

DETERMINAÇÃO DE SULFATO E SULFETO NO AFLUENTE E EFLUENTES DE REATORES UASB UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS DE VINHAÇA, MELAÇO E TORTA DE FILTRO

Maria Eduarda Oliveira Silva

Fatec Jaboticabal - maria.silva331@fatec.sp.gov.br

Roberto Alves de Oliveira

Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Jaboticabal/SP

Rose Maria Duda

Fatec Jaboticabal - rose.duda@fatec.sp.gov.br

1. Introdução

As indústrias sucroenergéticas produzem grandes quantidades de subprodutos, como a vinhaça, torta de filtro e melaço. A vinhaça é o principal resíduo gerado a partir da produção de etanol, seguido pela torta de filtro, que são utilizados na agricultura da cana-de-açúcar como fertilizantes. O melaço, subproduto da produção de açúcar de cana-de-açúcar, é amplamente utilizado na produção de etanol, em virtude do baixo preço e do grande volume produzido.

Os processos anaeróbios possibilitam a estabilização da matéria orgânica presente na vinhaça, torta de filtro e melaço, com a geração de produtos de valor econômico, como o biogás e a vinhaça biodigerida. O biogás produzido pode ser usado para gerar eletricidade e calor e quando purificado pode ser utilizado como combustível para veículos ou injetado na rede de gás (WINTSCHE et al., 2016).

Na digestão anaeróbia, além da produção de metano ocorre também a geração de gás sulfídrico, no processo conhecido como sulfetogênese. A sulfetogênese é um processo que ocorre na digestão anaeróbia quando há uma presença significativa de compostos de enxofre nos substratos. Isso pode levar à formação de compostos de enxofre, como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e sulfato (SO_4^{2-}), que podem ser prejudiciais para o sistema dos reatores anaeróbios (SILVA et al., 2003).

O íon sulfato (SO_4^{2-}) é a forma mais oxidada do enxofre, tendo como características ser inerte, não tóxico e não volátil (BARBOSA, 2018). No caso da indústria de açúcar e álcool, deve-se principalmente à adição de ácido sulfúrico para controle bacteriano durante a etapa de fermentação, pois é um ácido forte, relativamente barato e com alto grau de pureza (MORAES; ZAIAT; BONONI, 2015). O sulfato pode sofrer redução, o que acarreta na produção do sulfeto (S_2^-). A formação de sulfeto e sulfato na digestão anaeróbia envolve uma série de reações químicas complexas, geralmente envolvendo diferentes grupos de microrganismos anaeróbios (JUNG; BAEK E LEE, 2020). As principais etapas envolvidas incluem: desulfatação reductiva e sulfatogênese.

Quanto maior a concentração de sulfeto maior a interferência nas rotas de biodegradação da matéria orgânica, o que pode prejudicar a produção de metano. A qualidade do biogás produzido durante a digestão

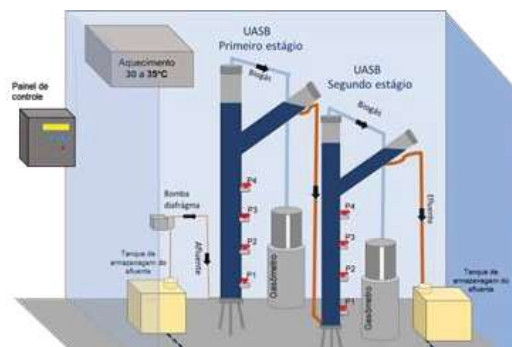
anaeróbia está diretamente ligada à concentração do H_2S , o que pode inviabilizar economicamente a utilização do metano para produção de energia, já que sua remoção do biogás é difícil, necessitando de técnicas avançadas e de custo elevado (BARBOSA, 2018). Portanto, existe a necessidade de determinação dos íons sulfato e sulfeto do afluente e efluentes dos reatores UASB, utilizados na co-digestão da vinhaça, melaço e torta-de-filtro. Isso proporcionará informações importantes, que futuramente poderão gerar alternativas importantes para a produção de biogás da indústria sucroenergética.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar três conjuntos de reatores UASB em série (Conjunto I, II e III), operados na faixa de temperatura mesofílica, para a co-digestão de vinhaça e melaço (Conjunto I) e digestão anaeróbia do melaço (Conjuntos II e III), quanto a presença de íons sulfato e sulfeto no afluente e efluentes.

2. Metodologia

Para a realização do projeto de pesquisa foram utilizados três sistemas idênticos, com reatores UASB em série, com volumes de 12,0 L (R1 - primeiro estágio) e 5,6 L (R2 - segundo estágio) (Figura 1).

Figura 01. Representação esquemática das instalações compostas pelos reatores UASB em série.



