

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

***Oxidação biológica de sulfeto visando a recuperação de enxofre
elementar, a partir de águas residuárias sulfurosas***

Aluno: Rafael Belisário da Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Helena R. Z. Damianovic

Monografia apresentada ao curso
de graduação em Engenharia
Ambiental da Escola de
Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo como
Trabalho de Graduação.

SÃO CARLOS – SP

2011

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

S586o Silva, Rafael Belisário da
Oxidação biológica de sulfeto visando a recuperação de enxofre elementar, a partir de águas residuárias sulfurosas / Rafael Belisário da Silva ; orientadora Márcia Helena R. Z. Damianovic. -- São Carlos, 2011.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Águas residuárias. 2. Remoção de sulfeto. 3. Oxidação parcial do sulfeto. 4. Recuperação de enxofre elementar. I. Título.

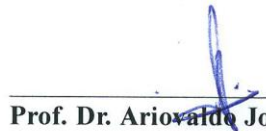
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato(a): **Rafael Belisario da Silva**

Monografia defendida e aprovada em: **21/10/2011** pela Comissão Julgadora:



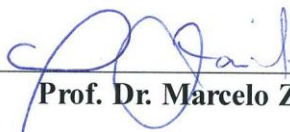
Profa. Dra. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic



Prof. Dr. Ariovardo José da Silva



Dra. Valéria Del Nery



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

*Dedico este trabalho à minha família
que, apesar da distância, foi capaz de
transmitir muito amor e confiança.*

AGRADECIMENTOS

À professora Márcia Damianovic pela atenção, pela paciência, pela participação e orientação efetiva na elaboração deste trabalho.

Ao professor Eugênio Foresti pela oportunidade concedida para desenvolver meu primeiro trabalho de pesquisa científica no Laboratório de Processos Biológicos.

A toda minha família pelo apoio, principalmente, a minha mãe, Tânia, e avó, Arlete, pelo amor incondicional, incentivo e confiança depositada nos diversos momentos que foram determinantes para elaboração deste trabalho.

A minha namorada, Tais, pela campanha e carinho doados durante todas as etapas de desenvolvimento deste estudo.

A TODOS os amigos, professores e colaboradores do Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC/USP que de alguma forma ajudaram na realização desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio e recursos financeiros concedidos para elaboração do projeto de pesquisa.

*“As idéias das pessoas são
pedaços da sua felicidade.”*

Willian Shakespeare

RESUMO

SILVA, R. B. (2011) Oxidação biológica de sulfeto visando a recuperação de enxofre elementar, a partir de águas residuárias sulfurosas. Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP, 2011. 47p.

Diversas atividades industriais geram águas residuárias contendo compostos sulfurosos, associados à poluição do ar (emissões de SO_2 , H_2S), do solo e das águas (ex. acidificação), dificultando a disposição desse tipo de efluente líquido no corpo receptor. Neste contexto, diversas alternativas biotecnológicas vem sendo estudadas a fim de encontrar processos eficientes e economicamente viáveis para solução do problema apresentado. Em reatores biológicos anaeróbios, o sulfato pode ser reduzido a sulfeto pela ação de bactérias redutoras de sulfato (BRS) o qual, posteriormente, pode ser oxidado a enxofre elementar, em ambiente com baixa concentração de oxigênio dissolvido ($\text{OD} < 0,1\text{mg/L}$), possibilitando sua separação da corrente líquida. No presente trabalho, um sistema composto de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), responsável pela produção de sulfeto biogênico foi associado a um reator de oxidação de sulfeto (ROS), responsável pela oxidação parcial do sulfeto a enxofre elementar, para tratamento de água residuária sintética com conteúdos orgânico e sulfuroso. O sulfeto biológico gerado foi oxidado em ambiente micro aerado e a taxa média de remoção de enxofre no sistema foi de 58,8%. O sistema mostrou-se estável e, diferentemente dos relatos da literatura em que o enxofre seguiu na maioria dos casos a rota de formação de sulfato com poucos dias de operação, a re-oxidação a sulfato no ROS foi mantida estável durante os 130 dias de operação. O estudo realizado com o ROS abre a perspectiva para oxidação controlada de sulfeto biogênico a enxofre elementar, possibilitando a recuperação dessa substância de elevado valor agregado.

Palavras-chave: águas residuárias; remoção de sulfeto; oxidação parcial do sulfeto; recuperação de enxofre elementar.

ABSTRACT

SILVA, R. B. (2011) Biological oxidation of sulfide in order to recover elemental sulfur from wastewater. Course Conclusion Monograph. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP, 2011. 47p.

Several industrial activities generate wastewater containing sulfur compounds, associated with air pollution (SO_2 , H_2S), soil and water (e.g. Acidification). Pollutions of water hinders the provision of that type of liquid effluent in the receiving body.

In this context, several biotechnology alternatives have been studied in order to find efficient and economically viable processes to solve the presented problem. Through anaerobic biological reactors, sulfate can be reduced to sulfide by the action of sulfate-reducing bacteria (SRB), which subsequently can be oxidized to elemental sulfur, when the process occurs in an environment with low concentration of dissolved oxygen ($\text{DO} < 0.1 \text{ mg / L}$), allowing its separation from the liquid stream.

In the present study, a system composed of a horizontal anaerobic fixed bed (RAHLF), responsible for production of biogenic sulfide was associated with a sulfide oxidation reactor (ROS), responsible for the partial oxidation of sulfide to elemental sulfur, for treatment of synthetic wastewater with organic and sulfur content. The biological sulfide generated in the process described above, was oxidized in aerated micro environment, and the average sulfur removal system was 58,8%.

The system was stable and, unlike what the literature says, with reports that most of the sulfur followed in most cases the route of sulfate formation within a few days of operation, the re-oxidation to sulfate in ROS was maintained stable during 130 days of operation. The study of ROS opens the perspective of controlled oxidation of biogenic sulfide to elemental sulfur, enabling the recovery of the substance of high added value.

Keywords: wastewater; sulfide removal, partial oxidation of sulfide, elemental sulfur recovery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Métodos de tratamento de efluentes industriais	18
Figura 3.2 - Ciclo ambiental do enxofre (Adaptado de Lloyd David, 2006)	20
Figura 3.3 - Diagrama esquemático de reator com sistema de recirculação para oxidação de sulfeto (Adaptado de Alcántara et al, 2004).....	24
Figura 3.4 - Reator sulfetogênico (1) e reator aeróbio (2) (Silva, 2005).	25
Figura 3.5 - Fluxograma esquemático do processo de oxidação biológica de sulfeto. (Adaptado de Lohwacharin e Annachhatre, 2010).	26
Figura 3.6 - Reator com leito expandido com unidade de aeração externa, utilizado para oxidação parcial de sulfeto e recuperação de enxofre elementar (Adaptado de Janssen et al., 1999).	27
Figura 4.1 – Representação esquemática dos reatores utilizados no processo.	31
Figura 5.1 – Remoção de matéria orgânica no sistema.	35
Figura 5.2 – Conversão de sulfeto e sulfato no ROS.	36
Figura 5.3 – Remoção de sulfeto no ROS.	38
Figura 5.4 – Remoção de matéria orgânica e enxofre no sistema RAHLF – ROS	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Potencial de reatores biológicos para remoção de sulfeto com formação de enxofre elementar com O ₂ como acceptor final de elétrons.	29
Tabela 4.1 – Características da espuma poliuretano.	30
Tabela 4.2 – Metodologias para determinações analíticas.....	32
Tabela 4.3 - Condições experimentais.....	32
Tabela 4.4 - Composição da água residuária sintética.	33
Tabela 5.1 - Compostos sulfurosos em afluente e efluente das unidades do sistema RAHLF e ROS; remoção de Sulfeto no ROS (%).	36
Tabela 5.2 - Controle do processo de remoção de “S” de água residuária sintética.....	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS	17
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1 Fundamentos do processo	18
3.2 Reatores utilizados no processo de oxidação parcial de sulfeto – formação de enxofre	21
3.3 Separação de enxofre elementar da biomassa e do efluente tratado	27
4. MATERIAL E MÉTODOS	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 Remoção de matéria orgânica no RAHLF	34
5.2 Remoção de sulfeto no ROS	35
5.3 Remoção de enxofre no sistema RAHLF - ROS.....	38
6. CONCLUSÕES.....	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as pesquisas da área de engenharia ambiental foram focadas principalmente no impacto e na redução da poluição por matéria orgânica, solúvel e particulada e as de origem xenobiótica (Verstraete *et al*, 1996). A remoção dos nutrientes nitrogênio e fósforo também tem sido muito explorada em vários projetos de tratamento de efluentes. Em contrapartida, os efeitos causados pela presença dos diversos compostos sulfurados e suas respectivas tecnologias para tratamento receberam muito menos atenção.

Muitos problemas ambientais podem surgir quando o ciclo do enxofre é alterado, e tais complicações são produtos de distúrbios naturais e, principalmente, de ações antrópicas. Muitos dos efeitos causados pela poluição advinda da presença do enxofre no ambiente são conhecidos e incluem poluição das águas (acidificação, lixiviação de substâncias tóxicas, elevados níveis de sulfato em águas naturais), do ar (emissões de SO_2 , H_2S) e do solo.

Diversas atividades industriais geram águas residuárias contendo sulfato. Por exemplo, águas residuárias de indústrias de papel e celulose contêm concentrações de sulfato variáveis, conforme o processo produtivo utilizado, Kraft ou processo sulfito. A produção da polpa de celulose pode conter de 1,2 a 1,5 g L⁻¹ de sulfato, além de outros compostos sulfurosos. Nas indústrias de fermentação, a presença de sulfato nas águas residuárias é devida a utilização de ácido sulfúrico para ajuste de pH e ao uso de sulfato de cálcio, por exemplo, na recuperação de ácido cítrico e tartárico. Compostos de enxofre também são utilizados como agentes branqueadores e na prevenção de colorização de alimentos. O melaço, gerado na produção de açúcar e álcool, contém sulfato em concentrações em torno de 3 g L⁻¹. Águas residuárias de destilarias podem conter sulfato em concentrações variando entre 1 a 6 g L⁻¹. Diversas indústrias químicas e petroquímicas geram águas residuárias contendo concentrações variáveis de sulfato (até 50 g.L⁻¹), Lens *et al.* (1998).

No seu circuito biogeoquímico, o enxofre é transformado variando o estado de oxidação (de -2 em sulfeto à +6 em sulfato), sua natureza química (orgânico, inorgânico) e física (gás, líquido ou sólido).

