

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE FORMAÇÃO,  
ACUMULAÇÃO, EMISSÃO E OXIDAÇÃO DE  
SULFETO DE HIDROGÊNIO EM REATORES  
UASB TRATANDO ESGOTOS DOMÉSTICOS**

**Roberto Meireles Glória**

**Belo Horizonte**

**2009**

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE FORMAÇÃO,  
ACUMULAÇÃO, EMISSÃO E OXIDAÇÃO DE  
SULFETO DE HIDROGÊNIO EM REATORES UASB  
TRATANDO ESGOTOS DOMÉSTICOS.**

**Roberto Meireles Glória**

**Roberto Meireles Glória**

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE FORMAÇÃO,  
ACUMULAÇÃO, EMISSÃO E OXIDAÇÃO DE  
SULFETO DE HIDROGÊNIO EM REATORES UASB  
TRATANDO ESGOTOS DOMÉSTICOS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Saneamento

Linha de pesquisa: Tratamento de Águas Residuárias

Orientador: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Co-orientador: Sérgio Francisco de Aquino

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2009

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me dado a dádiva da vida e por ele estar sempre iluminando meu caminho por onde quer que eu vá.

Gostaria de agradecer também meus pais, por terem me apoiado e torcido por mim durante todo o tempo. Agradeço também aos meus irmãos Reginaldo e Rodrigo por serem meus companheiros, principalmente nas horas difíceis onde podemos contar com tão poucas pessoas.

Uma atenção especial dedico à minha esposa Silvana por ter me acompanhado e me dado força e carinho desde o início, e às minhas filhas Ana Luisa e Isabela por serem simplesmente a razão da minha vida.

Aos meus amigos do DESA, Érica, Filipe, Fernando, Betânia, Ana Maria, André, Paulo Gustavo, Paulo, Uende, Beatriz, por terem participado comigo desta jornada que é a realização do mestrado e pelas horas boas que passamos juntos durante este tempo. E a três amigos gostaria de agradecer em especial suas participações em minha vida. Ao amigo Jackson por sempre confiar e acreditar em mim. Ao meu amigo doutorando Cláudio por ser praticamente meu segundo orientador e parceiro nos trabalhos que realizamos no DESA. E também à minha amiga Graziela pelas longas jornadas de trabalho nos laboratórios do DESA.

Aos professores do DESA, Marcos Von Sperling, Eduardo Von Sperling, Mônica Leão, Marcelo Libânio, Nilo, agradeço por serem grandes profissionais e referência para nós alunos do departamento. Agradeço enormemente também ao meu professor e orientador Carlos Chernicharo pelo seu trabalho e por sua amizade. Ao professor e co-orientador Sérgio Aquino a quem tenho grande carinho e estima e por considerá-lo realmente um grande companheiro e irmão. E também as professoras Silvana e Silvia por estarem sempre perto quando precisamos.

Muito obrigado, Valeu...

## RESUMO

O trabalho foi conduzido no sentido de se monitorar o sulfeto de hidrogênio e seus possíveis pontos de escape para a atmosfera, possibilitando o melhor conhecimento e entendimento das rotas de sulfeto ao longo de reatores UASB tratando esgoto doméstico. Os experimentos foram conduzidos em reatores UASB em escala de demonstração ( $V = 14 \text{ m}^3$ ) e em escala piloto ( $V = 360$  litros), ambos alimentados com esgoto da cidade de Belo Horizonte. O reator em escala de demonstração foi operado com TDH de 11 horas (condição operacional 1), enquanto o reator em escala piloto foi operado com TDH de 7 e de 5 horas (condições operacionais 2 e 3, respectivamente). Foram monitoradas as concentrações de sulfato na fase líquida e sulfeto nas fases líquida e gasosa, além de outros parâmetros de interesse. Foram, ainda, realizados ensaios em reatores em escala de bancada, operados em batelada e inoculados com espuma e com cianobactérias, visando avaliar o potencial de oxidação biológica de sulfeto por organismos presentes na camada de espuma.

Os resultados para o sulfato do ponto afluente, durante as três condições operacionais, variaram, em termos de mediana, entre 42,5 a 45,4 mg/L. Já para o ponto efluente apresentou variação entre 8,8 a 13,2 mg/L. Para o monitoramento de sulfetos, durante as três condições operacionais, as concentrações medianas apresentaram valor de 1,2 mg/L. Já para o ponto efluente apresentou variação entre 7,8 e 10,8 mg/L. De um modo geral, as concentrações de sulfeto na fase gasosa apresentaram-se elevadas para os pontos relativos ao biogás (entre 400 e 2100 ppm) e bem mais baixas para o ponto relativo ao gás residual do decantador (entre 15 e 100 ppm). Já o dispositivo de dissipação instalado na tubulação de efluente do reator UASB apresentou boa eficiência na remoção de sulfetos da fase líquida, em torno de 50%. Esta volatilização gerou uma concentração no “headspace” de 300 ppm.

Os resultados apresentados pelo perfil das concentrações de sulfeto de hidrogênio nos reatores em escala piloto e demonstração indicaram que a camada de espuma não desempenhou papel importante no controle de odores nos reatores UASB, entretanto, os resultados obtidos nos ensaios com reatores de bancada sugerem que os microrganismos presentes na espuma podem promover a oxidação de sulfetos nos reatores.

## ABSTRACT

The research aimed at monitoring hydrogen sulfide and its possible points of emission to the atmosphere, allowing a better knowledge and understanding of sulfide routes through UASB reactors treating domestic wastewater. The experiments were conducted in demonstration- ( $V = 14 \text{ m}^3$ ) and pilot- ( $V = 360$  litres) scale UASB reactors, both fed on sewage from Belo Horizonte city. The demonstration-scale reactor was operated at a HDT of 11 hours (operational condition 1), while the pilot-scale reactor was operated at HDT of 7 and 5 hours (operational conditions 2 and 3, respectively). Sulfate concentration in the liquid phase and sulfide in the liquid and gas phases were monitored, besides other parameters of interest. Batch tests in bench-scale reactors inoculated with scum and cyanobacteria were also carried out, in order to evaluate the potential of biological oxidation of sulfide by organisms present in the scum layer.

The median influent concentrations of sulfate, for all three operating conditions, varied between 42.5 and 45.4 mg/L. As for the effluent, the concentrations ranged from 8.8 to 13.2 mg/L. The median influent concentration of sulfide, during all three operational conditions, was 1.2 mg/L. As for the effluent, the concentrations ranged between 7.8 and 10.8 mg/L. In general, the sulfide concentrations in the gas phase were high for the biogas (between 400 and 2100 ppm) and much lower for the residual gas from the settling compartment (between 15 and 100 ppm). In addition, a dissipation device installed in the effluent tubing of the UASB reactor presented a good removal efficiency of sulfide, around 50%. The volatilization of sulfide generated a concentration in the head space of around 300 ppm.

The concentration profile of hydrogen sulfide along the demonstration- and pilot-scale reactors indicated that the scum layer did not play an important role in controlling odours, however, the results obtained in bench-scale reactors suggest that the microorganisms present in the scum can promote the oxidation of sulfides.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	VIII
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
3.1 TRATAMENTO DE ESGOTOS EM REATORES UASB .....	4
3.2 DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ODORES .....	4
3.3 ODOR E GERAÇÃO DE COMPOSTOS ODORANTES .....	6
3.4 SULFETO: SUAS FONTES DE EMISSÕES E IMPACTOS NEGATIVOS.....	9
3.5 CONTROLE DE ODORES EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO .....	11
3.6 SULFETOS, SULFATOS E SUAS CARACTERÍSTICAS .....	15
3.7 OXIDAÇÃO BIOLÓGICA DE SULFETOS PELA CAMADA DE ESCUMA.....	16
3.8 EMISSÕES DE H <sub>2</sub> S.....	19
3.9 TRATAMENTO DE BIOGÁS.....	21
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>22</b>
4.1 DETERMINAÇÃO DOS PERFIS DE SULFETO E SULFATO E DAS RAZÕES DE EMISSÃO DE H <sub>2</sub> S.....	22
4.1.1 <i>Aparato experimental</i> .....	22
4.1.2 <i>Características operacionais dos reatores UASB</i> .....	23
4.1.3 <i>Monitoramento dos reatores UASB</i> .....	24
4.1.4 <i>Metodologia para análise do íon sulfato</i> .....	26
4.1.5 <i>Metodologia para análise de sulfetos dissolvidos</i> .....	26
4.1.6 <i>Metodologia para análise de sulfetos na fase gasosa</i> .....	28
4.1.7 <i>Monitoramentos complementares</i> .....	29
4.2 OXIDAÇÃO BIOLÓGICA DE SULFETOS POR MICRORGANISMOS PRESENTES NA ESCUMA.....	29
4.2.1 <i>Preliminares</i> .....	29
4.2.2 <i>Escuma utilizada nos testes em batelada</i> .....	30
4.2.3 <i>Identificação dos microrganismos presentes na escuma</i> .....	30
4.2.4 <i>Ensaio com reatores operados em batelada</i> .....	31
4.3 DISPOSITIVO DE DISSIPAÇÃO DE H <sub>2</sub> S E SUAS CARACTERÍSTICAS .....	32
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
5.1 PERFIL DE SULFATO E SULFETO NOS REATORES UASB .....	33
5.1.1 <i>Análise comparativa do perfil de sulfeto e sulfato</i> .....	40
5.1.2 <i>Análises complementares (DQO, temperatura e pH)</i> .....	41
5.2 POTENCIAL DE OXIDAÇÃO BIOLÓGICA DE SULFETOS POR MICRORGANISMOS PRESENTES NA CAMADA DE ESCUMA.....	43
5.2.1 <i>Ensaio de oxidação biológica de sulfetos</i> .....	43
5.3 RAZÕES DE EMISSÃO E CONCENTRAÇÕES TÍPICAS DE H <sub>2</sub> S NO GÁS RESIDUAL E NO BIOGÁS DOS REATORES UASB. ....	44
5.4 AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE H <sub>2</sub> S DESPRENDIDO DO EFLUENTE DO REATOR UASB POR DISPOSITIVO DE DISSIPAÇÃO .....	47
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>49</b>
<b>7 RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1:</b> Diagramas de distribuição das espécies de sulfeto dissolvidos em função do pH (A) e da concentração total de sulfeto (B). Diagramas feitos por meio do software Visual MINTEQ v. 2.31 (KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden). .....	7
<b>Figura 3.2:</b> Distribuição do H <sub>2</sub> S na fase líquida e gasosa em função da temperatura e pH. Condições da simulação: C <sub>total</sub> sulfeto = 0,1 mM (3,2 mg/L), força iônica = 0,2 M. Diagramas feito por meio do software Visual MINTEQ v. 2.31 (KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden). .....	8
<b>Figura 3.3:</b> Ciclo do enxofre. ....	18
<b>Figura 4.1:</b> Reator UASB escala demonstração. ....	22
<b>Figura 4.2:</b> Reator UASB escala piloto. ....	23
<b>Figura 4.3:</b> Ilustração esquemática da câmara de fluxo utilizada para amostragem da fase gasosa do decantador de reator UASB em escala de demonstração. ....	24
<b>Figura 4.4:</b> Pontos de amostragem nos reatores UASB, caixa de passagem e biogas. ....	25
<b>Figura 4.5:</b> Foto do dispositivo de dissipação de sulfeto .....	33
<b>Figura 4.6:</b> Esquema ilustrativo dos dispositivos de dissipação de sulfeto. ....	33
<b>Figura 5.1:</b> Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 1 (TDH = 11 h).....	37
<b>Figura 5.2:</b> Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 1 (TDH = 11 h).....	37
<b>Figura 5.3:</b> Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 2 (TDH = 7 h).....	37
<b>Figura 5.4:</b> Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 2 (TDH = 7 h).....	37
<b>Figura 5.5:</b> Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 3 (TDH = 5 h).....	37
<b>Figura 5.6:</b> Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 3 (TDH = 5 h).....	37
<b>Figura 5.7:</b> Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 1 (TDH = 11 h).....	39
<b>Figura 5.8:</b> Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 1 (TDH = 11 h).....	39
<b>Figura 5.9:</b> Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 2 (TDH = 7 h).....	39
<b>Figura 5.10:</b> Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 2 (TDH = 7 h).....	39
<b>Figura 5.11:</b> Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 3 (TDH = 5 h).....	39
<b>Figura 5.12:</b> Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 3 (TDH = 5 h).....	39
<b>Figura 5.13:</b> Análise comparativa do perfil de (a) sulfeto e (b) sulfato ao longo da altura do reator, para variados valores de TDH. Valores de mediana. ....	41
<b>Figura 5.14:</b> Valores de DQO afluente e efluente filtrado para a condição operacional 1 (TDH=11h).....	41