Para a partida dos sistemas de tratamento (I, II e III) foram utilizados como inóculo o lodo granulado de reator UASB mesofílico em dois estágios, tratando vinhaça (BARROS, 2017). As características do lodo utilizados nos reatores UASB foram idênticos de: ST de $46,91 \text{ g L}^{-1}$ e SV de $28,52 \text{ g L}^{-1}$. O volume de lodo colocado nos reatores UASB foi suficiente para atender a

taxa de carregamento orgânico no lodo de 0,05 kg DQOtotal/kgSSV. d, conforme recomendado por (CHERNICHARO, 2015) e isso correspondeu a aproximadamente 30% do volume dos reatores UASB.

Os reatores UASB foram operados na faixa de temperatura mesofílica, com recirculação do efluente do R2. No sistema III, o efluente recirculado foi submetido ao processo de oxidação química avançada Fenton (Fe^{+}/H_2O_2), para a melhoria da biodegradabilidade e decréscimo da toxicidade

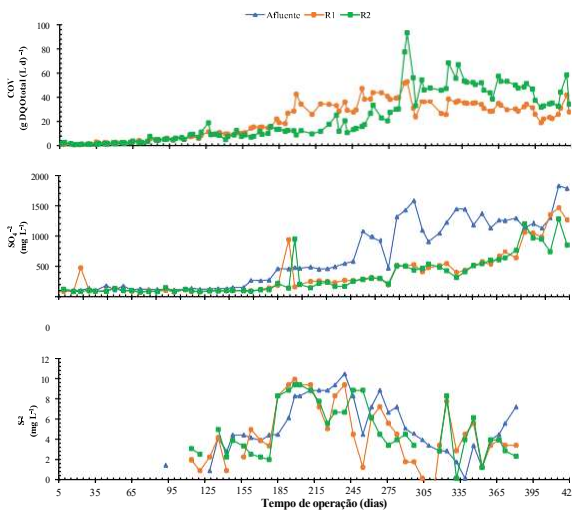
Os tempos de detenção hidráulica (TDH) foram fixados em 24,0 horas para os primeiros estágios (R1) de cada sistema e de 11,2 horas para os segundos estágios (R2). determinações foram realizadas semanalmente.

3. Resultados e Discussões

Nas Figuras 2, 3 e 4 estão apresentados os valores de carga orgânica volumétrica (COV), sulfato e sulfeto, para os conjuntos de reatores UASB, I, II e III, respectivamente.

As cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas no R1 dos conjuntos de reatores I, II e III foram de até aproximadamente 43; 20 e 10 g DQOtotal (L d)⁻¹, respectivamente.

Figura 02. Valores de carga orgânica volumétrica (COV), sulfato e sulfeto no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) na co-digestão da vinhaça com melaço (Conjunto I).



No afluente dos reatores UASB do conjunto I, onde foi realizada a co-digestão da vinhaça e melaço de cana-de-açúcar foram observados valores crescentes de íons sulfato no afluente, com o aumento das COV, atingindo valores de aproximadamente 2000 e 10 mg L⁻¹, respectivamente (Figura 2).

Os valores de sulfato e sulfeto no afluente foram próximos aos observados por Nunes (2022), de 616 e 20 mg L⁻¹, respectivamente. O autor utilizou a vinhaça de cana-de-açúcar para a produção de biogás em reatores anaeróbios horizontais, em série, com aplicação de COV de 20 g DQOtotal (L d)⁻¹.

A vinhaça, o melaço e a torta de filtro utilizados nos conjuntos I, II e III foram coletados em indústria sucroenergética localizada na região de Ribeirão Preto – SP.

A determinação da concentração de sulfato da amostra foi realizada pelo método turbidimétrico e o sulfeto foi por método espectrofotométrico, de acordo com metodologias descritas por APHA (2005). As provocar o aumento da concentração de sulfetos no biogás, reduzindo sua qualidade (LIMA, 2022).

Figura 03. Valores de carga orgânica volumétrica (COV), sulfato e sulfeto no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) na co-digestão do melaço e torta de filtro (Conjunto II).