O estudo da microbiota presente no ciclo do enxofre iniciou no fim do século 19 e envolve o metabolismo de diversos grupos de bactérias, as redutoras de sulfato (SRB), as bactérias fototróficas e os tiobacilos, especializadas em utilizar o enxofre em seus diferentes estados de oxidação. Em muitos casos, a conversão biológica promovida por essas bactérias pode ser implantada em sistemas de tratamento visando o controle da poluição causada pelos compostos de enxofre.

No tratamento anaeróbico de águas residuárias, a redução do sulfato foi, por muitos anos, considerada indesejável, uma vez que o processo gera H_2S , o qual causa diversos problemas, tais como, toxicidade (O'Flaherty & Collieran 2000), corrosão (Vince *et al.* 2001), odores desagradáveis (Lens *et al.* 2001). A ênfase das pesquisas se deu no início da década de 70 e tratou principalmente sobre a prevenção ou minimização da redução do sulfato durante tratamento metanogênico de águas residuais (Rinzema and Lettinga 1988; Isa *et al.* 1986; Visser *et al.* 1992; Collieran *et al.* 1995).

O processo anaeróbico de redução de sulfato em águas residuárias gera sulfeto (S^{2-}) como produto final e, devido à sua toxicidade em função da concentração, inibe a metanogênese (Maillacheruvu *et al.* 1993). A metanogênese é crucial para estabilização anaeróbia e a inibição da etapa metanogênica muitas vezes resulta na falha completa do processo (Lens and Kuenen 2001).

O sulfeto está presente em águas residuárias, como as de curtumes, graxaria e de indústria petroquímica e em efluentes gerados em sistemas anaeróbios de tratamento, por exemplo, de indústrias de papel, alimentícias, entre outras. O sulfeto pode ser oxidado em ambiente aeróbio ou anóxico a enxofre elementar (insolúvel), e ser removido das correntes líquida (efluente tratado) e gasosa (biogás). A utilização da biotecnologia para remoção de sulfeto oferece como vantagens adicionais, os custos de investimento reduzidos, baixa necessidade de energia e reduzida geração de resíduo secundário. A valoração do enxofre elementar produzido pode dar-se com a fabricação de ácido sulfúrico ou de fertilizantes, após os passos de purificação necessários.

A década de 90 foi marcada por estudos visando a remoção, por processos biológicos, de sulfeto presente em efluentes de reatores anaeróbios e em águas

residuárias.

Como conclusões gerais sobre a remoção de compostos sulfurosos de águas residuárias podem-se listar que as bases para implantação do processo para a formação de sulfeto, etapa inicial do processo, foram estabelecidas para condições específicas. Entretanto, as condições para remoção do sulfeto produzido não estão bem definidas, apesar da sua observação nos estudos realizados. A formação de enxofre elementar com produto final do processo tem sido o objetivo de muitos estudos, pela possibilidade de sua separação da corrente líquida e possível utilização, uma vez que representa um recurso limitado, indisponível em muitos locais e de elevado custo. Entretanto, os relatos na literatura não têm apontado que o processo de transformação de sulfeto a enxofre elementar ocorra com estabilidade. Muitos trabalhos indicaram a alteração da produção de enxofre elementar para sulfato ou tiosulfato, com o decorrer do tempo de operação. Os diversos tipos de reatores utilizados, a forma de manutenção da biomassa – imobilizada ou não – e as condições ambientais implantadas são bases importantes para a continuidade dessa linha de pesquisa. Como principal lacuna interpretada da literatura pertinente à remoção de sulfeto, está a impossibilidade de reprodução das bases tecnológicas apontadas para estabelecimento do processo e a ausência de estudos sobre a manutenção do processo por longos intervalos de tempo, imprescindível para aplicação do processo. Em função do exposto, estudos nessa linha de pesquisa continuam atuais e imprescindíveis.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto foi estudar a oxidação parcial de sulfeto, produzido no tratamento anaeróbio de água residuária orgânica com conteúdo de sulfato, visando à produção de enxofre elementar em reator de oxidação de sulfeto (ROS). O objetivo auxiliar foi o estabelecimento da geração do sulfeto biogênico, com controle do processo sulfetogênico em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF).

3. REVISÃO DA LITERATURA

O presente capítulo destina-se à apresentação do problema relacionado à existência de diversos tipos de águas residuárias industriais ricas em compostos sulfurosos e a obtenção de bases teóricas e experiências anteriores para subsidiarem o desenvolvimento do presente projeto.

3.1 Fundamentos do processo

Nas ultimas décadas, diversas alternativas biotecnológicas para remoção de compostos sulfurosos de efluentes industriais vem sendo estudadas. Na etapa inicial do processo, o sulfato é reduzido a sulfeto em ambiente anaeróbico, e na etapa seguinte, o sulfeto é re-oxidado em ambiente micro-aerado a enxofre elementar, que pode ser separado da corrente líquida. Dentre os processos de remoção de sulfeto, que podem ser observados na figura 3.1, a oxidação biológica do sulfeto é a alternativa de menor custo quando comparada a processos físicos e químicos utilizados (Lens *et al.*, 1998).

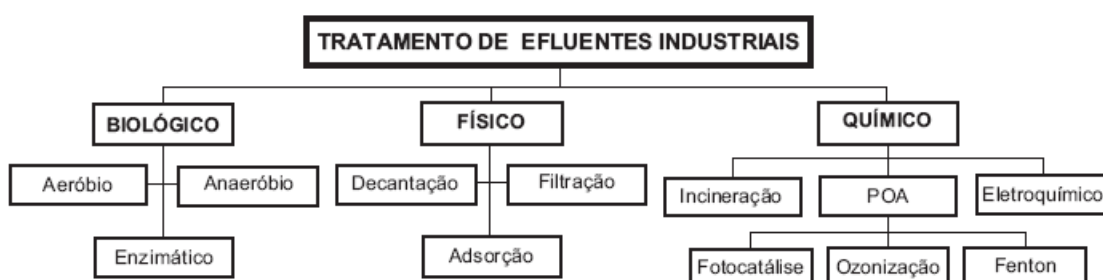
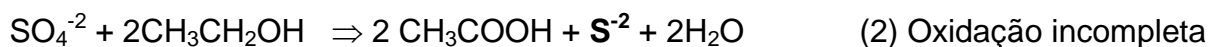
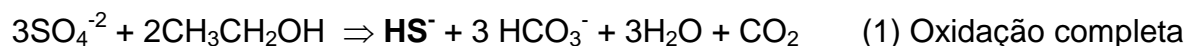


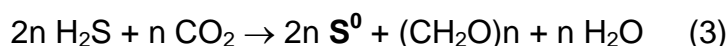
Figura 3. 1 - Métodos de tratamento de efluentes industriais

A redução de sulfato gerado no processo biológico anaeróbico de tratamento de águas residuárias sulfurosas (equações 1 e 2) ocorre pela oxidação do sulfeto biogenicamente gerado, de acordo com o ciclo biogeoquímico do enxofre, pela via oxidativa.



Na via oxidativa, compostos reduzidos de enxofre (especialmente S^{-2}) atuam como doadores de elétrons para bactérias anaeróbias fototróficas ou promove energia para o crescimento de bactérias do enxofre (quimiotróficas).

Entre as bactérias anaeróbias fototróficas, as das famílias *Chlorobiaceae* e *Chromatiaceae* catalisam sob condições anaeróbias a reação fotossintética de van Niel (3).



A utilização de bactérias fototróficas para conversão de sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar tem sido estudada em função da observação da importância desses organismos no ciclo ambiental do enxofre (figura 3.2), atuando sob condições aeróbias e anaeróbias (Truppers, 1981 apud Takashima *et al.*, 2000)¹, entretanto, suportando cargas de sulfeto inferiores às bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS) quimiolitotróficas (Kim *et al.*, 1992). Um dos principais limitantes para utilização de bactérias fototróficas é a manutenção de energia luminosa no sistema, requerendo soluções transparentes.

¹ Truper, H.G. (1981). *Photolithotrophic sulfur oxidation*. In Bothe, H. and Trebst, A. (ed.), *Biology of inorganic nitrogen and sulfur*. Springer-Verlag, Berlin.

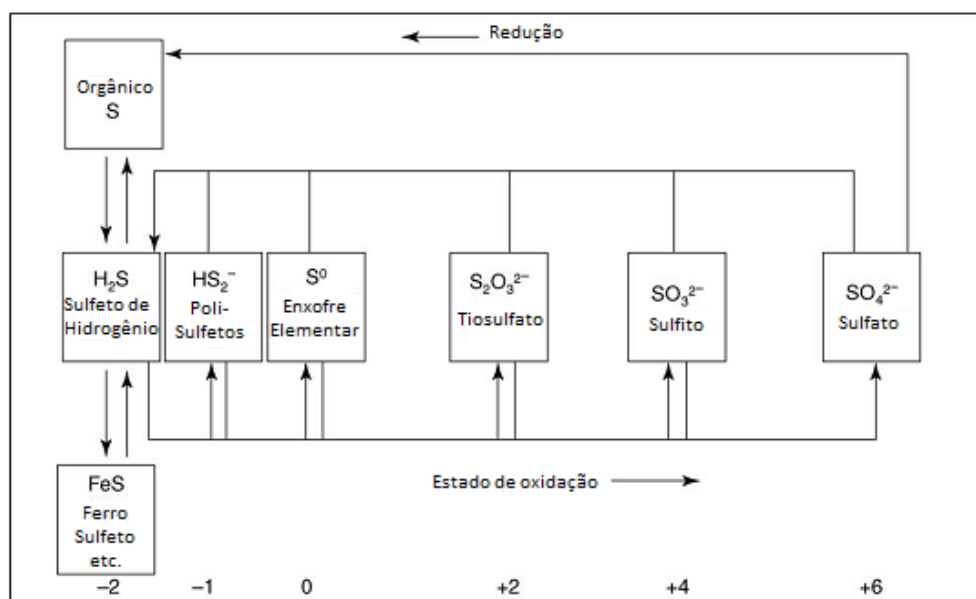
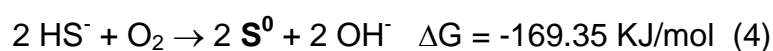
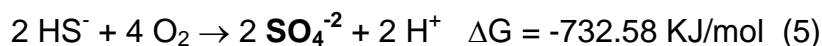


Figura 3. 2 - Ciclo ambiental do enxofre (Adaptado de Lloyd David, 2006)

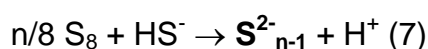
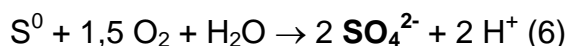
A simplicidade nutricional e a elevada tolerância a sulfeto dos organismos quimiotróficos favorece sua aplicação nos sistemas biológicos de remoção de sulfeto (Buisman *et al.* 1990; Kelley, 1991; Janssen *et al.*, 1997).