<b>Figura 5.15:</b> Valores de DQO afluente e efluente filtrado para a condição operacional 2 (TDH=7h).....	41
<b>Figura 5.16:</b> Valores de DQO afluente e efluente para a condição operacional 3 (TDH=5h)	41
<b>Figura 5.17:</b> Valores de temperatura para o perfil do reator para condição operacional 1 (TDH = 11 horas) .....	42
<b>Figura 5.18:</b> Valores de pH para o perfil do reator para condição operacional 1 (TDH = 11 horas) .....	42
<b>Figura 5.19:</b> Valores de temperatura para o perfil do reator para condição operacional 2 (TDH = 7 horas) .....	42
<b>Figura 5.20:</b> Valores de pH para o perfil do reator para condição operacional 2 (TDH = 7 horas) .....	42
<b>Figura 5.21:</b> Valores de temperatura para o perfil do reator para condição operacional 3 (TDH = 5 horas) .....	42
<b>Figura 5.22:</b> Valores de pH para o perfil do reator para condição operacional 3 (TDH = 5 horas) .....	42
<b>Figura 5.23:</b> Decaimento de sulfetos dos reatores 1 a 5.....	43
<b>Figura 5.24:</b> Concentrações de H <sub>2</sub> S no biogás e gás residual de reatores UASB para a condição operacional 1 (TDH = 11 horas) .....	45
<b>Figura 5.25:</b> Concentrações de H <sub>2</sub> S no biogás e gás residual de reatores UASB para a condição operacional 2 (TDH = 7 horas) .....	45
<b>Figura 5.26:</b> Concentrações de H <sub>2</sub> S no biogás e gás residual de reatores UASB para a condição operacional 3 (TDH = 5 horas) .....	45
<b>Figura 5.27:</b> Produção de biogás durante as condições operacionais. ....	46
<b>Figura 5.28:</b> Melhoria da tecnologia em termos de remoção de sulfeto para a condição operacional 3 (TDH = 5 horas).....	47
<b>Figura 5.29:</b> Concentrações de H <sub>2</sub> S no biogás e gás residual de reatores UASB para fase com TDH de 5 horas. Bg = biogás; Bg Dec= biogás do decantador; Cx pass = caixa de passagem.....	48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Compostos associados com problema de odores.....	5
<b>Tabela 3.2</b> – Concentrações afluentes e efluentes de sulfato e sulfeto para reatores UASB tratando esgotos domésticos. ....	9
<b>Tabela 4.1</b> – Características principais do reator UASB escala de demonstração. ....	22
<b>Tabela 4.2</b> – Características principais do reator UASB escala piloto. ....	23
<b>Tabela 4.3</b> – Características operacionais dos reatores UASB usados na pesquisa. ....	23
<b>Tabela 4.4</b> – Identificação dos pontos de amostragem da fase líquida e da fase gasosa nos reatores UASB usados na pesquisa. ....	25
<b>Tabela 4.4</b> - Solução tampão A para análise de sulfato. ....	26
<b>Tabela 4.5</b> – Soluções para dosagem e armazenamento de sulfetos dissolvidos. ....	27
<b>Tabela 4.6</b> – Condições do ensaio, em batelada, para avaliar a oxidação biológica de sulfeto. ....	31
<b>Tabela 4.7</b> – Características do ensaio em batelada. ....	32
<b>Tabela 5.1:</b> Estatística básica dos resultados de sulfeto e sulfato para as diferentes condições operacionais testadas .....	35
<b>Tabela 5.2</b> – Padrões cinéticos das reações de oxidação de sulfetos.....	44
<b>Tabela 5.3</b> – Razões de emissão de sulfeto nos pontos investigados – Condição operacional 2. ....	46
<b>Tabela 5.4</b> – Razões de emissão de sulfeto nos pontos investigados – Condição operacional 3. ....	46
<b>Tabela 5.5:</b> Razões de emissão de sulfeto nos pontos investigados – Condição operacional 3 .....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AM – arqueas metanogênicas

aq – aquoso

BRS – bactérias redutoras de sulfato

CePTS – Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

DP – desvio padrão

EUA - Estados Unidos da América

ETE – estação de tratamento de esgoto

K - constante de reação

M- concentração molar

mM – concentração mili-molar

MTE - Ministério do Trabalho e Emprego brasileiro

N – número de amostras

NR 15 - norma regulamentadora número 15

OD – oxigênio dissolvido

ppb – parte por bilhão

ppm – parte por milhão

TDH – tempo de detenção hidráulica

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket

# 1 INTRODUÇÃO

O tratamento dos esgotos domésticos é fundamental, pois mitiga o impacto ambiental negativo referente ao lançamento “in natura”. O lançamento de esgoto bruto em ambientes aquáticos acarreta diversos problemas ambientais, sendo que um dos principais problemas é a possível anaerobiose devido à diminuição paulatina do oxigênio dissolvido na água, na medida em que se aumenta o lançamento da carga poluidora.

Neste sentido, os reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) apresentam-se como alternativa bastante atrativa para o tratamento de esgotos. No entanto, em que pese as grandes vantagens, os reatores anaeróbios ainda apresentam algumas limitações não completamente solucionadas até o presente, sendo uma delas o gerenciamento de emissões gasosas, notadamente o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), também conhecido como gás sulfídrico (CHERNICHARO & STUETZ, 2008).

A emissão de odores nas proximidades de reatores anaeróbios é um problema de grande importância e, se não resolvido, poderá prejudicar significativamente a aplicação mais ampliada da tecnologia anaeróbia no Brasil. Para evitar reclamações da população, várias estações de tratamento de esgotos estão gastando significativas quantidades de recursos com a aplicação de produtos químicos, objetivando minimizar a dispersão das emissões de  $H_2S$  no entorno das estações. Em boa parte dos casos, não existe uma indicação clara da origem da emissão, a qual pode estar relacionada com as características do esgoto afluente, com o desempenho do reator, ou com a descarga turbulenta do efluente.

Portanto, a geração de gases odorantes durante o tratamento biológico envolve processos complexos que precisam ser investigados em detalhes, para que a adoção de reatores anaeróbios não resulte em impactos negativos que possam comprometer a difusão de uma tecnologia de relativo baixo custo e eficiente no tratamento de esgotos. Por isso, a importância em se melhor entender os processos de formação, acumulação, emissão e oxidação do sulfeto de hidrogênio em reatores anaeróbios, visando o aperfeiçoamento da tecnologia.

Nos processos anaeróbios utilizados para o tratamento de esgotos ocorre a conversão da matéria orgânica afluente em subprodutos gasosos como  $CH_4$  e  $CO_2$ . O metano produzido pode ser utilizado para os requisitos energéticos do sistema, ou seja, recuperação de energia

limpa. Por sua vez, o aporte de sulfatos no afluente, somado às condições de anaerobiose, contribui para a formação de H<sub>2</sub>S.

Problemas de maus odores em estações de tratamento de esgotos são comuns devido à geração de gases odorantes como, por exemplo, sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, amônia, ácidos orgânicos. O sulfeto de hidrogênio pode ser considerado o principal composto responsável pela percepção de odores em estações de tratamento de esgotos, principalmente pelo fato de o sistema olfativo humano ser capaz de detectá-lo em baixas concentrações, cerca de 5 ppb (LUPATINI, 2007).

Em reatores UASB, a espuma acumulada na superfície líquida dos decantadores pode favorecer o desenvolvimento e a retenção de microrganismos que oxidam os sulfetos gerados no reator, podendo vir a ser um ponto positivo o acúmulo deste material no sentido do controle de odor (SOUZA, 2006). Contudo é importante o estudo mais aprofundado para maior conhecimento do papel da espuma nos reatores UASB.

Neste sentido o monitoramento dos compostos contendo enxofre é importante, pois a geração de sulfeto de hidrogênio pode ocasionar problemas relacionados à corrosão de estruturas metálicas e de concreto, além da geração de mau cheiro. Além disso, o sulfeto de hidrogênio é um composto tóxico, inflamável, incolor, com odor característico de ovo podre. A presença de H<sub>2</sub>S no ar atmosférico pode causar insônia, dor de cabeça, náusea, fotofobia, rinites, queratoconjuntivite, tosse intensa e broncopneumonia (NOYOLA *et al.*, 2006). Além do mais, o H<sub>2</sub>S pode ser letal em concentrações próximas a 1000 ppm, dependendo do tempo de exposição (WEF, 1995).

Neste trabalho, portanto, houve o monitoramento dos sulfetos no meio líquido e gasoso dos reatores UASB, para possibilitar um melhor entendimento da dinâmica de geração e oxidação de sulfetos e possíveis pontos de emissões de odores. Além disso realizou-se testes em escala de bancada para se investigar o papel dos microrganismos presentes na camada de espuma. Além da investigação e teste de possíveis dispositivos dissipadores de sulfetos para posterior coleta e tratamento de gases odorantes.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar os processos de formação, acumulação, oxidação e emissão do sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgoto doméstico.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Monitorar o perfil de concentração de sulfeto e sulfato na fase líquida ao longo da altura de reatores em diferentes condições operacionais, visando o estabelecimento de parâmetros hidráulicos que favoreçam o controle da geração de odor.
- Avaliar o potencial de oxidação biológica de sulfetos por microrganismos presentes na camada de espuma do decantador de reatores UASB tratando esgoto doméstico.
- Determinar as razões de emissão de H<sub>2</sub>S em diferentes pontos do reator e as concentrações típicas de H<sub>2</sub>S no biogás, para diferentes condições operacionais.
- Avaliar a redução da concentração de sulfeto da fase líquida via transferência do mesmo para a fase gasosa por meio de dispositivo de dissipação.

## **3 REVISÃO DA LITERATURA**

### **3.1 Tratamento de esgotos em reatores UASB**

O tratamento de esgotos domésticos é uma necessidade ambiental cada vez mais levantada pela sociedade. Diversas são as tecnologias existentes para alcançar a depuração dessas águas residuárias. No caso particular brasileiro, uma tecnologia que muito se adaptou às condições de clima (tropical), às condições financeiras (limitado volume de investimentos) e mesmo às necessidades ambientais imediatas (premência de remoção da elevada carga orgânica lançado nos corpos d'água), foi a tecnologia anaeróbia, em particular aquela que emprega reatores de manta de lodo ou UASB ("Upflow Anaerobic Sludge Blanket") (SOUZA, 2006).

Nos processos biológicos anaeróbios utilizados para o tratamento de esgotos, ocorrem reações bioquímicas que promovem a conversão da matéria orgânica do esgoto bruto, removendo a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da água residuária em questão, resultando também na formação de subprodutos gasosos como metano ( $\text{CH}_4$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ). O metano produzido, inclusive, constitui combustível e pode ser utilizado como fonte de energia.

Por sua vez, o aporte de compostos de enxofre no afluente, somado às condições de ausência de oxigênio (anaeróbias), concorre para a formação de  $\text{H}_2\text{S}$  (sulfeto de hidrogênio), que é um gás mau cheiroso (odor de ovo podre). Isto traz inconvenientes para a estação de tratamento de esgotos e sua vizinhança devido à promoção da poluição do ar.

### **3.2 Definição e caracterização de odores**

Segundo Hudson *et al.* (2008), odor é uma mistura de muitos compostos orgânicos e alguns compostos inorgânicos, que pode representar uma mistura incontrolada de compostos químicos de diferentes classes e completamente diferentes de suas propriedades físico-químicas. A rigor, todas as unidades que compõem uma estação de tratamento de esgotos podem gerar odor. Evidentemente, as unidades onde ocorrem processos biológicos, principalmente o anaeróbio, são aquelas que apresentam maior potencialidade, porém há muitos casos em que as exalações críticas ocorrem em elevatórias e no tratamento preliminar e primário (CAMPOS *et al.*, 1999), ou no lançamento.

Limites de detecção olfatórias para diferentes compostos variam amplamente devido à natureza química dos compostos e de aspectos subjetivos dependendo da idade, gênero e estado de saúde da pessoa ( STUETZ e FRECHEN, 2001).

Tom hedônico do odor, concentração e intensidade desempenham um importante papel em relação ao grau de incômodo causado por um odor. Embora na teoria todos os parâmetros deveriam ser medidos, na prática isto não é feito frequentemente, por ser inviável medir todos estes parâmetros. De fato a concentração de odor e a intensidade do odor são correlacionadas por leis, como por exemplo, lei de Weber-Techner ou lei de Stevens, isto é aceito, pois um dos dois parâmetros pode ser omitido, fazendo aumentar sua viabilidade, diminuindo custos e não afetando a relevância dos cálculos seriamente (STUETZ e FRECHEN, 2001).