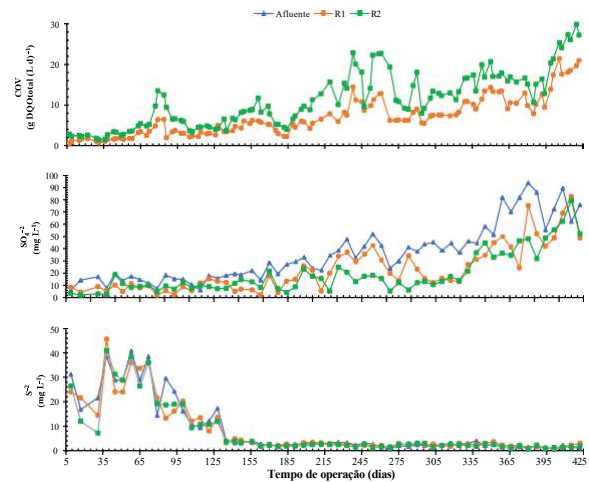
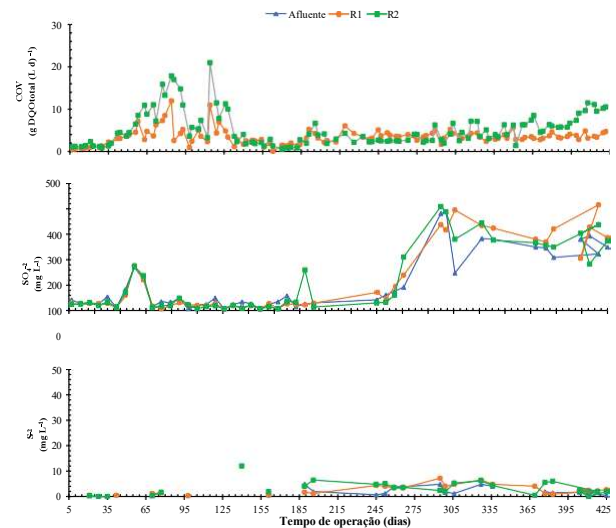


Figura 04. Valores de carga orgânica volumétrica (COV), sulfato e sulfeto no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) na co-digestão do melaço e torta de filtro e recirculação do efluente submetido ao processo Fenton, nos dias 65, 100, 105 e 120 dias de operação dos reatores UASB) (Conjunto III).



Os valores de sulfeto foram inferiores a 10 mg L⁻¹ (Figuras 3 e 4), nos reatores dos conjuntos II e III, exceto nos primeiros 125 dias do conjunto de reatores II. A presença de sulfetos, e conseqüente formação de complexos metal-sulfeto, influencia a especiação de metais, limitando a biodisponibilidade de elementos traços essenciais aos microrganismos. Por fim, a participação de BRS na digestão anaeróbia pode ainda As concentrações dos sulfeto dissolvido de 100 à 800 mg L⁻¹, que podem causar inibição nos microrganismos anaeróbios (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008 apud Nunes, 2022). Mesmo em baixas concentrações, os sulfetos já causam odores na água e no ar (CHERNICHARO, 2007).

4. Conclusões

Foram observadas remoções do íon sulfato nos três conjuntos de reatores UASB em série (Conjunto I, II e III), operados na faixa de temperatura mesofílica, para a co-digestão de vinhaça e melaço (Conjunto I) e digestão anaeróbia do melaço (Conjuntos II e III). Também foram observados valores dos íons sulfeto inferiores aos limites de toxicidade.

5. Referências

- [1] APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21 th ed. Washington D. C.: American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation. American Public Health Association, Washington DC, USA, 2005.
- [2] BARBOSA, R. M. **Influência do sulfato na produção de metano a partir de vinhaça de cana-de-açúcar**. [s.l.] Universidade de São Paulo (USP), 2018.
- [3] CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Belo Horizonte: UFMG, 2008. v. 5.
- [4] JUNG, Heejung; BAEK, Gahyun; LEE, Changsoo. Magnetite-assisted in situ microbial oxidation of H₂S to S₀ during anaerobic digestion: A new potential for sulfide control. *Chemical Engineering Journal*, v. 397, p. 124982, 2020.
- [5] LIMA, V. DE O. **Codigestão anaeróbia de vinhaça e lodo de decantador de eta aumenta a estabilidade de reatores UASB e a produção de metano**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, Campus de Jaboticabal, 2022.
- [6] MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, 2015.
- [7] NUNES, J. O. S. **Efeito da recirculação de vinhaça biodigerida em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) submetida ao processo oxidativo avançado fenton** [s.l.] Universidade Estadual Paulista, Campus de Jaboticabal, 2022.
- [8] SILVA, Ariovaldo José da et al. Estudo da sulfetogênese em reatores anaeróbios, com biomassa imobilizada, operados em batelada seqüencial. *Anais*, 2003.

- [9] WINTSCHE, B. et al. Trace Elements Induce Predominance among Methanogenic Activity in Anaerobic Digestion. v. 7, n. December, p. 1–12, 2016.

Agradecimentos

À Laboratório de Saneamento Ambiental, do Departamento de Engenharia e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Jaboticabal pela contribuição essencial para a realização do experimento. Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro ao primeiro autor. Os autores também agradecem, à FAPESP, auxílio financeiro 2019/19443-6.