A oxidação de sulfeto por bactérias quimiolitotróficas pertencentes ao gênero *Thiobacillus* é frequentemente descrita (Visser *et al.*, 1997; Janssen *et al.*, 1995; 1997). Em condições limitantes de sulfeto, sua oxidação por *Thiobacillus* é mais favorável que a oxidação química, em função da elevada afinidade do microrganismo pelo composto. A formação de S^0 conforme a expressão (4) somente ocorre sob condições limitantes de oxigênio, enquanto que o sulfato é o principal produto em reatores submetidos a elevadas concentrações de oxigênio conforme a expressão (5). A formação de enxofre elementar é mais rápida que a formação de sulfato, permitindo a remoção de sulfeto (destoxificação) a altas taxas (Buisman *et al.*, 1990c). A desvantagem na utilização da rota de produção de sulfato é o consumo de O_2 (quatro vezes superior à rota para S^0) e a necessidade de aplicação de baixas cargas, em função da elevada afinidade de organismos produtores de sulfato, enquanto os produtores de enxofre apresentam baixa afinidade pelo sulfeto, e o oxigênio é o fator de inibição (Visser *et al.*, 1997).





Devido ao favorecimento do ponto de vista termodinâmico para oxidação de sulfeto a sulfato, a separação rápida do enxofre formado é desejada pela forte possibilidade de formação de sulfato de acordo com a expressão (6) e polissulfetos (polímero linear) de acordo com a expressão (7) (Krishnakumar *et al.*, 2005).



3.2 Reatores utilizados no processo de oxidação parcial de sulfeto – formação de enxofre

Entre os desafios para a oxidação parcial de sulfeto presente em correntes líquidas a enxofre elementar está a manutenção de microrganismos no sistema sob condições ambientais controladas, como concentração de oxigênio dissolvido, carga de sulfeto aplicada ao lodo e ao reator, relação O_2/S^{2-} , concentração de sulfeto, potencial redox, entre outras. A manutenção de elevadas concentrações de microrganismos nos reatores e de cargas altas de sulfeto (baixas relações Oxigênio dissolvido/Sulfeto) podem ser estratégias para facilitar a manutenção dessa condição. A concentração de microrganismos no reator pode ser aumentada pela imobilização, entretanto, a resistência à transferência de massa precisa ser bem compreendida. Neste tópico, são apresentados estudos em diversas configurações de reatores, exposição de microrganismos e formas de controle.

Buisman *et al.* (1990) desenvolveram um processo biotecnológico para conversão de sulfeto em enxofre elementar, para remoção posterior por sedimentação, cujos dados operacionais e resultados estão apresentados na Tabela 3.1. A produção de sulfato foi reduzida para concentrações de sulfeto afluente superiores a 90 mg/L (20 mg/L no líquido de mistura) e a elevada produção de S^0 , mesmo a elevadas concentrações de oxigênio dissolvido (OD), foi atribuída à

resistência à difusão na matriz suporte de poliuretano e às elevadas cargas de sulfeto aplicadas ao lodo (descarte). Além disso, a inibição da rota para sulfato foi atribuída à toxicidade de sulfeto ou polissulfetos, que causam stress às células por período de tempo suficiente para garantir a manutenção da condição.

Janssen *et al.* (1995) em estudo com características apresentadas na Tabela 3.1 observaram a produção somente de enxofre elementar e tiosulfato nas primeiras 17h de uma batelada sob excesso de oxigênio (OD de 3 mgO₂/L; 74 mgS²⁻/L; O₂/S²⁻ de 2), entretanto, após 5h, o sulfeto introduzido foi convertido a sulfato. Sob condições de limitação de oxigênio, (O₂/S²⁻) entre 0,5 e 1,0, foram produzidos principalmente enxofre elementar e tiosulfato (formado pela auto-oxidação de sulfeto, possivelmente pela via química), enquanto que, para valores maiores da relação, o sulfato foi o principal produto da oxidação do sulfeto. Segundo os autores, uma fração de sulfato, originada da oxidação do tiosulfato produzido é esperada (desproporcionamento) sob condições anóxicas (Fuseler e Cypionka, 1995).

Janssen *et al.* (1997) (Tabela 3.1) verificaram a conversão do sulfeto, sob condições autotróficas e limitação de oxigênio (O₂/S²⁻ de 0,7) principalmente a enxofre elementar (92% no biogrânulo) com adequada capacidade de separação por sedimentação, principalmente sob elevadas cargas de sulfeto.

Annachhatre e Suktrakoolvait (2001) em experimento com dados apresentados na Tabela 3.1, observaram partida em nove dias. Concentrações de OD superiores a 0,1mg/L formaram sulfato como produto sulfuroso preferencial, indicando que a oxidação de sulfeto é fortemente dependente do OD. A concentração de S⁰ aumentou e a SO₄⁻² diminuiu para cargas de sulfeto superiores a 0.6 Kg.S/m³ dia, entretanto, o aumento da velocidade ascensional para 17 m/h com finalidade de manter o fornecimento de oxigênio, causou lavagem do lodo (biopartículas de enxofre). Os autores *op cit.* concluíram que o controle da concentração de OD não é recomendado, em função da dificuldade de controle dos baixos valores requeridos. Análises dos biogrânulos mostraram depósitos de enxofre elementar fora das células e partículas ortorrômbricas de enxofre foram observadas.

Krishnakumar *et al.* (2005) estudaram a recuperação de enxofre, conforme dados operacionais e resultados estão apresentados na Tabela 3.1. Com operação sem controle de pH (entrada de pH 7,5 e elevação entre 9 e 11, ver equação (2)), e concentração de sulfeto acima de 12,5 g S²⁻/L dia, houve declínio na produção de sulfato, aumento na de enxofre elementar e formação de polissulfetos. A alteração

dos produtos finais (de 80% para 30-40% de S^0 , formação de tiosulfato e remanescente de sulfeto) a pH mantido em 8,0, foi atribuída pelos autores à alteração seqüencial de cargas de 19 para 20g S^{2-} /L dia, entretanto não foi discutido se o período operacional (adaptação das BOS produtoras de sulfato), além das condições de carga foram determinantes na alteração da rota metabólica, e portanto do produto final. Os autores indicaram para maior produção de enxofre elementar o controle do potencial redox entre -400 e -350 mV (eletrodo de referência de Ag/AgCl), similar ao observado por Janssen *et al.* (1998) que obtiveram máxima recuperação de enxofre em potencial redox de -147 a -137mV (eletrodo de referência de H_2), para pH e temperatura semelhantes.

Efluentes industriais de refinaria de petróleo podem conter uma grande quantidade de contaminante, incluindo o sulfeto. A concentração desse tipo de composto deve ser reduzida a níveis aceitáveis, em função da legislação vigente, antes da emissão até o corpo receptor. Alcántara *et al.* (2004) desenvolveram um reator com sistema de recirculação externo (figura 3.3) com potencial de aumentar a recuperação de enxofre elementar. Dados e resultados de operações referentes a esse estudo são mostrados na tabela 3.1. A relação entre O_2/S^{2-} foi determinada de forma a definir condições de operação adequadas para o controle da oxidação de sulfeto. Os estudos foram realizados utilizando relações O_2/S^{2-} entre 0,5 e 1,5, sendo que a produção máxima de enxofre ocorreu com relação de 0,5, onde 85% do enxofre adicionado ao reator sob forma de sulfeto foi transformado em enxofre elementar, e 90% foi recuperado no fundo do reator. Com relação de massa O_2/S^{2-} de 2, o sulfeto presente no meio foi totalmente oxidado a sulfato no tanque aerado.

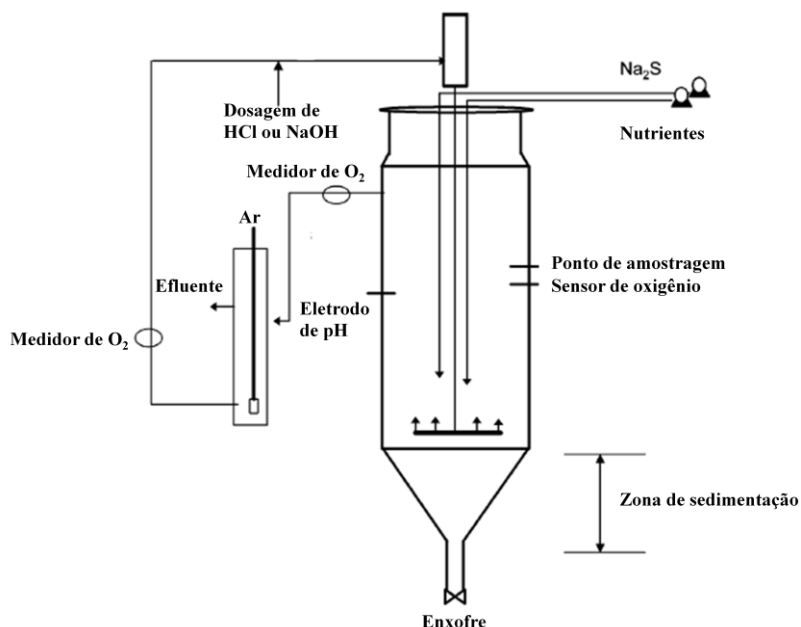


Figura 3. 3 - Diagrama esquemático de reator com sistema de recirculação para oxidação de sulfeto (Adaptado de Alcántara et al, 2004)

Silva (2005) desenvolveu um sistema de tratamento (figura 3.4) no qual o efluente de um reator batelada sulfetogênico foi tratado em um reator aeróbio operado em bateladas sequenciais sob baixa concentração de OD ($0,1 - 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) para promover a oxidação parcial de sulfeto a enxofre efetuada por microrganismos. O reator aeróbio foi operado em ciclos de 24 horas divididas nas etapas de: (1) enchimento (12 minutos), (2) reações (23,6 horas) e (3) descarga (12 minutos). Após análises de microscopia ótica decidiu-se não inocular o reator aeróbio, pois se constatou a presença de morfologias semelhantes a microrganismos que oxidam sulfeto no efluente do reator sulfetogênico. Nessas condições, a eficiência de remoção de sulfeto atingiu 88%. Os resultados mostraram que 20% do sulfeto foram reoxidado a sulfato, enquanto que 68% foram oxidados parcialmente a enxofre elementar, desprezando a quantidade de enxofre utilizada para a síntese celular.