A Tabela 3.1 relata alguns compostos frequentemente associados com emissão de odores, juntamente com seus limites mínimos de sensibilidade.

**Tabela 3.1 – Compostos associados com problema de odores.**

Composto	Limite de sensibilidade ppm
Etanol	0,6
Gás sulfídrico	0,0004
Cloro	0,05
Dióxido de enxofre	0,6
Ácido butírico	0,68
Amônia	1,5
Metil amina	0,04
Trimetil amina	0,00003
Metil mercaptana	0,00007
Mercaptanas	0,000003
Indol	0,00001

Fonte: Mills (1993).

### **3.3 Odor e geração de compostos odorantes**

Humanos (assim como animais) percebem o odor por meio de interações de moléculas, emitidas por materiais odorantes, com células sensoriais localizadas no nariz. A interface entre nossas células sensoriais e moléculas voláteis geram um impulso nervoso para aquela específica interação, que é usada para futura interpretação. A interação nos permite distinguir informações sobre nosso ambiente, isto nos permite detectar e discriminar entre diferentes odores, mas também nos permite indicar a intensidade de um odor que nos pode permitir nos mover de ambientes perigosos ou desprazerosos ou nos mover para ambiente agradáveis (STUETZ e FRECHEN, 2001).

A WEF (1995) salienta que substâncias causadoras de maus odores emitidos em estações de tratamento de esgoto incluem gases orgânicos e inorgânicos. Os gases inorgânicos mais comuns são o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e a amônia ( $NH_3$ ). Já os gases orgânicos incluem as aminas, mercaptanas e outros compostos orgânicos de enxofre.

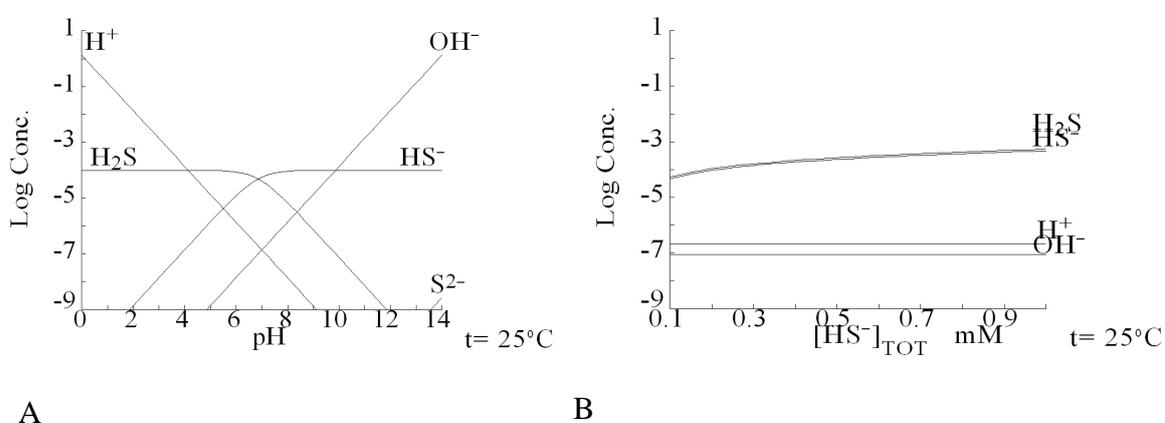
A identificação de compostos causadores de odores e suas concentrações na fase líquida (afluente e efluente) fornecem uma identificação geral da severidade de odores que podem ser esperados (WEF, 1995). O sulfeto de hidrogênio é usualmente o composto odorante dominante associado a odores de esgoto, sendo também considerado um bom composto indicador de odores provenientes de processos secundários de tratamento de esgotos (GOSTELOW *et al.*, 2001). Neste sentido, análises de sulfetos são importantes no monitoramento de estações de tratamento de esgotos. Naturalmente, sendo os sulfatos os principais precursores dos sulfetos, importa também monitorá-los.

Segundo a WEF (1995), a concentração de sulfato em esgotos domésticos pode variar de 30 a 250 mg/L. A relação de formação de sulfeto de hidrogênio a partir de sulfato segue uma proporção estequiométrica de 1:3 em termos de massa, ou seja, um mol de sulfeto ( $S^{-2}$ ) ou 32 gramas é produzido a partir de 1 mol de sulfato ( $SO_4^{-2}$ ) ou 96 gramas. Portanto, em reatores anaeróbios, considerando-se o aporte de sulfato como única fonte de enxofre oxidado, pode-se esperar a formação de 8 a 67 mg/L de sulfeto de hidrogênio se 80% do sulfato fosse convertido a sulfeto de hidrogênio.

O sulfeto produzido em reatores anaeróbios permanece, em sua maior parte, dissolvido no efluente. Parte desse sulfeto é retida junto ao lodo do reator como precipitado, outra parte é

direcionada, na forma de bolhas de gás, para o interior do separador trifásico do reator, vindo a se tornar um dos constituintes do biogás ou pode estar presente no gás liberado pela superfície do compartimento de sedimentação, formando o denominado gás residual.

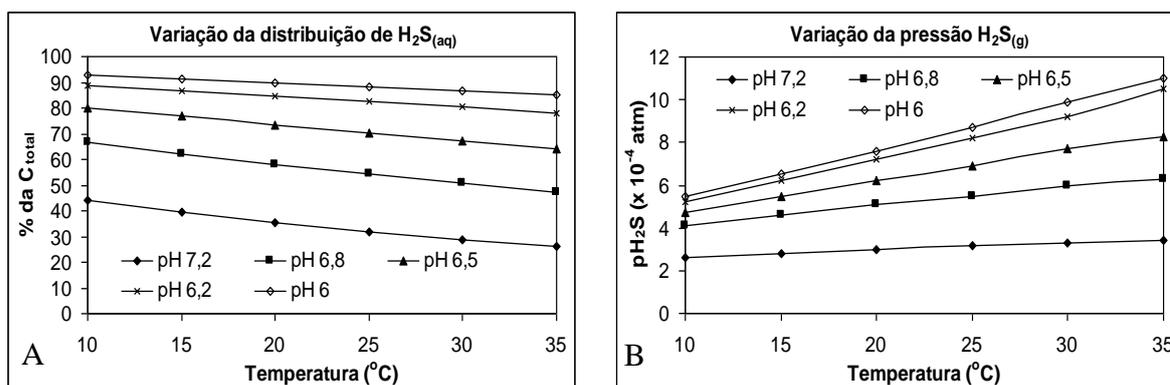
A Figura 3.1 mostra dois diagramas de solubilidade das espécies de sulfeto a 25 °C. A Figura 3.1A mostra a variação da solubilidade das diferentes espécies em função do pH, considerando-se a concentração total de enxofre igual a 0,1 mM (3,2 mg/L) e a força iônica igual a 0,2 M (típica de esgotos sanitários). Na Figura 3.1B a concentração total de sulfeto foi variada de 0,1 mM (3,2 mg/L) a 1 mM (32 mg/L) mantendo-se a força iônica em 0,2 M e o pH em 6,80.



**Figura 3.1:** Diagramas de distribuição das espécies de sulfeto dissolvidos em função do pH (A) e da concentração total de sulfeto (B). Diagramas feitos por meio do software Visual MINTEQ v. 2.31 (KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden).

Observa-se na Figura 3.1A que no pH próximo a 7 a concentração de íon HS<sup>-</sup> se iguala à concentração do sulfeto de hidrogênio dissolvido (H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub>) e que isso é válido para a faixa de concentração de sulfeto total de 3,2 a 32 mg/L (Figura 3.1B). A Figura 3.1A mostra ainda que a quantidade de H<sub>2</sub>S dissolvido é inversamente proporcional ao pH. Para valores de pH menores que 6 mais de 90% do sulfeto estará presente na forma de um gás dissolvido (H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub>), passível de ser transferido para a fase gasosa, ao passo que em valores de pH maiores do que 8 mais de 90% do sulfeto estará presente na forma ionizada (não volátil) de HS<sup>-</sup>.

A Figura 3.2 mostra a distribuição da % de H<sub>2</sub>S na fase dissolvida (Figura 3.2A) e gasosa (Figura 3.2B) em função da temperatura e pH.



**Figura 3.2:** Distribuição do H<sub>2</sub>S na fase líquida e gasosa em função da temperatura e pH. Condições da simulação: C<sub>total</sub> sulfeto = 0,1 mM (3,2 mg/L), força iônica = 0,2 M. Diagramas feito por meio do software Visual MINTEQ v. 2.31 (KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden).

Percebe-se que para um determinado valor de pH, quanto maior a temperatura, menor é a quantidade de H<sub>2</sub>S dissolvido na fase líquida (Figura 3.2A), uma vez que a maior temperatura resulta no maior desprendimento do H<sub>2</sub>S para a fase gasosa (Figura 3.2B).

Com relação à influência do pH na distribuição do sulfeto, percebe-se que quanto menor o pH maior é a % de H<sub>2</sub>S, tanto dissolvido na fase líquida (Figura 3.2A) quanto presente na fase gasosa (Figura 3.2B). A elevação do pH aumenta a dissociação do H<sub>2</sub>S em HS<sup>-</sup>, reduzindo consequentemente a % de H<sub>2</sub>S dissolvida bem como sua pressão parcial na fase gasosa. É importante salientar que a mudança na concentração total de sulfeto afetará apenas o valor da pressão parcial de H<sub>2</sub>S (Figura 3.2B), não afetando a % relativa das espécies H<sub>2</sub>S e HS<sup>-</sup> nem a tendência observada com a variação da temperatura e pH.

Já a Tabela 3.2 mostra valores encontrados para afluente e efluente de reatores UASB tratando esgotos domésticos, em termos de sulfato e sulfeto. Tais valores irão auxiliar na interpretação dos resultados obtidos na pesquisa em questão.

**Tabela 3.2 – Concentrações afluentes e efluentes de sulfato e sulfeto para reatores UASB tratando esgotos domésticos.**

Sulfato (mg/L)		Sulfeto (mg/L)		Referência
afluente	efluente	afluente	efluente	
20-60	1-9	0-2	8-14	Glória <i>et al.</i> (2008)
50-100	4-10	-	20-30	Singh e Viraraghavan (1998)
96	15	-	30	Agrawal <i>et al.</i> (1997)
151	114	1,4	3,4	Cassini <i>et al.</i> (preparação)

OBS: as duas primeiras linhas de valores mostram faixas de variação das concentrações e as duas últimas linhas mostram médias das concentrações

### **3.4 Sulfeto: suas fontes de emissões e impactos negativos**

Muitos autores têm considerado o H<sub>2</sub>S como um dos principais compostos mau odorantes em ETEs, principalmente em estações que tratam esgotos domésticos com a tecnologia anaeróbia (SÁ *et al.*, 2005; LOPES *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2007). Neste sentido, Lupatini *et al.*, (2007) sugerem que o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) pode ser considerado o principal composto responsável pela percepção de odores em estações de tratamento de esgotos, principalmente pelo fato de o sistema olfativo humano ser capaz de detectá-lo em baixas concentrações, cerca de 5 ppb (volume/volume).

Um problema comumente associado com o sulfeto de hidrogênio é o relacionado com a corrosão das estruturas físicas dos reatores anaeróbios. Tanto no separador trifásico como no decantador do reator, a presença de H<sub>2</sub>S pode estimular a formação de ácido sulfúrico e provocar corrosão das superfícies do reator, sendo elas feitas em concreto ou em aço (CHERNICHARO, 2007).

Estas características fazem do H<sub>2</sub>S objeto de vários estudos acadêmicos e motivo de muita preocupação para engenheiros e operadores de estações de tratamento de esgoto.

Segundo Pagliuso *et al.*, (2002), por causa de sua elevada solubilidade em água (3,2 g/L como S<sup>-2</sup> a 25° C, dentro do reator UASB), o H<sub>2</sub>S tende a permanecer na solução junto com o efluente que deixa o reator, se separando em situações de turbulência e de elevação no pH. Percebe-se que a perda do sulfeto de hidrogênio dissolvido no efluente, e daí para a superfície

do próprio reator, é pequena devido à sua elevada solubilidade em meio líquido (PAGLIUSO *et. al.*, 2002). Além disso, como a maioria dos reatores tem a superfície fechada, a possibilidade das emissões serem expressivas é minorada.

Por isso, as maiores emissões devem ser atribuídas aos locais nos quais se promove a agitação do líquido e a exalação desses gases para atmosfera, segundo Campos (1999). Como exemplo têm-se caixas de passagem não tampadas que recebem o efluente de reator UASB, ou tubulações com grandes declividades que lançam o efluente em locais abertos em forma de ressaltos hidráulicos.

