  no início da batelada parece influenciar de forma efetiva as relações de sintrofismo e competição entre as archae metanogênicas e redutoras de sulfato.
- ⇒ A relação  $DQO/[SO_4^{2-}]$  média de  $0,57 \pm 0,23$  estabelecida nas 2 primeiras bateladas e no início da batelada 3 (antes da adição de etanol) regulou a competição entre as BRS e BPM e permitiu o crescimento de ambas as espécies, sendo que a eficiência máxima em remoção de DQO chegou a 77% e a redução máxima de sulfato a 65% com tempo de reação de 8 a 10 dias.

- ⇒ A adição de etanol estimulou as BRS fazendo com que estas predominassem no meio, resultando 97% de eficiência máxima na redução de sulfato, inibindo a metanogênese na fase de operação do reator em regime descontínuo.
  
- ⇒ O pH no interior do reator foi mantido entre 7,9 e 9,2 devido ao aumento na alcalinidade. Nessa condição de pH a maior parte do sulfeto presente apresentou-se como íon  $\text{HS}^-$  que pareceu ser pouco tóxico para as BRS.
  
- ⇒ A presença de sulfeto dissolvido e a existência de pontos de incidência de luz no meio, favoreceu o crescimento de bactérias fotoheterotróficas, as quais possivelmente oxidavam o  $\text{HS}^-$  para  $\text{S}^0$ .
  
- ⇒ Quando submetido a choque de carga de sulfato, o reator operando em regime semi contínuo teve rápida recuperação, mantendo a eficiência em redução de sulfato acima de 92%.
  
- ⇒ A redução biológica de sulfato pode ser empregada com sucesso no tratamento de águas residuárias contendo elevadas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , como um único processo, dependendo da concentração e da eficiência desejada, ou combinado com processos físicos ou físico-químicos para reduzir custos.

## 6 - BIBLIOGRAFIA

- APHA; AWWA; WPCF (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18<sup>th</sup> edition, American Public Health Association, Whashington.
- DE NARDI I. R.; ZAIAT M.; FORESTI E. (1999) *Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. /no prelo/*
- CADAVID, D. E. L. (1997) *Avaliação do efeito das relação DQO/sulfato no desempenho do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) tratando substrato sintético*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CALLADO, N.H. (1992) *Estudo da toxicidade do sulfato em reator anaeróbio de manta de lodo(UASB)*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de SãoCarlos, Universidade de São Paulo.
- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL A. K. A.; DEL NERY V. (1995) Horizontal-Flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor for paper industry wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 12, No. 04, pp. 235-239.
- HANSEN THEO A. (1994) Metabolism of sulfate-reducing prokaryotes. 1994. *Antonie van Leeuwenhoek*, vol. 66, pp. 165-185.

- HARADA H.; UEMURA S.; MOMONOI K. (1994) Interaction between sulfate-reducing bacteria e methane-producing bacteria in UASB reactors fed whith low strength wastes contaning differents levels of sulfate). *Water Research* vol. 28, No 2, pp.355-367.
- LENS P. N.; DE POORTER M. P.; CRONENBERG C. C.; VERSTRAETE W. H. (1995) Sulfate-reducing and methane producing bacteria in aerobic wastewater treatment systems). *Water Research* vol 28, No 29, No 3, pp.871-880, 1995.
- LENS P. N. L.; VISSER A.; JANSEN A. J. H.; HULSHOFF POL L. W.; LETTINGA G. (1998) Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. *Critical Rewiews in Environmental Science and Tecnology*, 28 (1): 41-88.
- LI Y.Y.; LAM S.; FRANGI H. H. P. (1996) Interaction between methanogenic, sulfate-reducing and syntrophic acetogenic bacteria in the anaerobic degradation of benzoato. *Water Research* vol.30, No 7, pp. 155-1562.
- MIZUNO O.; LI Y.Y.; NOIKE T. (1994) Effects of sulfate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulfate reduction for butyrate). *Water Science and Thecnology*, vol 30, No 8 pp. 45-54.
- MONTENEGRO,M.A.P. (1994) *Avaliação da comunidade microbiana em reator anaeróbio de manta de lodo(UASB) submetido a aumentos progressivos da concentração do íon sulfato*. São Carlos. 185p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- PÉREZ RODRÍGUEZ J. L.; CARRETERO M. I.; MAQUEDA C. (1989) Behaviour of sepiolite, vermiculite and montmorillonite as supports in anaerobic digesters. *Applied Clay Science*, No. 4, pp. 69-82.
- REES G.N.; GRASSIA G. S.; SHEEHY A. J.; DWIVEDI P. P.; PATEL B. K. C. (1995) *Desulfacinum infernum* gen. nov., sp. nov., a thermophilic sulfate-reducing bacterium from a petroleum reservoir. *International Journal of Bacteriology*, jan. 1995, pp. 85-89.
- SPEECE R. E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press.
- VARESCHE, M.B. A. (1997) *Estudo com bactérias fototróficas anoxigênicas: enriquecimento, isolamento, caracterização nutricional e cinética de crescimento*. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- WIDDEL, F.; PFEENING, N. (1984) Dissimilatory sulfate- or Sulfur-reducing Bacteria. In: *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. 9 ed. Vol. 1. Edited by Krieg N.R. and Holt J.G. Willian & Wilkins, Baltimore.
- ZAIAT, M.; CABRAL A. K. A.; FORESTI. E. (1994) Reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia - Caderno de Engenharia Química*, v. 11, n2, p. 33 a 42.
- ZAIAT, M.; CABRAL A. K. A.; FORESTI, E. (1996) Cell Wash-out and external mass transfer resistance in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor. *Water Research*, vol. 30, No. 10, pp. 2435-2439.
- ZAIAT, M. (1996) *Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias*. São Carlos . Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI E.(1997) Spatial and temporal variations of monitoring performance parameters in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor treating synthetic substrate. *Water Research*, vol. 31, No. 7, pp. 1760-1766.