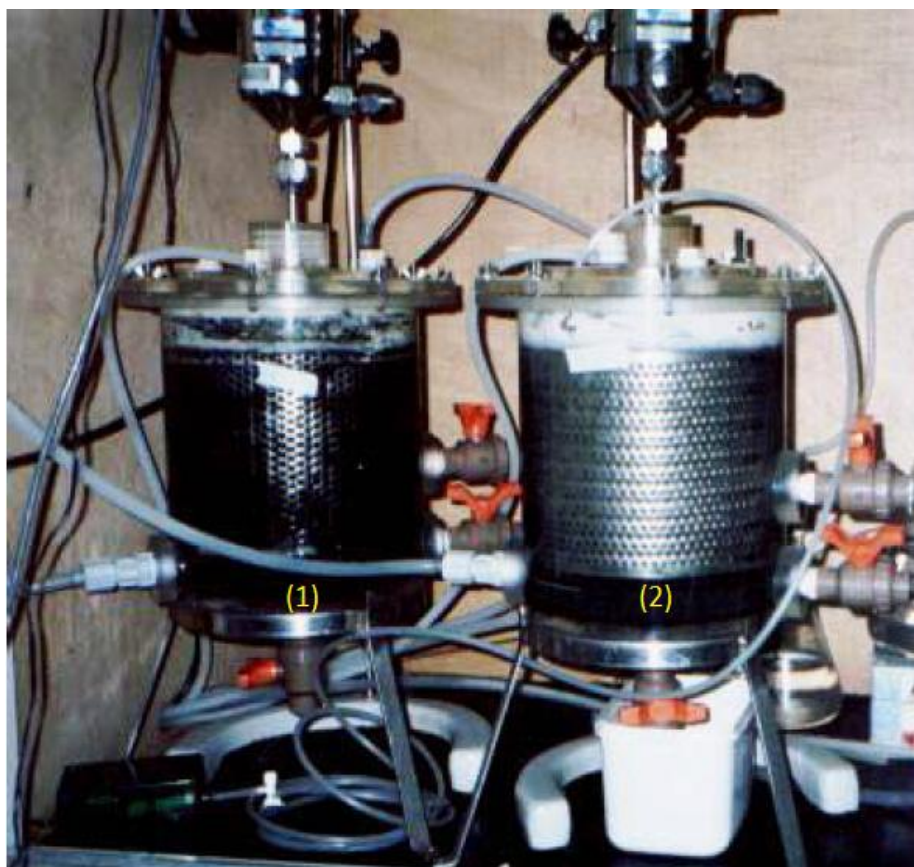


Figura 3. 4 - Reator sulfetogênico (1) e reator aeróbio (2) (Silva, 2005).

Lowacharin e Annachhatre (2010) operaram um “reator airlift”, cujo fluxograma esquemático está ilustrado na figura 3.5, e os dados e resultados de operação estão apresentados na tabela 3.1. Nesse estudo, o processo de oxidação biológica de sulfeto foi investigado sob condições limitadas de oxigênio ($0,2 - 1 \text{ mg.L}^{-1}$). O experimento sucedeu-se com aumento gradual do volume de sulfeto que ocasionou consequente acréscimo na produção de enxofre elementar ao longo do período experimental. Com carga de sulfeto de $2,2 \text{ Kg S.m}^3.\text{d}^{-1}$, 50% do sulfeto afluente foi convertido a enxofre elementar. Na condição com carga máxima de sulfeto $4,0 \text{ Kg S.m}^3.\text{d}^{-1}$, foi obtido consumo de $4,3 \text{ Kg S VSS}^{-1}.\text{d}^{-1}$ de sulfeto, correspondendo a uma taxa de remoção superior a 93%, com até 90% do sulfeto removido convertido a enxofre elementar.

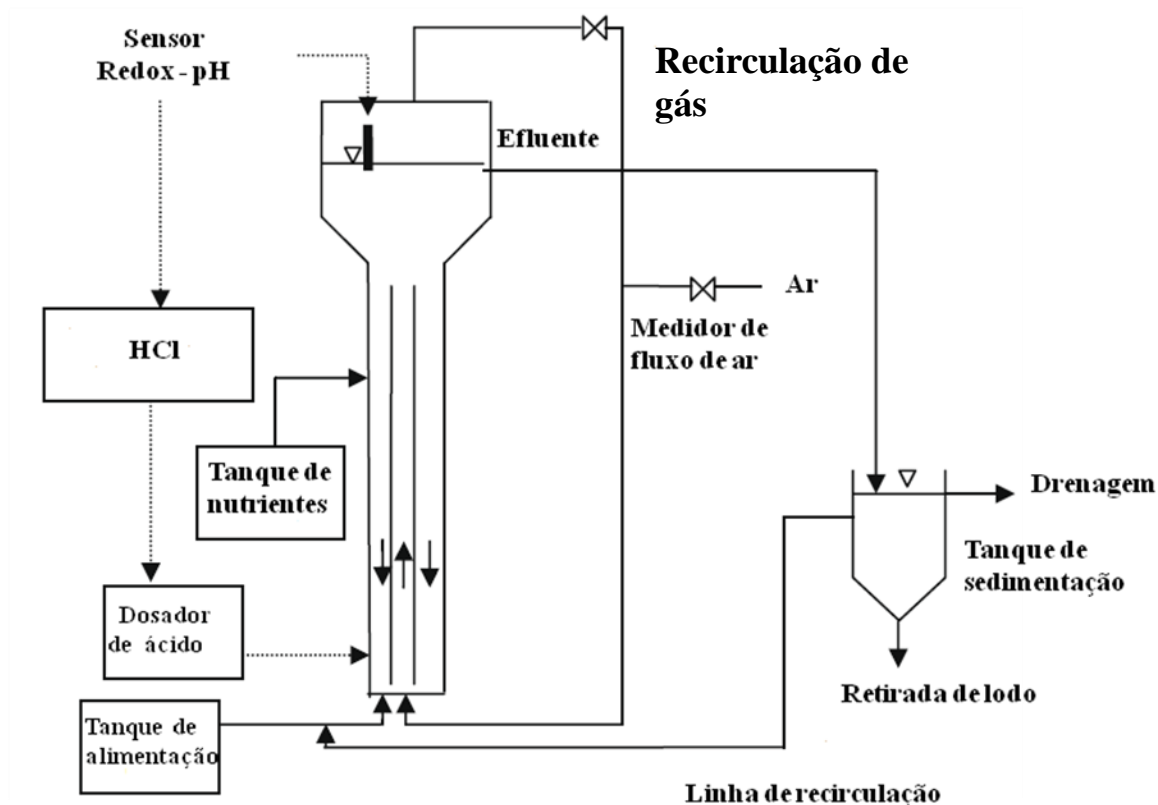


Figura 3. 5 - Fluxograma esquemático do processo de oxidação biológica de sulfeto. (Adaptado de Lohwacharin e Annachhatre, 2010).

Os indicativos importantes apresentados na literatura facilitam a implantação do processo, entretanto, os mecanismos de controle e a manutenção do processo requerem ser mais explorados. Como conclusões gerais da literatura consultada, pode-se listar que a relação O_2/S^{2-} , a concentração de oxigênio, a carga de sulfeto aplicada ao lodo e a concentração de oxigênio são determinantes para o estabelecimento do processo. Entretanto, dados relativos à manutenção da estabilidade dos processos por longos intervalos de tempo (condição necessária para ser considerada opção tecnológica) e técnicas adequadas de separação do enxofre elementar são ainda pouco explorados.

3.3 Separação de enxofre elementar da biomassa e do efluente tratado

Indubitavelmente, a fase de separação das partículas de enxofre formadas é importante para aplicação de processo biológico na recuperação de enxofre elementar a partir de águas residuárias contendo compostos de enxofre.

Grande parte dos trabalhos apresentados na literatura (Janssen *et al.* 1995; 1996) não apresentou formação de grânulos de enxofre, permanecendo a necessidade de estratégias para remoção do composto. Entre os processos de separação disponíveis estão a filtração, flotação, extração, processo de membrana, sedimentação, considerado o método técnica e economicamente mais viável (Janssen *et al.*, 1999), desde que sejam formadas partículas mais densas que a água. Entretanto, segundo os autores citados, os mecanismos de formação das partículas ainda não estão totalmente esclarecidos e a formação de polissulfetos dificulta a sedimentação (van der Zee *et al.*, 2007).

Os tamanhos dos agregados de enxofre estão diretamente relacionados às cargas de sulfeto aplicadas no reator biológico. Janssen *et al.* (1995) demonstraram que podem ocorrer interação eletrostática e repulsão estérica, bem como ligações entre partículas de enxofre e microrganismos. As forças entre as partículas são muito fracas, assim, os grânulos são destruídos pela ação da força de cisalhamento quando há aeração ou agitação do sistema. Os autores desenvolveram um reator de leito expandido com a finalidade de oxidar parcialmente o sulfeto (figura 3.6).

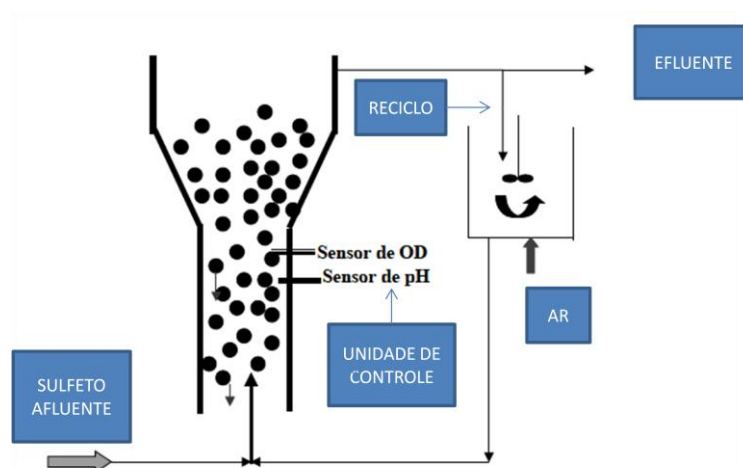


Figura 3. 6 - Reator com leito expandido com unidade de aeração externa, utilizado para oxidação parcial de sulfeto e recuperação de enxofre elementar (Adaptado de Janssen et al., 1999).