Nesse aspecto, Pagliuso *et al.*, (2002) mediram a concentração de H<sub>2</sub>S numa caixa de passagem que recebia o efluente de um reator UASB, sendo que os registros consistentemente se situaram em concentrações elevadíssimas, da ordem de 500 ppm. Em outra medição, Pagliuso *et al.*, (2002) avaliaram a concentração de sulfeto na superfície dos reatores em três locais distintos: i) um com ausência de borbulhamento; ii) outro com moderado borbulhamento e iii) um último com borbulhamento vigoroso. Os resultados de concentração foram, respectivamente, 0, 5 e 20 ppm de H<sub>2</sub>S.

De maneira similar Lupatini *et al.*, (2007) verificaram que, de maneira geral, houve concentrações mais baixas de H<sub>2</sub>S no ar quando o reator operava em regime afogado (evitando a formação de cascadeamento). Os resultados apresentados por Lupatini *et al.*, (2007), para o ambiente atmosférico ao redor da superfície de um reator anaeróbico do tipo UASB, demonstram valores de 8 a 511 ppb. Os autores ressaltam que a concentração de H<sub>2</sub>S se manifestou fortemente relacionada com a turbulência do líquido efluente do reator. Todos esses valores obtidos podem ser considerados perceptíveis pelo sistema olfativo humano.

Entretanto, segundo Hudson *et al.*, (2008) no uso de determinados dispositivos para coleta de uma amostra gasosa, para o estudo do controle de odor, é possível que haja distúrbios da superfície de emissão e, portanto, na verdadeira taxa de emissão. Portanto a escolha do dispositivo mais adequado para diferentes situações deve ser levada em consideração caso a caso.

Como comparação com outras tipologias de ETE, encontrou-se o estudo de Paing *et al.*, (2003), que monitorou a atmosfera ao redor de lagoas anaeróbicas tratando esgotos domésticos. Nesse estudo os valores obtidos variaram de 0,2 a 5 ppm de H<sub>2</sub>S. Portanto, obtiveram-se

valores maiores do que os encontrados nas imediações de reator UASB por Lupatini *et al.*, (2005), mas de ordem até semelhante à encontrada por Pagliuso *et al.*, (2002).

Segundo WEF (1995), altas velocidades do esgoto nas tubulações (maiores que 0,6 m/s) evitam a formação de sulfetos no meio líquido devido ao não acúmulo de sólidos no fundo das tubulações, o que causaria a decomposição destes sólidos e a formação de sulfeto de hidrogênio.

Segundo dados publicados em sua página eletrônica, o Ministério do Trabalho e Emprego brasileiro (MTE), por meio de sua norma regulamentadora número 15 (NR 15), estabelece limites máximos de exposição para agentes químicos. Para o caso do gás sulfeto de hidrogênio, o MTE estabelece o limite de 8 ppm para exposição máxima de trabalhadores cuja carga horária semanal não ultrapasse 48 horas, salientando que o H<sub>2</sub>S possui grau de insalubridade máxima.

A partir dessa norma do MTE e dos valores reportados pela literatura para concentração de H<sub>2</sub>S em ETE, percebe-se que, no ambiente da ETE, a qualidade do ar pode até ultrapassar o valor limite se condições específicas forem possibilitadas, a exemplo de borbulhamentos descontrolados, turbulência excessiva do efluente e se medidas mitigadoras não forem tomadas para o controle do odor.

Já para a fase líquida, a resolução CONAMA 357/05 apresenta padrões para o lançamento de efluentes nos corpos de água, estabelecendo limites para compostos orgânicos e inorgânicos. Esta resolução estabelece para sulfeto de hidrogênio o padrão de 1,0 mg/L S. Para sulfato não existe um padrão de lançamento, somente o padrão limite a ser mantido em cada corpo hídrico de acordo com sua classificação, sendo que nos corpos hídricos de classe 1, 2 e 3 o padrão a ser mantido de sulfato é de 250mg/L. Os limites de lançamento de H<sub>2</sub>S, em termos de sulfetos dissolvidos, para algumas agências de controle ambiental dos EUA ( Estados Unidos da América) situam-se em torno de 0,5 mg/L (WEF, 1995).

### **3.5 Controle de odores em estações de tratamento de esgoto**

Algumas análises sobre o afluente podem auxiliar na previsão e controle do potencial de geração de maus odores, são elas: DBO ou DQO, pH, OD, temperatura e sulfato. Mudanças nestes parâmetros podem afetar a ocorrência de odor em função de proporcionar aumento ou

diminuição na geração de compostos odorantes e sua conseqüente maior ou menor transferência para a fase gasosa. Neste sentido, segundo a WEF (1995), tem-se que:

- DBO ou DQO: um aumento expressivo da DBO ou DQO ocasiona a diminuição do potencial redox, devido ao maior consumo de oxigênio, o que aumenta a taxa de produção de compostos reduzidos causadores de odor.
- pH: muitos dos compostos odorantes são ácidos fracos ou bases. A mudança de pH irá afetar o potencial de liberação destes compostos para a atmosfera. Ácidos fracos, como o H<sub>2</sub>S, são mais facilmente liberados em baixo pH. Já em condições de alto pH, os constituintes básicos dissolvidos, tais como amônia e aminas, têm chances de serem liberados.
- OD: altas concentrações de OD ocasionam a manutenção de potencial redox elevado, diminuindo a taxa de produção de compostos reduzidos causadores de odor.
- Temperatura: a temperatura influencia no controle das taxas de reações biológicas. Um aumento de 10°C na temperatura ocasiona o aumento de duas vezes na taxa de atividade biológica. Porém a diminuição de 10°C ocasiona o abaixamento pela metade desta mesma taxa de atividade biológica. Além disso, a solubilidade de gases diminui com o aumento da temperatura.

A liberação dos compostos odorantes para a atmosfera, a partir de um líquido, depende basicamente de cinco fatores: da concentração deste composto no líquido; da área superficial do líquido exposta à atmosfera; do grau de turbulência do fluxo líquido; do pH e da temperatura (SILVA *et al.*, 2007).

A WEF (1995) afirma ainda que a emissão de sulfetos e de outros gases mau odorantes a partir da superfície de reatores depende da taxa de geração de sulfeto, da turbulência e das taxas de ventilação dessa superfície.

A partir dessas duas referências acima citadas, percebe-se que os compostos mau odorantes serão emitidos a depender da sua maior ou menor produção, seja nas tubulações que transportam o esgoto até a ETE, seja no reator anaeróbico que irá remover a grande parcela da carga orgânica afluyente. Além disso, fatores químicos (pH), mas, sobretudo fatores físicos

determinarão o grau de transferência desses gases para uma fase gasosa confinada e naturalmente daí para a atmosfera.

Portanto, o controle de odor gerado em ETE tratando esgotos domésticos pode ser realizado de três formas, com foco no composto odorífero sulfeto de hidrogênio, enumeradas da seguinte forma:

1 – inibir a geração do sulfeto de hidrogênio pelos microrganismos formadores (ZHANG *et al.*, 2007; LOPES *et al.*, 2005);

Nos processos que inibem a formação de sulfetos, duas formas de atuação são possíveis. A primeira é por meio da elevação do potencial redox, seja por aeração ou por adição de nitrato. A segunda forma é através da inibição da atividade das bactérias formadoras de sulfeto por meio da adição de compostos que sejam tóxicos ao metabolismo delas (ZHANG *et al.*, 2007). Como tais microrganismos tem taxa de crescimento maiores que as metanogênicas, é possível que tal estratégia afete também a geração de metano, ou seja, não é recomendável.

2 – diminuir a concentração dos sulfetos que se formaram, seja por via química ou bioquímica (ZHANG *et al.*, 2007; LOPES *et al.*, 2005);

Quanto ao controle de emissões de gases odorantes por processos que reduzem as concentrações de sulfetos já formados, pode ser aplicada a via química ou bioquímica.

A remoção química de sulfetos é normalmente feita através da precipitação por adição de sais de metais ou adição de oxidantes químicos (peróxido de hidrogênio, cloro). Por exemplo, na presença de metais bivalentes como ferro, cobre, zinco e manganês, o sulfeto dissolvido em parte se precipita, formando sulfetos metálicos, promovendo a diminuição da concentração de sulfeto de hidrogênio no meio líquido, o qual poderia ser emitido para a atmosfera (ZHANG *et al.*, 2007).

A oxidação biológica ou bioquímica do sulfeto contido na massa líquida pode ser efetuada no próprio reator ou em unidades separadas. Na presença de nitrato, em baixas concentrações, bactérias oxidadoras de sulfeto irão utilizá-lo como aceptor de elétrons. Já na presença de concentrações traço de oxigênio, bactérias como a *Beggiatoa* poderão oxidar o sulfeto de

hidrogênio a enxofre elementar, acumulando-o em suas células, e posteriormente oxidar o enxofre acumulado a sulfato (ZHANG *et al.*, 2007).

3 – remover, por processos físicos, o sulfeto de hidrogênio do meio líquido, visando o tratamento do efluente gasoso gerado, o qual conterà esse composto (CAMPOS, 1999);

Em se considerando que a maior parcela do sulfeto de hidrogênio produzido estará dissolvida no efluente que deixa o reator, uma dada agitação desse líquido em seu encaminhamento pode promover a exalação (“stripping”) para atmosfera. Isso pode ser minimizado evitando-se as quedas do esgoto em que ocorre grande turbulência. Caso não seja possível evitar tais turbulências, recomenda-se cobrir totalmente esses locais (CAMPOS, 1999).

Idealmente, deveria ser utilizado uma unidade ou processo para “stripping” controlado e captura do H<sub>2</sub>S para posterior tratamento, de modo a prevenir o gradual e descontrolado “stripping” dentro da tubulação, na unidade aeróbia posterior ou mesmo fora da estação, no corpo hídrico que recebe o efluente. Esta consideração foi confirmada no estudo de Pagliuso *et al.*, (2002), no qual foi testado um processo de tratamento do gás residual gerado numa estação de grande porte.

Neste mesmo estudo, quando o gás residual foi tomado da tubulação efluente (caixa de passagem) e não da superfície do reator, a concentração de H<sub>2</sub>S medida na entrada da unidade aeróbia de pós-tratamento, no ponto mais longe da saída do reator, caiu de 50 para 5 ppm e o odor virtualmente desapareceu na ETE. Com isso, fica claro que a queda de 500 ppm, na caixa de passagem perto do reator, para 50 ppm, no fim da tubulação efluente, significa que a emissão de H<sub>2</sub>S para o ar ambiente foi ocorrendo ao longo das aberturas da tubulação. No entanto, a grande parcela da queda de 500 para 5 ppm ocorreu devido à exaustão da caixa de passagem próxima ao reator, em substituição à exaustão da superfície tampada do reator.

Neste sentido, Lupatini *et al.*, (2007) salientam que se pode verificar que a concentração amostrada em seu estudo e calculada para o ar, em ppb, está diretamente relacionada à concentração de sulfetos dissolvidos presente no esgoto. Entretanto, o fato da concentração de sulfetos no meio líquido ser baixa não necessariamente implica em baixas concentrações no ar, uma vez que a existência de perturbações no meio líquido, como turbulências e agitações mais bruscas podem levar ao desprendimento de H<sub>2</sub>S. Isso denota a importância de se prever

algum dispositivo que possibilite a exaustão e tratamento do H<sub>2</sub>S para se mitigar o impacto da geração de odor.

Dentre as tecnologias de tratamento de odor, a biofiltração apresenta-se como uma opção simples e barata. Nela o gás poluído é purificado por meio de sua passagem por um meio poroso biologicamente ativo, oferecendo uma série de vantagens para tratar gases poluídos com baixas concentrações de compostos químicos (CAMPOS, 1999; SILVA *et al.*, 2007). O custo benefício das diversas tecnologias para o tratamento do gás residual sugere que biofiltros sejam a opção mais atrativa para países em desenvolvimento no controle de odor (CHERNICHARO e STUETZ, 2008).

No entanto, segundo Frechen (2001), apud Lupatini *et al.*, (2007), uma estação de tratamento de esgoto sempre emitirá algum odor, e sempre haverá o que o mesmo define como incômodo insubstancial. Por exemplo, um número de reclamações mínimas, por mais avançado que o tratamento seja. Há que se definir, no entanto, limites que respeitem padrões de impacto máximo ou de incômodo mínimo à comunidade.