O reator objetiva melhorar os efeitos das forças de cisalhamento sobre os agregados de enxofre de forma que no sistema elaborado, a aeração da fase líquida e a oxidação de sulfeto ocorrem em compartimentos distintos. De acordo com o constatado pelos autores, após 50 dias de operação, 90% do lodo sedimentava com velocidade superior a 25 m.h^{-1} .

Segundo Silva (2005), outras configurações de reatores podem ser utilizados no processo de oxidação biológica de sulfeto com recuperação de enxofre. Todavia, os sistemas de misturas e aeração devem ser projetados de forma a resultar em menores forças de cisalhamento possíveis.

Tabela 3. 1 - Potencial de reatores biológicos para remoção de sulfeto com formação de enxofre elementar com O₂ como aceptor final de elétrons.

Tipo de reator	Biomassa (susp./imob.)	Aceptor de elétrons	[Sulfeto] mg/L	[O ₂]/ [Sulfeto]	Carga de sulfeto (kg/m ³ dia)	Remoção de sulfeto (%)	Recuperação de S ⁰ (%)	TDH (h)	Referência
CSTR ³	Imob. (esp. poli- uretana) adaptada a sulfeto	O ₂ 1,0- 4,0	46-120 (100 mg/L)		26,5	100	80%- 50%	0,75	Buisman et al. (1990)
Batelada alimentada	Susp. <i>Thiobacillus</i>	O ₂ (3 mg/L)	74,5	0,5-1,0	1,5-1,7	100	75 S ⁰ :25 SO ₄ ²⁻ (9h) 100 SO ₄ ²⁻ (20h)	24	Janssen et al. (1995)
CSTR ^{1,2}	Susp. <i>Thiobacillus</i>	O ₂	255 afluyente 51 mistura	0,6-1,0	1,23	100	73 ±10	5	Janssen et al. (1995)
Leito expandido	Imob. <i>Thiobacillus</i> sp.	O ₂ < 0,1	240	0,7	3,4-14 ⁶		92		Janssen et al. (1997)
Leito fluidificado*	Lodo de lodos ativados	O ₂ < 0,1	260- 300	0,6 -1,0	0,7- 1,3	>90	60-75	6- 1,7	Annachatre Suktrakoolvait (2001)
Reator com sistema de recirculação	Susp. <i>Thiobacillus</i>	O ₂ < 1,0	300	0,5 – 1,5	1 - 4	90 - 100	50 - 75	0,5 - 3	Alcántara et al. (2004)
Batelada sequencial	Imob. (esp. poli- uretana)	O ₂ 0,1 – 0,5	200			88	68	24	Silva (2005)
Leito fluidif.	Imob.	O ₂	240		7,5 - 30,0	100-90	90-65		Krishnakumar et al. (2005)
Leito fluidif. com loop reverso ⁵	Imob. <i>Thiobacillus</i> <i>denitrificans</i>	O ₂	250	7,5- 20,5	12- 19	100	80	Variável	Krishnakumar et al. (2005)
“Reator Airlift”	Lodo de lodos ativados	O ₂ 0,2 – 1,0	90 - 500		2,2 - 4	>93	90	3,8	Lohwacharin Annachatre (2010)

Condição geral: 30°C; pH do meio em 8,0; Água residuária sintética

¹CSTR: reator de mistura completa continuamente alimentado²Temperatura de 23°C³Temperatura de 27°C e pH 7,7-8,2⁴a concentração de oxigênio não foi informada (dados de vazão)⁵pH variável (8, 9 e 9,5).⁶lavagem do lodo⁷controle do potencial redox (-147 a -137mV)

4. MATERIAL E MÉTODOS

Um reator de oxidação de sulfeto (ROS) foi associado em série a um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) sulfetogênico (Figura 4.1). O ROS era alimentado, por gravidade, com o efluente do RAHLF contendo sulfeto. O RAHLF, desenvolvido por Zaiat *et al.* (1994), foi construído em acrílico, com comprimento de 100 cm, diâmetro de 5 cm de raio, relação comprimento/diâmetro de 20cm, volume total é de 1.991 mL. Este reator demonstrou grande potencial no tratamento de águas residuárias orgânicas com compostos sulfurosos (Damianovic e Foresti, 2009). No presente estudo, o RAHLF foi operado com vazão média de 60 ml/hora de água residuária sintética, que corresponde ao tempo de retenção hidráulica de 12 horas. Os reatores foram mantidos em câmara termostatzada com temperatura fixa de 28°C \pm 3°C. O RAHLF foi preenchido com aproximadamente 20g de meio suporte (espuma de poliuretano), com características apresentadas na tabela 4.1, inoculado com 500 ml de lodo granulado de água residuária proveniente de indústria de abatedouro de aves.

Tabela 4.1 - Características da espuma poliuretano.

Densidade Aparente (g.mL ⁻¹)	0,023
Porosidade	0,92
Diâmetro médio dos poros (μ m)	543

(Adaptado de Silva, 2005).

O ROS tinha diâmetro de 5 cm, como volume de 430 mL e foi operado com tempo de retenção hidráulico (TDH) de 6,5 horas. O reator foi provido de sistema de recirculação, utilizando-se uma bomba peristáltica com vazão de 15L/h, para garantir a mistura do líquido e exposição ao oxigênio.

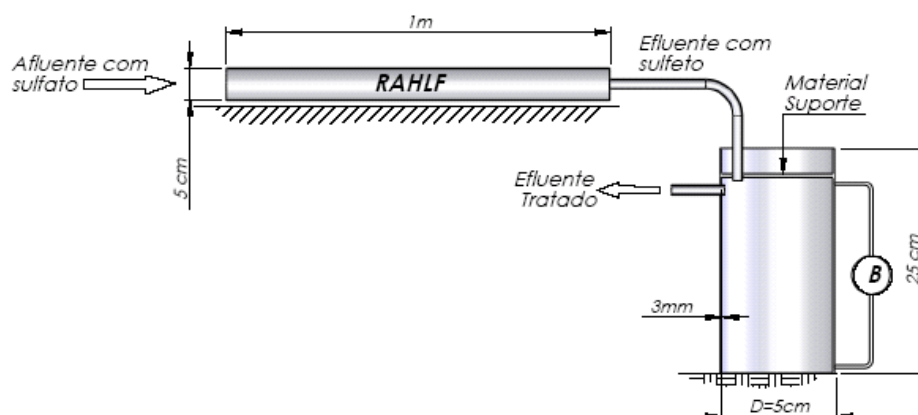


Figura 4.1 - Representação esquemática dos reatores utilizados no processo.

Os trabalhos consultados indicaram a necessidade de inoculação de reatores para oxidação de sulfeto e manutenção de elevadas concentrações de biomassa. Entretanto, no presente trabalho, a observação da formação de enxofre elementar próximo a saída de reatores anaeróbios, em pontos expostos ao oxigênio, contribuiu para seleção do protocolo de operação sequencial de reatores para oxidação de sulfeto, associados a unidades anaeróbias, sem a necessidade de introdução de inóculo alóctone.

As determinações analíticas apresentadas na tabela 4.2 foram realizadas duas vezes por semana durante o período de pesquisa. As amostras foram coletadas diretamente dos reatores que se encontravam dentro de câmara de aquecimento calibrada em 30° C. De acordo com os pontos de amostragem, no ponto AF. RAHLF coletaram-se as amostras brutas. No ponto subsequente, o EF. RAHLF, as amostras foram coletadas diretamente da saída do reator redutor de sulfato. As amostras do EF. ROS foram coletadas diretamente do interior do reator de oxidação de sulfeto. Vale ressaltar que nos dois últimos pontos houve um cuidado especial durante a retirada das amostras para preservar o sulfeto presente. Todas as amostras foram retiradas com uso de micropipeta.

Tabela 4.2 - Metodologias para determinações analíticas.

Determinações analíticas	Metodologia	OBS	Pontos de amostragem
DQO	Método colorimétrico	APHA (2005)	AF. RAHLF; EF. RAHLF; EF. ROS
Sulfato	Método turbidimétrico baseado na precipitação de BaSO ₄	APHA (2005)	AF. RAHLF; EF. RAHLF; EF. ROS
Sulfeto	Método do azul de metileno	APHA (2005)	EF. RAHLF; EF. ROS
pH	Método potenciométrico		AF. RAHLF; EF. RAHLF; EF. ROS

*AF ROS = EF. RAHLF

Como proposta inicial seriam realizadas análises de enxofre elementar de acordo com Hurse e Abeydeera (2002), utilizando HPLC (High Performance Liquid Chromatography). No entanto, o método não pode ser aplicado durante a realização do experimento por indisponibilidade do equipamento.

Na Tabela 4.3 estão apresentadas as condições experimentais propostas.

Tabela 4.3 - Condições experimentais.

Condição Operacional	Aceptor de elétrons	Alimentação	Inóculo	Água residuária	Compostos a remover [Sulfeto] mg/L	Compostos de C, S, N no afluente
ROS1 Exploratório	Oxigênio	Contínua	Sem inóculo	Sintética	$S^{-2} \rightarrow S^0$ Sulfeto ~ 100 mg/L	Sulfeto biologicamente produzido
ROS2	Oxigênio	Contínua	Sem inóculo	Sintética	$S^{-2} \rightarrow S^0$ Sulfeto ~ 100 - 150 mg/L	Sulfeto biologicamente produzido
ROS3	Oxigênio	Contínua	Sem inóculo	Sintética	$S^{-2} \rightarrow S^0$ Sulfeto ~ 300 mg/L	Sulfeto biologicamente produzido

Tabela 4.4 - Composição da água residuária sintética.