### **3.6 Sulfetos, sulfatos e suas características**

É sabido que bactérias redutoras de sulfato (BRS) estabelecem uma competição por substrato com as arqueas metanogênicas (AM). Segundo Yamaguchi *et al.*, (1999), em um reator UASB com concentração de sulfato no afluente da ordem de 1000 mg/L, promoveu-se exclusão ecológica das AM em detrimento das BRS. Por outro lado, o sulfeto de hidrogênio produzido, em baixas concentrações, serve de fonte de enxofre para as AM, para a síntese de proteínas (CHERNICHARO, 2007). Entretanto, dados obtidos por Jens *et al.* (1995) demonstraram que houve inibição da conversão de ácido acético a metano pela presença de sulfeto de hidrogênio. Ou seja, uma substância passa de substrato estimulante para substrato inibidor em variações de concentrações não muito elevadas. Isto mostra que a linha de equilíbrio ecológico em um reator anaeróbio entre seus diversos grupos microbianos envolvidos é bastante tênue (CHERNICHARO, 2007).

Outro problema comumente associado com a geração de sulfeto de hidrogênio é o relacionado com a corrosão das estruturas físicas dos reatores anaeróbios. Este composto gerado é um gás com características ácidas. Na medida em que é formado no reator UASB, parte do H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub> é incorporado ao biogás, sendo conduzido ao interior do separador trifásico. Uma outra parte,

solúvel, entra no compartimento de sedimentação, vindo a ser perdida no efluente. Eventualmente, uma parcela é liberada para a atmosfera gasosa do decantador do reator (“headspace”), para formar, juntamente com a parcela de sulfeto de hidrogênio despreendida nas zonas de turbulência ou queda do efluente líquido do reator, o denominado gás residual. Tanto no separador trifásico, como no “headspace” do reator, a presença de H<sub>2</sub>S pode estimular a formação de ácido sulfúrico e provocar corrosão das superfícies do reator, sendo elas feitas em concreto ou em aço (CHERNICHARO, 2007).

Por outro lado a queima de H<sub>2</sub>S gera óxidos de enxofre (SO<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>). Estes gases podem ser extremamente perigosos para a atmosfera e esta é a razão pela qual o biogás deve ser tratado, dando especial atenção ao H<sub>2</sub>S (Environmental Agency, 2002 apud Redondo *et al.*, 2007). Neste sentido, Little *et al.* (2000) ressaltam que produtos metabólicos resultantes das reações de oxidação e redução do ciclo biológico do enxofre podem ser extremamente corrosivos. Em macro e micro-ambientes onde o ciclo de enxofre vem sendo documentado, há uma associação entre microrganismos aeróbios e anaeróbios e mutualismo ou sucessão de heterótrofos para autótrofos.

Little *et al.* (2000) ainda salientam que embora os caminhos pelos quais microrganismos mediam o ciclo do enxofre sejam bem definidos, a determinação de mecanismos específicos para corrosão é complicado pela complexidade das reações de competições e versatilidade da microflora constituinte.

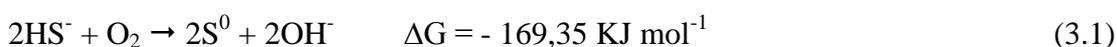
### **3.7 Oxidação biológica de sulfetos pela camada de espuma**

A espuma formada em reatores UASB constitui-se de um material contendo altas concentrações de matéria orgânica e inorgânica (SOUZA *et al.*, 2006). Se por um lado a espuma é considerada um subproduto sólido de reatores UASB podendo, eventualmente, contribuir para o aumento dos sólidos suspensos no efluente, por outro a espuma pode exercer um importante papel no controle de gases odorantes (SOUZA *et al.*, 2006). Este controle de gases odorantes advém da oxidação do sulfeto de hidrogênio, por meio de microrganismos como bactérias e cianobactérias.

O oxigênio é fornecido, na espuma, pela atividade fotossintética das algas presentes neste ambiente e ainda pela aeração atmosférica. De acordo com USEPA (1991) apud Zhang *et al.*, (2007), níveis de oxigênio acima de 0,5 mg/L são geralmente suficientes para prevenir a

ocorrência de sulfetos. Porém, segundo Hulshoff Pol *et al.*, (1998), a oxidação parcial de sulfeto para enxofre elementar requer concentrações de oxigênio dissolvido menores que 0,1 mg/L. Baixas concentrações de oxigênio dissolvido podem ser encontradas em efluentes de reatores anaeróbios, assim, a oxidação de sulfetos é passível de ocorrer. Desta maneira a espuma tende a não ser mais vista apenas como resíduo, mas sim cumprindo uma função no sistema de tratamento. Por isso, a espuma deve ser alvo de mais pesquisas para que sejam elucidadas as possíveis funções que ela exerce nos sistemas de tratamento.

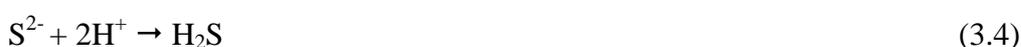
O ciclo bioquímico do enxofre (Figura 3.3) é bastante complexo e dependente de uma ampla gama de organismos, que podem realizar uma ou mais rotas metabólicas. As condições características do ambiente, tais como concentração do substrato, presença ou ausência de determinado aceptor de elétrons, pH e temperatura, influenciam o metabolismo das comunidades microbianas. Ou seja, em condições distintas, diferentes produtos metabólicos podem ser gerados e diferentes substratos podem ser consumidos. Segundo Lloyd (2006), concentrações dos gases O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S determinam a atividade e o modelo de comportamento microbiano. Neste sentido Kuenen *et al.* (1975) *apud* Janssen *et al.* (1999) apresentam as seguintes equações para a oxidação de sulfeto:



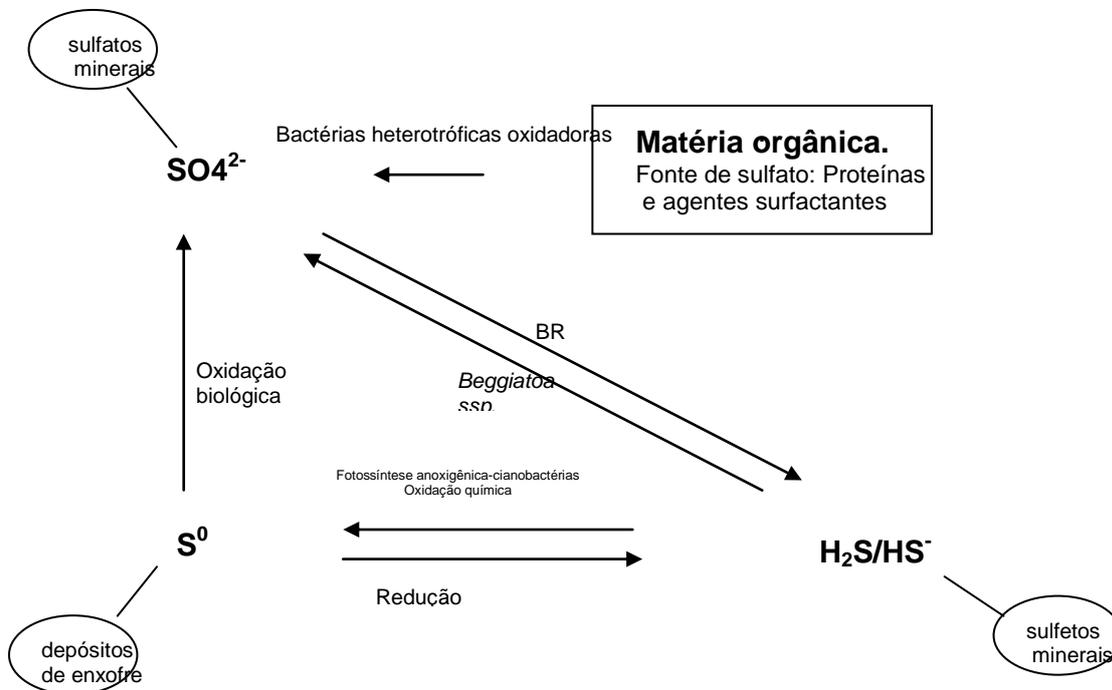
Das reações 3.1 e 3.2 depreende-se que, quanto maior a disponibilidade de oxigênio, maior é o grau de oxidação do enxofre e mais favorável é, termodinamicamente, a ocorrência da reação geradora de sulfato.

Já a formação de H<sub>2</sub>S ocorre sob duas formas: a redução de sulfato e a desulfurização de compostos orgânicos contendo enxofre em um estado reduzido (Harkness, 1980) *apud* Stuetz, (2001). A formação de H<sub>2</sub>S a partir do sulfato é apresentado nas seguintes equações: (Cheremisinoff, 1988) *apud* Stuetz, (2001).

#### Bactéria anaeróbia



Uma representação simplificada para a hidrólise da cisteína é mostrada em seqüência (Harkness, 1980) apud Stuetz, (2001).



**Figura 3.3:** Ciclo do enxofre.

Fonte: Adaptado de Kuenen *et al.*, (1992).

O H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub> é altamente solúvel no líquido no interior do reator anaeróbio, quando comparado ao metano. A partir da Lei de Henry (lei de solubilidade de gases), para a temperatura de 25°C e para uma atmosfera gasosa no interior do reator constituída de 70 % de metano e 0,01 % de sulfeto de hidrogênio, a concentração de saturação de CH<sub>4</sub> no efluente do reator seria de cerca de 15 mg/L, ao passo que para H<sub>2</sub>S a concentração de saturação seria de 33 mg/l.

Segundo Stal (1995), cianobactérias também estão envolvidas na oxidação biológica de sulfetos, por meio da realização da fotossíntese anoxigênica, utilizando sulfetos como doador de elétrons. Este mesmo autor salienta que em ambiente com baixo potencial redox o organismo *Oscillatoria* sp. é estimulado a utilizar sulfeto de hidrogênio como doador de elétrons para a fotossíntese anoxigênica. Ainda de acordo com Stal (1995), pode ser

representada pela equação 3.3 a fotossíntese anoxigênica, afirmando que, além do enxofre elementar, o tiosulfato e sulfato também podem ser produtos da fotossíntese anoxigênica .



A literatura documenta ainda que há exemplos de usos de microrganismos fototróficos (Cork *et al.*, 1983) apud Burgess, (2001), heterotrófico (Cho *et al.*, 1992) apud Burgess, (2001), e autotróficos (Jensen and Webb, 1995; Sublette and Sylvester, 1987 a,b; Kanagawa and Mikami, 1989) apud Burgess, (2001) para a desulfurização de gás.

### **3.8 Emissões de H<sub>2</sub>S**

Técnicas de medições de odores encaixam-se em duas classes: medições analíticas que caracterizam o odor em termos de sua composição química e a tentativa de quantificar os odorantes presentes; medições sensoriais que empregam o nariz humano e medem os efeitos do odor como é percebido por um observador. Os dois métodos não são ideais. Medições sensoriais podem ter alta subjetividade e a interpretação dos resultados requer cuidados. Medições analíticas são complicadas pelo amplo número de odorantes presente, freqüentemente próximos aos limites de detecção (GOSTELOW, 2001).

A concepção adequada de cada componente de uma ETE, desde a elevatória de esgotos brutos até o lançamento no corpo receptor, pode mitigar de forma considerável os problemas associados a emissões gasosas (CAMPOS *et al.*, 1999). Neste sentido, os estudos das taxas de emissão de compostos odorantes se tornam relevantes em unidades onde é notório o histórico de problemas associados à exalação de maus odores, tais como em unidades anaeróbias como reatores UASB.

Basicamente, há dois tipos de dispositivos para se estimar a concentração de compostos odorantes a partir de áreas superficiais de contato líquido-atmosfera (HUDSON, 2008):

- 1- Equipamento independente com técnicas micrometeorológicas, onde a taxa de emissão é calculada a partir de concentrações médias ao longo de uma pluma de material emitido e dados meteorológicos locais, especificamente velocidade do vento.

2- Um dispositivo amostrador, onde uma câmara, tampa ou túnel de vento é disposto em uma fonte emissora. O equipamento pode ser estático ou dinâmico. No caso dos amostradores dinâmicos a taxa de emissão é calculada como o produto da concentração e do fluxo de ar através do dispositivo.

Entretanto, o alto custo dos equipamentos para medições de odor limita o número de amostras que podem ser realmente analisadas (HUDSON, 2008).

Hudson (2008) salienta, ainda, que é recomendada a utilização de equipamentos que realizam medição de forma dinâmica, pois, produzem um corredor de vento horizontal mais uniforme que é mais fácil de modelar matematicamente.

Segundo Paing *et al.*, (2003), por meio de uma modelagem matemática, a título de comparação de uma tecnologia também anaeróbia, a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S em lagoas anaeróbias variou entre 20 e 576 mgS/m<sup>2</sup> resultando em uma concentração próximo à atmosfera ao redor das lagoas em torno de 0,2 e 5,2 ppm.

A relação entre taxa de emissão de odor e velocidade do vento é importante no contexto do cálculo do impacto ambiental negativo causado pelo odor, enquanto transferência de massa e dispersão influenciam fortemente a probabilidade da severidade do impacto negativo (HUDSON, 2008).

Hudson (2008) ainda salienta que um limitado número de estudos comparativos demonstraram que taxas de emissões de odor variaram apreciavelmente entre dispositivos relativamente turbulentos, tais como túnel de vento, e equipamentos pouco turbulentos, tais como câmaras de fluxo estáticas ou dinâmicas.

O H<sub>2</sub>S também foi medido logo após a saída de efluente de um reator UASB quando de uma queda de 6m de altura, segundo estudo de Pagliuso et al., 2002. Este ponto foi escolhido devido a uma forte evidência que odores não vêm da superfície do reator, mas da agitação promovida pela queda do efluente. De fato, devido à sua alta solubilidade em água (3,2 g/L como S<sup>2-</sup> a 25° C), o H<sub>2</sub>S tende a permanecer na solução quando o afluente sai do reator, sendo separado somente quando há o aumento da turbulência ou abaixamento do pH. Dentro da caixa de passagem, onde o efluente era lançado, os valores obtidos foram todos maiores que 500 ppm, devido à agitação promovida pelo processo de encachoeiramento. Por outro

lado o metano, a fonte de energia no biogás, tem um comportamento diferente. Com solubilidade 90 vezes menor que a do H<sub>2</sub>S ele é facilmente separado do líquido e é preferencialmente lançado através da superfície do reator (PAGLIUSO *et al.*, 2002).

### **3.9 Tratamento de biogás**

O tratamento do biogás, principalmente visando à eliminação do odor e redução de compostos poluentes, pode ser efetuado de acordo com as seguintes alternativas: prevenção; biofiltração; adsorção em carvão ativado; absorção química (“scruber”) e oxidação térmica (CAMPOS *et al.*, 1999).

Embora o H<sub>2</sub>S seja o principal agente causador de odor, mercaptanas também podem estar presentes nos gases odorantes como o biogás. Neste caso dois ou mais tratamentos químicos (processos) podem ser requeridos se esta técnica for escolhida. Entretanto (WEF, 1995) o tratamento químico é usualmente caro e possui uma eficiência variando entre 60 e 90%. Já a oxidação térmica é considerada uma das mais efetivas técnicas para o controle de odor devido a não somente à remoção de H<sub>2</sub>S, mas também metil mercaptanas e praticamente qualquer outro constituinte causador de odor presente no biogás (PAGLIUSO *et al.*, 2002). Entretanto técnicas de remoção de H<sub>2</sub>S biológicas podem atender à remoção de compostos odorantes, e aliado ao fato de ser uma alternativa mais barata.

Já do ponto de vista energético, a queima de metano produz dois mols de H<sub>2</sub>O para cada mol de CO<sub>2</sub>. E esta é a melhor relação entre os combustíveis industriais. Este cenário é bem melhor do que lançar metano diretamente na atmosfera. A utilização desta energia recuperada no processo é o fato de que o equivalente de energia fóssil não será utilizada e os gases promotores do efeito estufa serão novamente prevenidos (PAGLIUSO *et al.*, 2002). Entretanto a queima do H<sub>2</sub>S gera um outro gás, o SO<sub>2</sub> que pode vir a provocar, devido a reações com a água e outros gases da atmosfera, a chuva ácida.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Determinação dos perfis de sulfeto e sulfato e das razões de emissão de $H_2S$

#### 4.1.1 Aparato experimental

O monitoramento dos parâmetros de interesse visando o atendimento dos dois primeiros objetivos da pesquisa foi realizado em dois reatores UASB, um em escala de demonstração e outro em escala piloto (Figuras 4.1 e 4.2), ambos tratando esgoto doméstico. O reator em escala de demonstração foi denominado na presente pesquisa como R1, enquanto o reator em escala piloto foi denominado de R2. Os reatores encontram-se instalados no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) UFMG/COPASA, situado na ETE Arrudas, em Belo Horizonte. As principais características dos reatores utilizados na pesquisa são apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2.



**Figura 4.1:** Reator UASB escala demonstração.

**Tabela 4.1** – Características principais do reator UASB escala de demonstração.

Características	Valor
Diâmetro (m)	2,00
Altura útil (m)	4,50
Volume (m <sup>3</sup> )	14,0

Material de construção: ferrocimento



**Figura 4.2:** Reator UASB escala piloto.

**Tabela 4.2 –** Características principais do reator UASB escala piloto.

Características	Valor
Diâmetro (m)	0,30
Altura útil (m)	4,00
Volume (m <sup>3</sup> )	0,343

Material de fabricação: corpo em polipropileno, separador trifásico em fibra de vidro

#### 4.1.2 Características operacionais dos reatores UASB

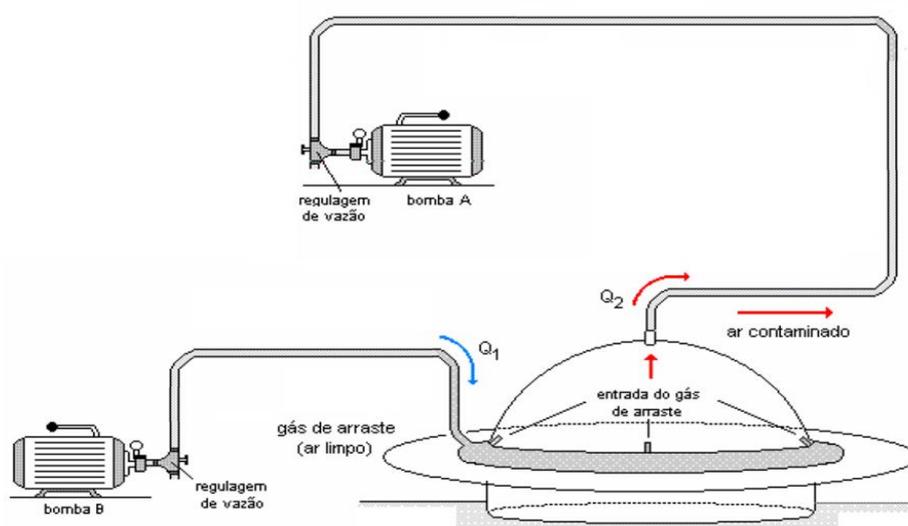
Para fins comparativos, o monitoramento do perfil de sulfato e sulfetos dissolvidos foi realizado para diferentes condições operacionais dos reatores UASB, conforme mostrado na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 –** Características operacionais dos reatores UASB usados na pesquisa.

Condição operacional	Duração (d)	TDH (h)	Velocidade ascensional (m/h)	Reator utilizado
1	280	11	0,36	Escala demonstração (R1)
2	66	7	0,69	Escala piloto (R2)
3	180	5	0,95	Escala piloto (R2)

### 4.1.3 Monitoramento dos reatores UASB

Diferentes estratégias foram utilizadas para o monitoramento do  $H_2S$  que escapa dos decantadores dos reatores UASB. Para o reator em escala de demonstração foi confeccionada uma câmara de fluxo (Figura 4.3), que era posicionada sobre a lâmina líquida do compartimento de decantação durante as campanhas de amostragem da fase gasosa. Já para o reator em escala piloto, foi instalada uma tampa transparente, que além de permitir a quantificação de  $H_2S$  desprendida do sistema, possibilitava a passagem de luz e o potencial desenvolvimento de organismos fotossintéticos na camada de espuma que se acumula na superfície do decantador.



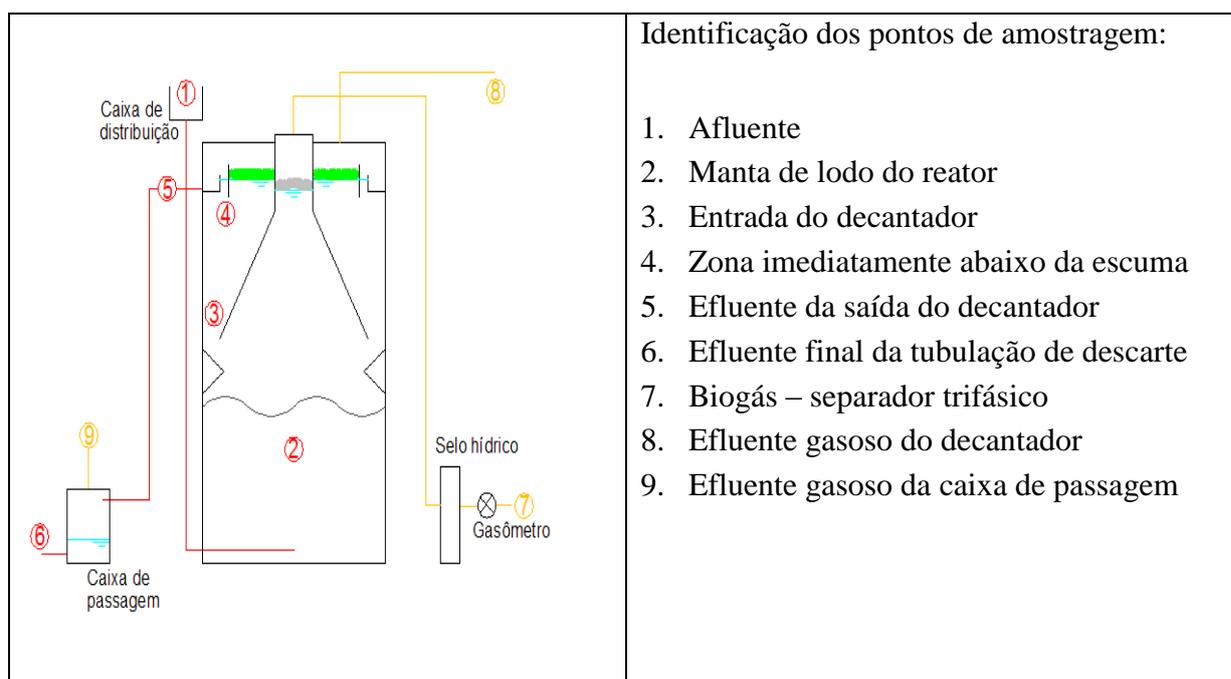
**Figura 4.3:** Ilustração esquemática da câmara de fluxo utilizada para amostragem da fase gasosa do decantador de reator UASB em escala de demonstração.

O monitoramento do reator UASB piloto compreendeu em sua totalidade, 9 pontos de amostragem, sendo 6 para a fase líquida e 3 para a fase gasosa, conforme identificado na Tabela 4.4 e mostrado na Figura 4.4.

**Tabela 4.4** – Identificação dos pontos de amostragem da fase líquida e da fase gasosa nos reatores UASB usados na pesquisa.

Fase líquida		Fase Gasosa	
Ponto de amostragem	Identificação do local de tomada da amostra	Ponto de amostragem	Identificação do local de tomada da amostra
1	Afluente (caixa de alimentação do reator)	7	Biogás (saída do separador trifásico)
2	1,50 m (manta de lodo)	8	Gás residual (liberado na superfície do decantador)
3	2,50 m (entrada do decantador)	9	Gás residual (liberado na caixa de dissipação localizada na base do reator)
4	Decantador (abaixo da camada de espuma)		
5	Efluente (saída do decantador)		
6	Efluente (final da tubulação de descarte)		

Nota: para o reator demonstração foram monitorados os mesmos pontos, excluindo-se o 9 (caixa dissipadora)



**Figura 4.4:** Pontos de amostragem nos reatores UASB, caixa de passagem e biogás.

#### 4.1.4 Metodologia para análise do íon sulfato

As coletas de amostras para determinação de sulfato foram feitas pontualmente. Efetivou-se a determinação de sulfato seguindo-se o método turbidimétrico preconizado no *Standard Methods* (APHA, 2005), que possibilita a determinação da concentração mínima de 1mg/L. O íon sulfato é precipitado por meio da ação do ácido acético com cloreto de bário. A solução é misturada utilizando-se agitador magnético durante 1 minuto. A absorvância é obtida pela leitura em espectrofotômetro com comprimento de onda de 420 nm. A interpolação da absorvância obtida é efetuada utilizando-se uma curva de calibração padrão previamente feita utilizando-se o reagente sulfato de sódio como fonte de sulfato. O procedimento analítico é descrito a seguir:

- Mede-se 100 mL de amostra e transfere-se este volume para um erlenmeyer;
- Acrescenta-se 20 mL da solução tampão A (Tabela 4.1) promovendo agitação;
- Adiciona-se 0,26 g de cloreto de bário e mistura-se em agitador magnético por 1 minuto;
- O branco foi feito utilizando-se água deionizada acrescida da solução tampão A, sem a adição do cloreto de bário;
- Mede-se a turbidez a 420 nm em um espectrofotômetro.