Constituintes	Concentração das Soluções Estoque (g/L)	Volume de solução estoque adicionada no Substrato (ml/L)
Solução de Macronutrientes (1)		
Cloreto de Amônio (NH_4Cl)	15,00	1,00
Fosfato Monopotássico (KH_2PO_4)	17,50	
Solução de Macronutrientes (2)		
Cloreto de Potássio (KCl)	27,00	0,30
Cloreto de Magnésio hexaidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	15,00	
Solução Tampão		
Hidróxido de Sódio (NaOH)	80,00	1,50
Solução de Micronutrientes (TORRES, 1992)*		
Ácido Nitrilotriacético ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$)	12,80	1,00
Cloreto Férrico hexaidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	01,35	
Cloreto de Magnésio tetraidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	0,100	
Dicloreto de Cobalto hexaidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,024	
Cloreto de Cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,100	
Cloreto de Zinco Anidro (ZnCl_2 anidro)	0,100	
Cloreto de Cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,025	
Ácido Bórico (H_3BO_3)	0,010	
Molibdato de Sódio hidratado ($\text{NaMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0,024	
Cloreto de Sódio (NaCl)	1,00	
Selenito de Sódio pentaidratado ($\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0,026	
Cloreto de Níquel hexaidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,120	
Solução de Vitaminas (TOUZEL e ALBAGNAC, 1983)		
Biotina ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$)	0,009	1,00
Ácido Fólico ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$)	0,009	
Tiamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OS}$)	0,023	
Riboflavina ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$)	0,023	
Ácido Nicotínico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)	0,023	
Pantotenato de Cálcio ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{CaN}_2\text{O}_{10}$)	0,023	
Piridoxina ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$)	0,046	
Colabamina ($\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$)	0,0001	
Ácido Lipóico ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$)	0,023	
Ácido p-aminobenzoico ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$)	0,023	
Solução Orgânica		
Álcool etílico absoluto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) P.A.		1,00
Solução Composto Sulfuroso		
Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)	63,00	6

Dez litros de água residuária sulfurosa eram preparados semanalmente utilizando as soluções citadas na tabela 4.4 diluídas em de água de torneira, para alimentação do RAHLF, cujo efluente era recebido pelo ROS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Remoção de matéria orgânica no RAHLF

Na Tabela 5.1 estão apresentados os dados relativos à operação do sistema RAHLF/ROS destinado à remoção combinada de matéria orgânica e compostos de enxofre para posterior recuperação de enxofre elementar.

Pode-se constatar que a matéria orgânica (etanol) afluyente utilizada na sequência de análises foi praticamente removida no RAHLF durante todo o período de análises (Tabela 5.2). A DQO remanescente deveu-se à contribuição do sulfeto e demais compostos sulfurosos reduzidos. Foram realizados testes de precipitação do sulfeto como sulfeto metálico, confirmando a contribuição significativa do sulfeto no efluente do RAHLF. Dessa forma, o ROS foi operado sob condições autotróficas.

O gráfico representado pela figura 5.1 mostra que, entre os dias de operação 46 e 57, o processo de remoção de enxofre mostrou-se inferior aos demais, em função da redução da sulfetogênese, causada pela diminuição na carga de DQO afluyente, devido a desvios nas concentrações de etanol utilizadas para confecção da solução sintética que alimenta o reator RAHLF. No período de análises seguinte, após alteração da quantidade de etanol, observou-se que houve recuperação imediata da atividade metabólica dos microorganismos sulfetogênicos e consequente aumento da remoção de enxofre no sistema.

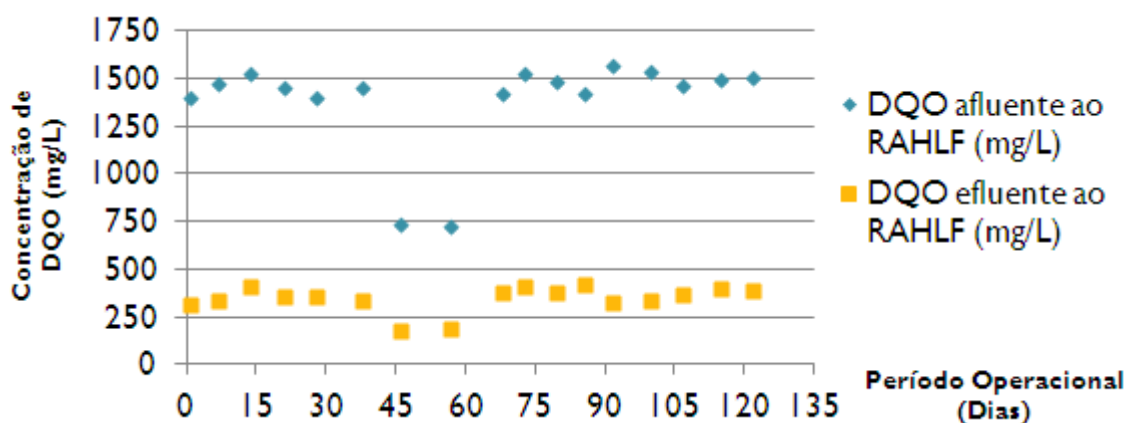


Figura 5.1 – Remoção de matéria orgânica no RAHLF

5.2. Remoção de sulfeto no ROS

Segundo Mojarrad *et al.* (2010), o problema mais comumente associado ao tratamento de águas residuais contendo sulfeto é a vulnerabilidade a flutuações bruscas nas concentrações de entrada. De acordo com os autores *op cit.* o incremento na concentração de sulfeto deve ser lento o suficiente para que os microrganismos se adaptem as novas condições do meio. Dessa forma, o período de partida para estabelecimento das condições desejadas poderia demandar longo intervalo de tempo.

No presente estudo, a concentração de sulfeto inicial aplicada ao ROS foi de 100 mg/L. A primeira etapa (dias 1 a 38 de operação) consistiu em uma fase exploratória na qual a capacidade do reator em remover o sulfeto foi comprovada. Entre os dias 38 e 122 operou-se o reator promovendo o aumento da carga de sulfeto aplicada ao ROS (~ 100 - 150 mg/L). Desta forma, foi possível comprovar que o ROS apresentou partida rápida e suportou o aumento de carga, visto que a eficiência na remoção de enxofre continuou próxima da média, durante o período de operação.

Do total de enxofre (S) afluente ao ROS, ou seja, da soma das concentrações de sulfeto produzido e do sulfato remanescente do RAHLF, 40 a 71% (Tabela 5.1) não foram determinados como sulfato ou sulfeto no efluente do ROS. Na maior parte do período, aproximadamente 60% do “S” afluente ao ROS não foram determinados no efluente. O processo de conversão de sulfeto e sulfato no

ROS pode ser observado através da figura 5.2, que demonstra o critério utilizado para o balanço de enxofre final.

Tabela 5.1 - Compostos sulfurosos em afluente e efluente das unidades do sistema RAHLF e ROS; remoção de Sulfeto no ROS (%).

S-Sulfato (mg/L)			S-Sulfeto (mg/L)		Remoção de Sulfeto no ROS (%)	
AF. RAHLF	EF. RAHLF/ AF. ROS	EF. ROS	EF. RAHLF/ AF. ROS	EF. ROS	“S” removido*	Oxidação a sulfato**
180	23	58	120	3	60	30
197	43	61	108	3	60	17
197	33	93	120	2	40	50
213	28	83	172	12	59	32
203	5	65	130	9	52	46
210	23	37	103	7	71	14

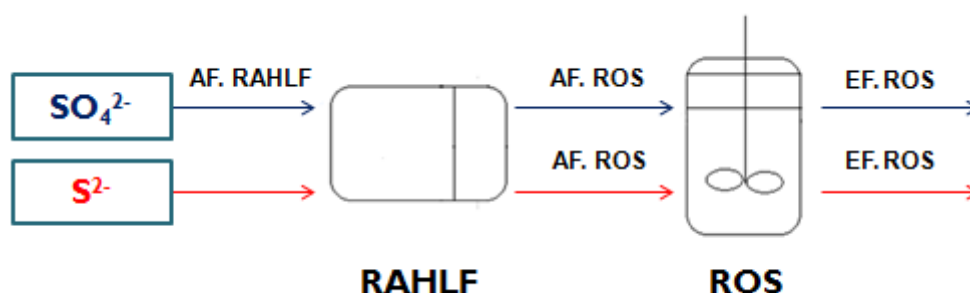


Figura 5.2 – Conversão de sulfeto e sulfato no ROS

Os dados (Tabela 5.1) indicaram que no período de estudo, de 15 a 50% do sulfeto afluente ao ROS foram reoxidados a sulfato. Esse processo de conversão comprovou-se através da análise dos dados que demonstram a re-oxidação de sulfeto no RAHLF e à re-oxidação no ROS, causada pela dificuldade de controle do aporte de oxigênio. Modificações para redução do aporte de oxigênio ao sistema foram realizadas a fim de canalizar a reação de oxidação de sulfeto a enxofre elementar. As tubulações de coleta de gases e efluente foram substituídas por “tygon”. Essa alteração, juntamente com a colocação de uma camada de espuma de poliuretano sobre a superfície líquida no interior do reator ROS, mostrou-se eficaz no controle de entrada de oxigênio no sistema.

No presente trabalho, a limitação de oxigênio foi obtida com as inserções da tubulação de “tygon” e da camada de espuma de poliuretano, mas não foi utilizado nenhum instrumento com a finalidade de controlar os valores de OD no reator. O controle realizado foi o monitoramento dos produtos sulfurosos oxidados, indicando se houve aumento na formação de sulfato. Dessa forma, uma dificuldade encontrada no decorrer do trabalho foi estabelecer a relação entre os produtos de enxofre monitorados e a taxa real de oxigênio dissolvido no meio.

Segundo Mojarrad *et al.* (2010), com concentração de sulfeto aplicada ao “reator airlif” entre 90 – 500 mg/L observou-se que a taxa de remoção de enxofre chegou a 93%, sendo que após a carga máxima aplicada houve um declínio significativo no processo de remoção de sulfeto devido ao colapso do sistema causado pelo efeito inibitório relacionado ao sulfeto. Já Alcántara *et al.* (2004) aplicaram uma carga de 300 mg/L de sulfeto a um sistema de bioreator com sistema de recirculação onde 85% do total de enxofre adicionado ao reator foi transformado em enxofre elementar, e 90% disto, foi recuperado no fundo do reator. Silva *et al.* (2002) operaram reator de leito fixo com recirculação aplicando carga de sulfeto de 200 mg/L com eficiência máxima de 88% em remoção de sulfeto do meio. Utilizando o procedimento de análises utilizando técnica de fluorescência de Raios-X com dispersão de energia (EDXRF) os autores *op cit.* demonstraram que o precipitado era composto 74% do elemento enxofre, dessa porcentagem, 87% correspondia à forma elementar (S^0) e o restante estava combinado com outros elementos, principalmente, sódio.

Krishnakumar *et al.* (2005) estudaram um reator de leito fluidificado com “loop reverso” aplicando concentrações de sulfeto em torno de 250 mg/L no sistema, alcançando eficiência de 90 a 100% na remoção de sulfeto, com recuperação de enxofre na faixa de 65 a 90%. Janssen *et al.* (1991) trabalharam com reatores de mistura completa continuamente alimentados (CSTR) aplicando concentrações de sulfeto afluente em torno de 200 mg/L, com valores médios de 73% de eficiência na recuperação de enxofre elementar. Entretanto, após 5 horas de operação do sistema, o sulfeto havia sido todo convertido a sulfato.