**Tabela 4.4 - Solução tampão A para análise de sulfato.**

**Solução tampão A**

30 g de Cloreto de magnésio ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )

5 g Acetato de sódio ( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ )

1 g Nitrato de potássio ( $KNO_3$ )

20 mL de Ácido acético ( $CH_3COOH$  99%)

Fonte: APHA (2005)

#### 4.1.5 Metodologia para análise de sulfetos dissolvidos

A determinação dos sulfetos dissolvidos foi feita pelo método adaptado por Plas *et al.* (1992). A concentração detectável por este método abrange 0,1 a 51 mg/L. A concentração obtida por este método é feita pelo método colorimétrico. Neste método há leitura das absorvâncias relativas em um espectrofotômetro. Logo após se realiza uma interpolação gráfica dos valores de concentração por meio de uma curva de calibração previamente confeccionada com o reagente orgânico tioacetamida. Após ferver o referido reagente em solução de acetato de

zinco 0,01 M, por 30 minutos, as amostras padrão foram feitas da mesma forma como as demais amostras e o método é descrito a seguir.

Primeiramente coagula-se as amostras para se remover os sólidos, utilizando 200 µL de solução de hidróxido de sódio 6N, e 200 µL solução de cloreto de alumínio. Devido a sua tendência higroscópica deste composto químico, acrescentou-se 100 g de cloreto de alumínio hexa hidratado em um frasco devidamente vedado. Acrescentou-se em seqüência 144 mL de água destilada (APHA, 1992).

Em seqüência acrescenta-se um volume de 200 µL de amostra em tubos do tipo Falcon; água Milli-Q desoxigenada substituiu a amostra para o branco. Em seguida adiciona-se um volume de 10 mL da solução de acetato de zinco a 0,01M, 1 mL da solução dimetil-p-fenilenodiamina (DMPD) e 70 µL da solução de sulfato férrico amoniacal (soluções descritas na Tabela 4.5). Após 20 minutos de reação, mede-se a absorvância em espectrofotômetro com comprimento de onda de 663 nm.

**Tabela 4.5 – Soluções para dosagem e armazenamento de sulfetos dissolvidos.**

---

Solução de acetato de zinco 0,01 M
20 g de acetato de zinco dihidratada
0,2 mL de ácido acético P.A.
1000 mL de água Milli-Q desoxigenada
Obs: armazenar sob refrigeração
Solução de sulfato férrico amoniacal
2 mL de ácido sulfúrico P.A. (gota a gota) em 50 mL de água Mili-Q desoxigenada
10 g de sulfato férrico amoniacal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Completar o volume para 100 ml com água Mili-Q desoxigenada
Obs: armazenar no escuro sob refrigeração
Solução de dimetil-p-fenilenodiamina (DMPD)
0,5 g de DMPD em 50 mL de água desoxigenada sob banho de gelo
50 mL de ácido sulfúrico (96%) gota a gota
Completar o volume para 250 ml com água Mili-Q desoxigenada
Obs: armazenar no escuro sob refrigeração por 30 dias

---

Os resultados de sulfetos para a diferença entre espuma e efluente foram trabalhados estatisticamente. Foi utilizado o teste de Wilcoxon, disponibilizado pelo “software” Statistica 6.1 (StatSoft, Inc., 2003), que é alternativa não paramétrica para o teste T, para avaliar

diferenças nas médias observadas entre dois grupos de amostras independentes. Foi considerado o nível de significância de 5%.

#### 4.1.6 Metodologia para análise de sulfetos na fase gasosa

O biogás produzido pelo reator UASB piloto, e canalizado pelo separador trifásico, era medido utilizando-se um gasômetro da marca Hitter. O fluxo de gás gerado era encaminhado para uma solução alcalina com pH aproximadamente 14 (80g/L de NaOH), contida em um lavador de gás de 0,5 L. O biogás produzido em um período de 10 minutos pelo reator UASB era lavado por meio da solução alcalina. Fixação do sulfeto de hidrogênio por meio da solução de acetato de zinco que precipita os sulfetos presentes, em campo, e encaminhamento para laboratório para análise de H<sub>2</sub>S na fase líquida de acordo com Plas *et al.*, (1992). Os dados obtidos pela lavagem de gás na fase líquida eram tratados em uma planilha de Excel e convertidos em ppm. Os pontos de amostragem estão destacados na figura 4.4.

Metodologia semelhante para medir sulfetos em ambiente atmosférico junto à superfície de reator UASB foi apresentada em Lupatini *et al.* (2007).

Além do biogás canalizado pelas estruturas do separador trifásico do reator, outros dois pontos passíveis de emissão de gases que promovam maus odores foram monitorados. O primeiro, ponto 8, refere-se aos gases que escapam para o decantador do UASB e são emitidos através de toda a área superficial de contato da interface ar/água, sendo denominado de gás residual do decantador. Cobriu-se o reator UASB por meio de uma campânula transparente para permitir a quantificação dos gases emitidos, notadamente o CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S. Promoveu-se a passagem de ar, com fluxo de 3,2 L min<sup>-1</sup> durante 50 minutos. Baseado na metodologia apresentada por Schirmer (2004) apud Kinbush (1986) a fórmula para o cálculo do tempo necessário à passagem de ar pela câmara de fluxo (Método OM-8) de forma a se atingir o estado estacionário, é dada por  $t = 4 \ln(V_{in}/Q)$ . Sendo t o tempo de residência dado por:  $t = V_{in}/Q$ . Onde: V<sub>in</sub> = volume interno (40 litros); e Q = vazão de arraste de ar (1,6 L.min<sup>-1</sup>). Após se atingir o estado estacionário era feita a lavagem do gás residual para quantificação de H<sub>2</sub>S. O tempo de lavagem foi padronizado em 10 minutos para todos os pontos da fase gasosa.

O segundo, ponto 9, compreende os gases remanescentes e dissolvidos no meio líquido que escapavam juntamente com o efluente, sendo denominado gás residual da caixa de passagem do reator. Promovendo-se uma turbulência no meio líquido, por meio de um dispositivo de

dissipação (Figuras 4.5 e 4.6) ocorria o desprendimento do CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S residual. Aplicou-se um fluxo de 1,6 L min<sup>-1</sup> na caixa de passagem durante 50 minutos. Da mesma forma encaminhava-se o fluxo de gases gerados dos pontos 8 e 9, separadamente, para os lavadores de gases contendo solução alcalina, de pH aproximadamente 14, contida em um lavador de gás de 0,5 L. O biogás produzido em 10 minutos era lavado, para permitir a solubilização do sulfeto de hidrogênio.

Primeiramente promovia-se a fixação da solução gerada, em campo, com solução de acetato de zinco 0,01M e encaminhamento para laboratório para análise de H<sub>2</sub>S na fase líquida de acordo com Plas *et al.*, (1992).

De posse dos seguintes dados obtidos: concentração de sulfetos na fase líquida após lavagem do biogás (mg/L); volume de solução utilizada para lavagem do gás (L); densidade do sulfeto à 25°C; volume de gás produzido pelo reator durante período de lavagem, no caso do biogás; e volume de ar injetado no “headspace” baseado na metodologia de câmara de fluxo (Q bomba = 1,6 L/min ), possibilitou-se o tratamento e conversão de sulfetos da fase líquida para a fase gasosa obtidos em ppm.

#### **4.1.7 Monitoramentos complementares**

Para a presente pesquisa também optou-se por conhecer melhor as eficiências médias em termos de remoção de matéria orgânica dos reatores em estudo. Para isso houve o monitoramento complementar dos seguintes parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), pH e temperatura, com frequência amostral de duas vezes na semana. Para as medições de pH e temperatura do esgoto foi utilizado o equipamento WTW – multi 350i. As análises de DQO foram realizadas de acordo com os procedimentos estabelecidos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005).

### **4.2 Oxidação biológica de sulfetos por microrganismos presentes na espuma**

#### **4.2.1 Preliminares**

Para se avaliar o potencial de oxidação biológica de sulfetos por microrganismos presentes na camada de espuma de reatores UASB, foram realizados dois testes em batelada, utilizando-se

a espuma como inóculo e monitoradas as concentrações de sulfeto ao longo dos testes, para diferentes condições. Também foram realizados testes tendo as cianobactérias como inóculo.

Os resultados obtidos no primeiro teste de oxidação de sulfetos não foram apresentados no presente trabalho, pois sua função foi apenas direcionar a confecção do segundo teste no que diz respeito à condição de operação dos reatores e inóculos.

#### **4.2.2 Escuma utilizada nos testes em batelada**

A espuma utilizada nos testes em batelada foram extraídas do reator UASB piloto. Para a utilização do fitoplâncton presente na camada de espuma foi coletada toda a espuma do reator UASB, com o auxílio de uma peneira, com volume inicial de 18 mL e adicionou-se tampão fosfato 120mM, de forma a manter o equilíbrio osmótico da célula com o meio, o pH do tampão foi mantido na faixa de 8,0 por este ser o mesmo pH intracelular. Para a fixação da amostra foi utilizado 1mL de lugol.

#### **4.2.3 Identificação dos microrganismos presentes na espuma**

A identificação dos microrganismos presentes na espuma foi realizado. Obteve-se um litro de espuma em frasco de polietileno, mantido resfriado, sem adição de preservativos, analisada em microscópio binocular da marca Olympus, modelo BX-50, para identificação das espécies presentes pela técnica prescrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para o isolamento de células de cianobactérias, foi retirada uma alíquota da amostra de espuma e em seguida transferiu-se para lâmina de vidro para posterior observação ao microscópio óptico e análise qualitativa das características morfológicas dos gêneros. Um filamento de cianobactéria foi retirado da lâmina com auxílio de uma pipeta de Pasteur, devidamente esterilizada, e o filamento foi transferido para um tubo contendo meio de cultura ASM1, incubado durante 15 dias, em temperatura  $22 \pm 1$  °C.

## 4.2.4 Ensaio com reatores operados em batelada

### 4.2.4.1 Caracterização dos ensaios realizados

Foi desenvolvido um ensaio para avaliação da taxa de oxidação de sulfeto por microrganismos presentes na espuma. O ensaio foi feito em escala de bancada, por meio de frascos de reação operados em batelada. A Tabela 4.6 apresenta as condições operacionais do ensaio.

O teste do potencial de oxidação de sulfeto teve o objetivo de identificar a capacidade dos microrganismos presentes na espuma em oxidar o sulfeto. Na literatura é relatado que algumas espécies de cianobactérias são capazes de oxidar o sulfeto por meio da fotossíntese anoxigênica (Stal, 1995). Desta forma o ensaio realizado teve como intuito avaliar a capacidade das cianobactérias presentes na espuma, de oxidar sulfeto.

**Tabela 4.6** – Condições do ensaio, em batelada, para avaliar a oxidação biológica de sulfeto.

Frascos em batelada	Escuma do R1 (mL)	Escuma do R2 (mL)	Cultivo 1 <sup>(a)</sup> (mL)	Concentração de H <sub>2</sub> S esperada (mg/L)	Concentração de H <sub>2</sub> S inicial (mg/L)	Cultivo 2 <sup>(b)</sup> (mL)	Volume da solução de H <sub>2</sub> S (mL)	Efluente do R1 (mL)	Efluente do R2 (mL)	Água ultra pura (mL)
F1	4	-	-	30	12	-	30	50	-	-
F2	-	4	-	30	11	-	30	-	50	-
F3	-	-	-	30	9	4	30	-	50	-
F4	-	-	4	30	8	-	30	-	50	-
F5	-	-	4	30	14	-	30	-	50	-
F6 <sup>(c)</sup>	-	-	-	30	14	-	30	-	-	54

<sup>(a)</sup> Cultivo de *Pseudoanabaena* sp., <sup>(b)</sup> Cultivo de *Phormidium* sp. e <sup>(c)</sup> reator controle.

Escolheu-se o meio de cultura para cianobactérias por suspeitar-se que estes sejam os principais responsáveis pela oxidação de sulfetos na camada de espuma. Como fonte de sulfeto de hidrogênio, dilui-se, em água mili-Q desoxigenada, o reagente analítico sulfeto de sódio.