Comparando os resultados obtidos, que estão representados através do gráfico contido na figura 5.3, com os relatados na literatura, constata-se que o ROS apresentou potencial de manutenção da oxidação parcial de sulfeto compatível aos dos trabalhos consultados em período da ordem de 130 dias, divididos em dois

períodos operacionais. É possível notar, através da linha divisória que delimita os dois períodos de operação, que o bioreator se comportou de forma satisfatória com as diferentes concentrações de sulfeto aplicadas ao ROS.

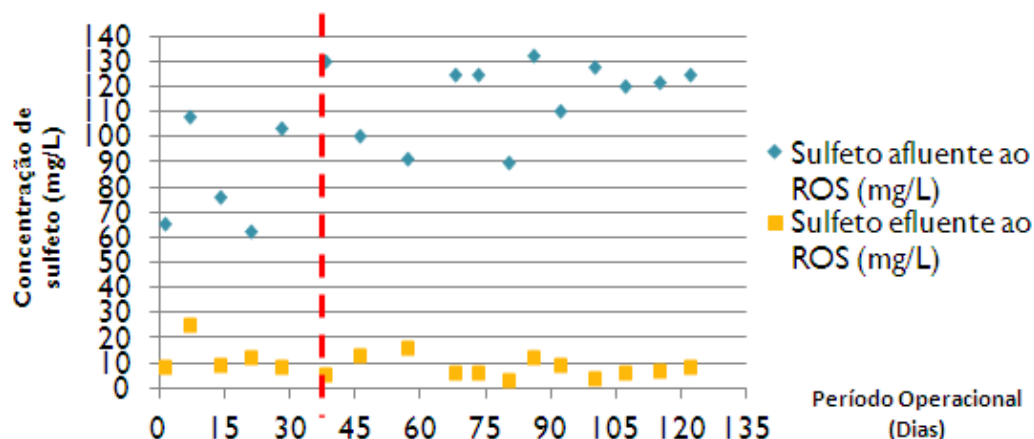


Figura 5.3 – Remoção de sulfeto no ROS.

5.3 Remoção de enxofre no sistema RAHLF - ROS

A análise dos valores apresentados na tabela 5.2 evidenciou uma eficiência com valor mínimo de 34% e máximo de 67% para a remoção de sulfato e sulfeto. Os cálculos estatísticos realizados utilizando as equações 8 e 9 evidenciaram uma média de remoção de enxofre de 58,8%, enquanto o valor calculado para o desvio padrão foi de 5,58%. Com base nesses resultados foi possível inferir que o sistema mostrou-se estável na remoção de sulfato.

$$Y = \text{média} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i \quad (8)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (Y_i - Y)^2} \quad (9)$$

O sistema composto pelo RAHLF associado ao ROS mostrou-se eficiente na conversão de sulfato e sulfeto, com desempenho estável comparado aos

encontrados na literatura (Tabela 3.1) Comparativamente, as cargas de sulfeto e TDH utilizados no estudo são condizentes aos aplicados por autores em diversos trabalhos analisados. Através da análise dos gráficos representados pela figura 5.4, o sistema mostrou ótimo comportamento na remoção de enxofre durante todo o período de operação, excetuando-se os pontos de baixa eficiência, entre os dias 45 e 60, os quais são devidos a desvios na carga de etanol componente da água residuária afluyente ao sistema. Para balizar as conclusões referentes ao potencial de remoção de sulfeto pelo ROS será necessário aumentar a carga de sulfeto afluyente ao sistema para que se tenha a máxima carga suportada pelo bioreator.

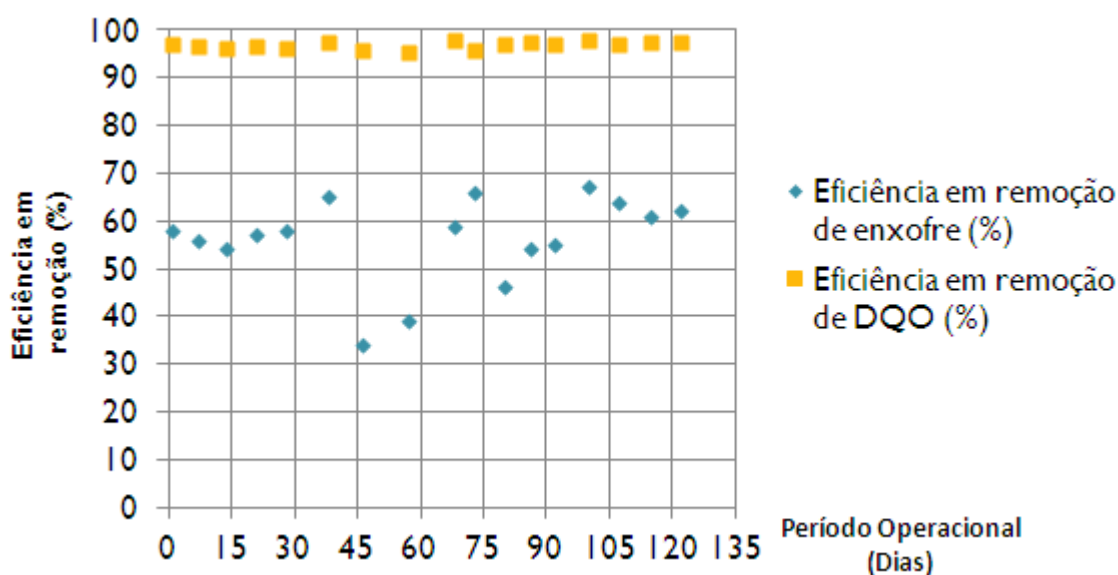


Figura 5.4 – Remoção de matéria orgânica e enxofre no sistema RAHLF – ROS.

Tabela 5.2 - Controle do processo de remoção de “S” de água residuária sintética.

Período Operacional (Dias)	RAHLF Afluente			RAHLF Efluente/ROS Afluente				ROS Efluente				S _{af} - S _{ef} - Sulfeto* (mg/L)	%**
	DQO (mg/L)	Sulfato (mg/L)	pH	DQO (mg/L)	Sulfato (mg/L)	pH	Sulfeto (mg/L)	DQO (mg/L)	Sulfato (mg/L)	pH	Sulfeto (mg/L)		
1	1400	540	8,92	310	70	7,74	65	43	200	7,94	8	105	58
7	1470	590	8,90	335	130	7,41	108	52	185	8,07	25	110	56
14	1520	590	8,90	412	100	7,80	76	59	245	8,20	9	106	54
21	1450	610	8,98	350	15	7,59	62	50	250	8,16	12	125	57
28	1400	630	8,58	350	70	7,83	103	55	230	7,97	8	119	58
38	1450	580	7,97	330	40	7,62	130	37	190	7,70	5	125	65
46	735	620	8,10	180	340	7,70	100	31	370	7,60	13	70	34***
57	720	690	8,00	185	330	7,73	91	35	375	7,58	16	89	39***
68	1420	590	7,75	380	35	7,60	125	32	210	7,80	6	117	59
73	1520	570	8,42	405	90	7,55	125	65	175	7,58	6	126	66
80	1480	570	8,37	375	20	7,60	90	42	300	7,67	3	87	46
86	1416	590	8,12	420	15	7,48	132	37	210	8,01	12	107	54
92	1560	580	8,75	325	40	7,81	110	47	235	7,89	9	106	55
100	1535	590	8,54	330	38	7,56	128	35	180	7,95	4	133	67
107	1460	600	8,62	360	28	7,60	120	42	200	7,85	6	127	64
115	1490	590	8,74	400	22	7,77	122	38	193	7,71	7	120	61
122	1500	580	8,55	385	30	7,72	125	40	198	7,80	8	119	62

*S_{af} - S_{ef} - Sulfeto = [(S-Sulfato Afluente RAHLF) – (S-Sulfato Efluente RAHLF) – (Sulfeto Efluente ROS)];

**% (Remoção de enxofre no sistema) = [S_{af} - S_{ef} – Sulfeto] / S-Sulfato Afluente RALPH;

***Redução de 50% na carga de etanol afluente ao sistema RAHLF - ROS.

A velocidade ascensional mantida no ROS foi da ordem de 0,4 m/h, devido principalmente à recirculação adotada. Annachhatre e Suktrakoolvait (2001) concluíram que a velocidade ascensional de 17 m/h adotada para manutenção do fornecimento de oxigênio dentro das concentrações definidas causou destruição das biopartículas de enxofre. Observa-se que a velocidade adotada no ROS condiz com a perspectiva encontrada na literatura, que confirma a necessidade de implementação de baixas velocidades ascensionais em sistemas biológicos com essa finalidade.

No ROS, a camada de espuma utilizada como barreira à entrada de oxigênio no sistema serviu também como superfície de adsorção de uma substância de aspecto esbranquiçado. No fundo do ROS, foi possível observar a deposição de grânulos, relacionada a uma parcela do enxofre elementar produzido, conforme citada anteriormente. A análise de fluorescência de Raios-X com dispersão de energia (EDXRF), realizada em amostra de material granular depositado no fundo do ROS e na espuma da superfície, ao final do experimento, demonstrou que o precipitado era composto 80% do elemento enxofre, associado principalmente a enxofre elementar (S^0). Seguindo a recomendação de Buisman *et al.* (1991), a fim de evitar a recirculação da fração de enxofre, as partículas de enxofre elementar foram retiradas periodicamente.

6. CONCLUSÕES

O sistema composto de reator anaeróbio horizontal de leito fixo e reator de oxidação de sulfeto (micro aerado) foi operado durante, aproximadamente, 4 meses e meio, apresentando eficiências médias de remoção de DQO e sulfato de 96,5% e 65,8%, respectivamente.

O reator do tipo ROS mostrou-se eficiente na remoção de sulfeto, embora parte dele tenha sido re-oxidada a sulfato, em decorrência da presença de excesso de oxigênio no meio. A remoção média de enxofre no sistema foi de 58,8% com desvio padrão de 5,58%, indicando estabilidade do sistema na remoção de compostos sulfurosos - sulfato e sulfeto. A presença de grânulos de enxofre no ROS e a retirada deste em intervalos semanais foram indicativos de que parte significativa do enxofre afluente ao sistema com sulfato foi convertida a enxofre elementar, apesar de não terem sido realizadas análises dos compostos de enxofre em estados intermediários de oxidação.

Os resultados obtidos permitiram concluir que é possível aperfeiçoar o desempenho do reator para se obter maior fração de sulfeto convertida a enxofre elementar. Para tanto, será necessário investigar diferentes condições ambientais relativas à manutenção da concentração de oxigênio no meio, à taxa de recirculação, entre outras.

O estudo realizado com o ROS abre a perspectiva para oxidação controlada de sulfeto biogênico a enxofre elementar, possibilitando a recuperação dessa substância de elevado valor agregado.

O sistema RAHLF/ROS apresenta-se como perspectiva para implementação de remoção conjunta de compostos orgânicos e sulfurosos de águas residuárias.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcántara Sérgio; Velasco Antonio; Muñoz Ana; Cid Juan; Revah Sergio, and Razo-Flores Elías. (2004). **Hydrogen Sulfide Oxidation by a Microbial Consortium in a Recirculation Reactor System: Sulfur Formation under Oxygen Limitation and Removal of Phenols.** *Environ. Sci. Technol.* 38, 918-923.
- Annachhatre, A.P.; Suktrakoolvait, S. (2001). **Biological sulfide oxidation in a fluidized bed reactor.** *Environmental Technology.* 22: 661-672.
- APHA. (1995). **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19th ed.** American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environmental Federation, Washington, DC, USA.
- Buisman, C.J.N.; Geraats,B.G.; Ijspeert, P.; Lettinga, G. (1990). **Optimization of sulfur production in biotechnological sulphide removing reactor.** *Biotechnology and Bioengineering.* 35:50-56.
- Buisman, C.J.N.; Ijspeert, P.; Janssen , A.J.H.; ten Hage, R.; Lettinga, G. (1990c). **Kinetics parameters of a mixed culture oxidizing sulfide and sulfur with oxygen.** *Biotechnology and Bioengineering.* 38:813-820.
- Buisman, C.J.N.; Lettinga, G. (1990b). **Sulphide removal from anaerobic waste treatment effluent of a papermill.** *Water Research.* 24 (3): 3313-319.
- Colleran, E.; Finnegan, S.; O'keefe, R.B. (1994). **Anaerobic digestion of high sulphate containing wastewater from the industrial production of citric acid.** *Water Science and Technology.* 30:263-273.
- Damianovic M.H.R.Z.; Sakamoto I.K.; Foresti E. (2006). **Biofilm adaptation to sulphate reduction in anaerobic immobilized biomass reactors submitted to different COD/Sulfate ratios.** *Water Science and Technology.* 54(2): 119- 126.
- Damianovic, M.H.R.Z.; Foresti, E. (2007). **Anaerobic degradation of synthetic wastewaters at different levels of sulfate and COD/sulfate ratios in horizontal-flow anaerobic reactors (HAIB).** *Environmental Engineering Science.* 24 (3): 383-393.
- Damianovic, M.H.R.Z.; Foresti, E. (submetido). **Sulfate and Organic Matter Removal from Paper Recycling Plant Wastewater in Horizontal-flow**

Anaerobic Immobilized Biomass (HAIB) reactor. *Journal of Environmental Management.*

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.* 12: 235-239.

Fuseler, K.; Cypionka, H. (1995). **Elemental sulfur as an intermediate of sulfide oxidation with oxygen by *Desulfobulbus propionicus*.** *Archives of Microbiology.* 164:104-109.

Hurse, T.J.; Abeydeera, W.P.P. (2002). **Quantification of sulfur and sulfur-containing compounds in wastewater by means of a combination of liquid chromatography methods.** *Journal of Chromatography A*, 942: 201-210.

Isa, Z., Grusenmeyer, S.; Verstraete, W. (1986). **Sulfate reduction relative to methane production in high rate anaerobic digestion: technical aspects.** *Applied and Environmental Microbiology.* 51: 572-579.

Janssen, A.J.H.; de Keizer, A.; van Aelst, A.; Fokink, R.; Yangling, H. Lettinga, G. (1996). **Surface characteristics and aggregation of microbiologically produced sulphur particles in relation to the process conditions.** *Colloids and Surfaces B.* 6: 115-129.

Janssen, A.J.H.; Lettinga, G.; de Keizer, A. (1999). **Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur. Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles.** *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects.* 151: 389-397.

Janssen, A.J.H.; Ma, S.C.; Lens, P.; Lettinga, G. (1997). **Performance of a sulfide-oxidizing expanded-bed reactor supplied with dissolved oxygen.** *Biotechnology and Bioengineering.* 53:32-40.

Janssen, A.J.H.; Meijer, S.; Bontsema, J.; Lettinga, G. (1998). **Application of the redox potential for controlling a sulphide oxidizing bioreactor.** *Biotechnology and Bioengineering.* 60(2): 147-155.

Janssen, A.J.H.; Sleyster, R.; van der Kaa, C.; Jochemsen, A.; Bontsema, J.; Lettinga, G. (1995). **Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor.** *Biotechnology and Bioengineering.* 47:327-333.

Kelley, D. (1991). **The chemolithotrophic prokaryotes.** In: Ballows, A.; Trupper,

- H.; Dwoekin; Harder, W.; Scheleifer, K.H. eds. *The Prokaryotes*. 2nd ed. New York: Springer-Verlag. 1: 331-343.
- Kim, B.W.; Cahng, H.N.; Kim, I.K.; Lee, K.S. (1992). **Growth kinetics of the photosynthetic bacterium *Chlorobium tiosulfatophilum* in a fed-batch reactor.** *Biotechnology and Bioengineering*. 40: 583-592.
- Kleijjan, W.E.; Keizer, A.; Janssen, A.J.H. (2005). **Kinetics of the chemical oxidation of polysulfide anions in aqueous solution.** *Water Research*. 39: 4093-4100.
- Krishnakumar, B.; Majumdar, S.; Manilal, V.B.; Haridas, A. (2005). **Treatment of sulphide wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR).** *Water Research*. 39: 639-647.
- Lens, N.L.; Omil, F.; Lema, J.M.; Hulshof Pol, W. (2000). In: Lens, P.N.L., Hulshof Pol, L.W. (eds). **Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering.** IWA publishing, London, UK, pp.153-173.
- Lohwacharin, Jenyuk; Annachhatre, Ajit P. (2010). **Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor.** *Bioresource Technology* 101 (2010) 2114–2120.
- Maillacheruvu, Krishnanand Y.; Parkin Gene F.; Peng, Chen Ye, Kuo Wen-Chien; Oonge Zablon I.; Vladimir and Lebduchka (1993). **Sulfide toxicity in anaerobic systems fed sulfate and various organics.** *Water Environment Research*. Vol. 65, No. 2, pp. 100-109
- Mojarrad Moghanloo, G.M.; Fatehifar E.; Saedy S.; Aghaeifar Z.; H. Abbasnezhad, H. (2010). **Biological oxidation of hydrogen sulfide in mineral media using a biofilm airlift suspension reactor.** *Bioresource Technology* 101 (2010) 8330–8335.
- Nardi, I.R.; Zaiat, M. and Foresti, E. (1999). **Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors.** *Bioprocess Eng.* 21 (5): 469-476.
- Omil, F.; Lens, P.; Visser, A.; Hulshoff Pol, L.W.; Lettinga, G. (1998). **Long-term competition between sulfate reducing and Methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids.** *Biotechnology and Bioengineering*. 57: 676-685.
- Oude Elferink, S.J.W.H.; Visser, A.; Hulshof Pol, L.W.; Stams, A. (1994). **Sulfate**

reduction in methanogenic reactors. *FEMS Microbiology Reviews*. 15: 119-136.

Rao, A.G.; Prasad, K.K.; Naidu, G.V.; Rao, N.C.; Sama, P.N. (2003). **Removal of sulfide in integrated anaerobic-aerobic wastewater treatment system.** *Clean Techn Environ Policy*. 6: 66-71.

Reyes-Avila, J.; Razo-Flores, E.; Gómez, J. (2004). Simultaneous biological of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Research*. 38: 3313-3321.

Sierra-Alvarez, R.; Guerrero, F.; Rowlette, P.; Freeman, S.; Field, J. (2005). **Comparison of chemo-, hetero- and mixotrophic denitrification in laboratory-scale UASB.** *Water Science and Technology*. 52(1-2): 337-342.

Silva, A. J.; Varesche, M. B., Foresti, E. Zaiat, M. (2002). **Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor.** *Process Biochemistry*. 37: 927-935.

Silva, J. A. (2005). **Biodessulfatação com posterior oxidação parcial do sulfeto em reatores operados em bateladas sequenciais.** Tese - Doutorado (EESC-USP).

Sipma J.; Lens, P. N. L.; Vieira, A.; Miron, Y.; Van Lier, J.B.; Hulshoff Pol, L.; Lettinga, G. (1999). **Thermofilic sulfate reduction in UASB reactors under acidifying conditions.** *Process Biochemistry*. 35: 509-522.

Takashima, T.; Nisiki, T.; Yasuhiro, Y. (2000). **Anaerobic oxidation of dissolved sulfide in continuous culture of the phototrophic bacterium *Prosthecochloris aestuarii*.** *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 89(3): 247-251.

Van der Zee, F.P.; Villaverde, S.; García, P.A.; Fdz-Polanco, F. (2007). **Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments.** *Bioresour Technology*. 98:518-524.

Villaverde, S. (2004). **Recent developments on biological nutrient removal process for wastewater treatment.** *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 3: 171:183.

Verstraete, W.; Beer, D. de.; Pena, M.; Lettinga, G.; Lens, P., Debeer, D. (1996). **Anaerobic bioprocessing of organic wastes.** *World J. Microbiol. Biotechn.*, v. 12, n. 3, p. 221-238.

- Vincke, E.; Verstraete, W.; Taerwe, L.; Belie N. De; Monteny, J. (2001). **Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete.** *Cement and Concrete Research*, Volume 31, Issue 9, Pages 1359-1365
- Visser, J.M.; Robertson, L.A.; van der Verseveld, H.W.; Kuen, J.G. (1997). **Sulfur production chemolithoautotrophic Thiobacillus species.** *Applied and Environmental Microbiology*. 63(6): 2300-2305.
- Weijma, J., Chi, T-M, Hulshof Pol, L.W., Stams, A.J.M., Lettinga, G. (2003). **The effect of sulphate on methanol conversion in mesophilic upflow anaerobic sludge bed reactors.** *Process Biochemistry*. 38: 1259-1266.
- Zaiat, M.; Varesche, M. B.; Vieira, L. G. T.; Vazoller, R. F. and Foresti, E. (1994). **Microbial colonization of polyurethane foam matrices in horizontal-flow anaerobic immobilized-sludge reactor.** *Chemistry and Materials Science*. 48: 534-538.