No teste foram utilizados 6 reatores de batelada para realização dos ensaios. A Tabela 4.7 apresenta características do ensaio e seus reatores de operação. O acompanhamento do decaimento de sulfeto foi monitorado durante todo o período até que baixas concentrações de sulfeto fossem observados. As análises de sulfeto foram feitas por meio do método adaptado por Plas *et al.* (1992).

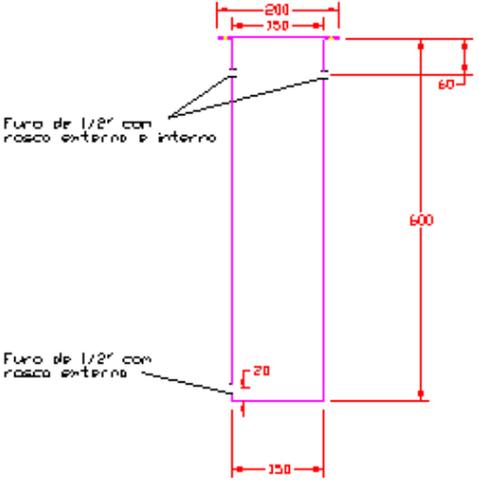
**Tabela 4.7 – Características do ensaio em batelada.**

Frasco	Inóculo	Reator	Volume (mL)	Concentração inicial de sulfeto esperada (mg/L)
F1	Escuma	R1	110	30
F2	Escuma	R2	110	30
F3	cianobactéria <i>phormidium</i> sp	-	110	30
F4	cianobactéria <i>pseudoanabaena</i> sp	-	110	30
F5	cianobactéria <i>Phormidium</i> sp.	-	110	30
F6	Água	-	110	30

### **4.3 Dispositivo de dissipação de H<sub>2</sub>S e suas características**

Para avaliação das perdas de H<sub>2</sub>S por “stripping” foi instalado nos reatores UASB piloto um dispositivo de dissipação, como apresentado na Figura 4.5. O dispositivo cilíndrico possuía diâmetro de 150 mm e altura útil de 600 mm. O líquido sofria queda d’água de 540 mm, já que havia uma distância de 60 mm do topo do dispositivo até a abertura de entrada do esgoto, como apresentado na Figura 4.6.

Para a análise do gás sulfídrico dissipado no dispositivo, era promovida uma lavagem do *headspace* formado com um fluxo de ar atmosférico, promovido por uma bomba peristáltica acoplada por mangueiras suporte com um fluxo de 1,6 L/min durante 10 minutos para se chegar ao estado estacionário. O fluxo promovia uma mistura do H<sub>2</sub>S emanado do dispositivo pela queda do esgoto, juntamente com ar atmosférico injetado. O fluxo de gás gerado era encaminhado para uma solução alcalina com pH aproximadamente 14 (80g/L de NaOH ), contida em um lavador de gás de 0,5 L. O tempo de lavagem do biogás através da solução alcalina era de 10 minutos. Foi feita a fixação do sulfeto de hidrogênio, em campo, com solução de acetato de zinco e encaminhamento para laboratório para análise de H<sub>2</sub>S na fase líquida de acordo com Plas *et al.* (1992). Os dados obtidos pela lavagem de gás na fase líquida eram tratados em uma planilha de Excel e convertidos em ppm.

	
<p><b>Figura 4.5:</b> Foto do dispositivo de dissipação de sulfeto</p>	<p><b>Figura 4.6:</b> Esquema ilustrativo dos dispositivos de dissipação de sulfeto</p>

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Perfil de sulfato e sulfeto nos reatores UASB

A tabela 5.1 apresenta resultados de estatísticas básicas de sulfeto e sulfato para as amostras coletadas durante as condições operacionais 1 (TDH de 11 horas - reator em escala de demonstração), 2 (TDH de 7 horas – reator em escala piloto) e 3 (TDH de 5 horas – reator em escala piloto).

Para as três condições operacionais, as concentrações médias de sulfato no esgoto bruto foram muito próximas, variando entre 41,6 a 43,3 mg/L, o que também foi verificado para as concentrações máximas, que variaram entre 53,4 e 55,9 mg/L. Diferenças maiores foram observadas apenas para as concentrações mínimas, que variaram entre 16,9 mg/L (condição operacional 3) e 25,4 mg/L (condição operacional 2). Observa-se uma grande redução nas concentrações médias de sulfato já nos primeiros 150 cm de altura do reator (manta de lodo), atingindo cerca de 12 mg/L. As concentrações médias de sulfato reduzem-se um pouco mais ao longo da altura remanescente do reator, mas não muito, permanecendo na faixa de 9 a 11,5 mg/L, exceto para o efluente final durante a condição operacional 3, que atingiu 18,9 mg/L.

Para o parâmetro sulfeto, as concentrações médias também foram muito próximas no afluente, variando entre 1,3 e 1,6 mg/L, com valores mínimos entre 0,8 e 1,1 mg/L e valores máximos entre 2,0 e 4,3 mg/L. Destes valores de entrada de sulfetos passaram para o ponto da manta de lodo para concentrações entre 12,3 e 19,2 mg/L. Já o efluente apresentou concentrações variando entre 8,0 e 10,8 mg/L.

**Tabela 5.1:** Estatística básica dos resultados de sulfeto e sulfato para as diferentes condições operacionais testadas nos reatores utilizados na pesquisa

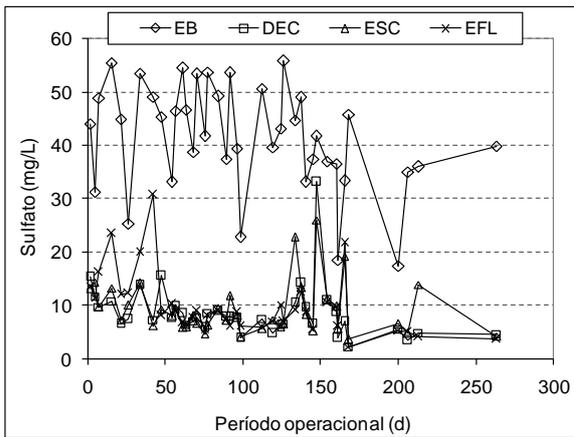
Condição operacional	Ponto de amostragem	Resultados de sulfato						Resultados de sulfeto					
		N	Média	Mediana	DP	Máx.	Mín.	No.	Média	Mediana	DP	Máx.	Mín.
1 TDH = 11 h	Esgoto bruto	40	41,6	42,5	9,8	55,9	17,4	41	1,3	1,2	0,6	4,3	0,8
	Manta lodo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Decantador	40	8,7	7,7	5,0	33,2	2,2	41,0	9,2	9,8	3,5	20,3	2,4
	Escuma	40	9,3	8,1	4,9	26,1	3,7	41,0	10,6	10,7	3,5	24,4	3,8
	Efluente	40	9,8	8,8	5,8	30,7	2,2	41,0	10,8	10,8	3,7	25,9	4,1
2 TDH = 7 h	Esgoto bruto	13	43,3	45,4	8,8	55,5	25,4	13	1,3	1,2	0,3	2,0	0,8
	Manta lodo	13	12,3	12,2	3,5	19,6	6,6	13	12,3	12,4	4,4	19,7	2,4
	Decantador	13	11,5	8,8	8,6	37,5	5,8	13	11,6	12,6	3,2	16,0	7,1
	Escuma	13	9,9	9,8	3,9	20,3	5,0	13	11,8	11,7	3,2	17,8	5,9
	Efluente	13	11,5	11,2	3,8	19,0	5,8	13	8,9	9,2	3,3	13,9	3,4
3 TDH = 5 h	Esgoto bruto	23	42,0	43,2	58,0	53,4	16,9	24	1,6	1,2	0,8	4,3	1,1
	Manta lodo	23	12,5	11,3	9,6	12,6	12,6	21	19,2	13,9	11,5	12,7	12,7
	Decantador	23	8,7	8,6	6,7	13,6	13,6	24	11,5	10,4	4,3	13,7	9,1
	Escuma	23	9,9	9,7	3,0	14,0	14,0	24	10,2	9,7	3,3	13,3	9,2
	Efluente	23	18,9	13,2	3,8	14,8	14,8	24	8,0	7,8	2,2	8,8	7,4

Os gráficos apresentados pelas Figuras 5.1 a 5.6 são relativos à série histórica de sulfetos e sulfatos para as condições operacionais 1, 2 e 3. Os gráficos apresentaram poucas condições de interpretação já que as tendências das concentrações dos perfis ao longo da altura do reator se apresentaram parecidas. Em consequência os gráficos apresentaram linhas sobrepostas, tornando assim difícil a visualização e interpretação dos resultados da série histórica. Esta linhas sobrepostas são um bom indício de que os compostos monitorados seguem uma tendência relativamente constante de suas concentrações ao longo do perfil do reator. Deste modo tornou-se necessário a confecção de gráficos do tipo Box-plot para uma melhor visualização dos resultados dos perfis de sulfeto e sulfato. Apesar das dificuldades de análises, os gráficos de série histórica são extremamente importantes para se ter uma noção da temporalidade de variação dos resultados gerados ao longo da pesquisa.

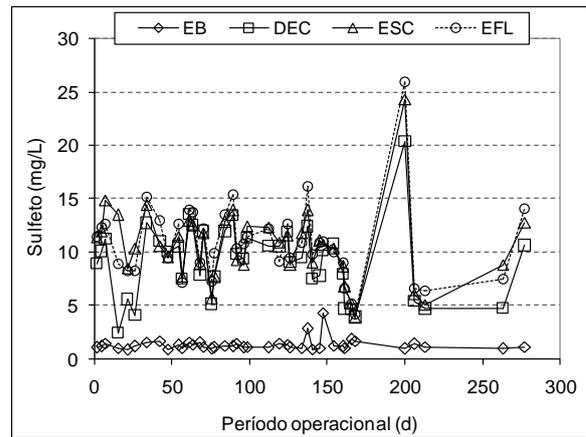
Embora haja sobreposição das linhas dos gráficos percebe-se que para todas as condições operacionais houve o aporte da concentração de sulfetos no afluente em torno de 1 mg/L. E que para os efluentes o valor das concentrações de sulfetos variou em torno de 10 a 15 mg/L. Para os sulfatos há uma variação de aporte afluente em torno de 40 a 60 mg/L, e os efluentes ficaram em torno de 10 mg/L.

Por relação estequiométrica percebe-se que cada 1 mg de sulfeto produzido pela redução biológica deveriam consumir 3 mg de sulfato. Sendo assim, o acréscimo médio de 9 a 14 mg/L de sulfeto no reator resultaria em um consumo de 27 a 42 mg/L de sulfato. Os resultados mostram que a concentração de sulfatos nos reatores UASB foi reduzida de 30 a 50 mg/L, valor próximo ao estimado pelos cálculos estequiométricos.

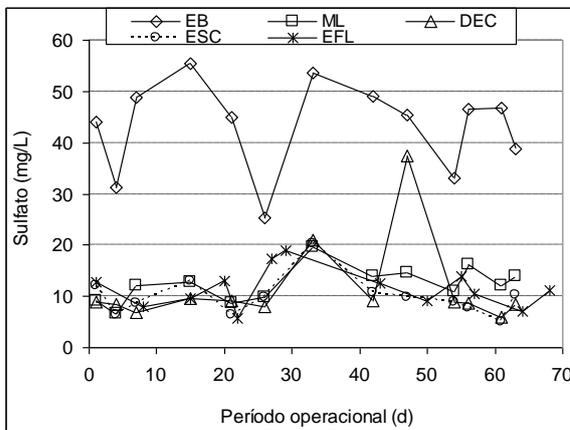
A série histórica é importante pois revela a tendência do comportamento dos compostos monitorados na pesquisa ao longo do tempo. Indica os possíveis distúrbios do sistema operacional e o que pode se esperar para uma determinada condição operacional ao longo do tempo.



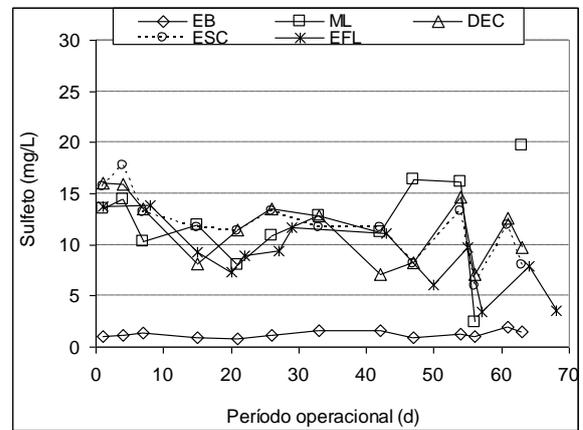
**Figura 5.1:** Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 1 (TDH = 11 h)



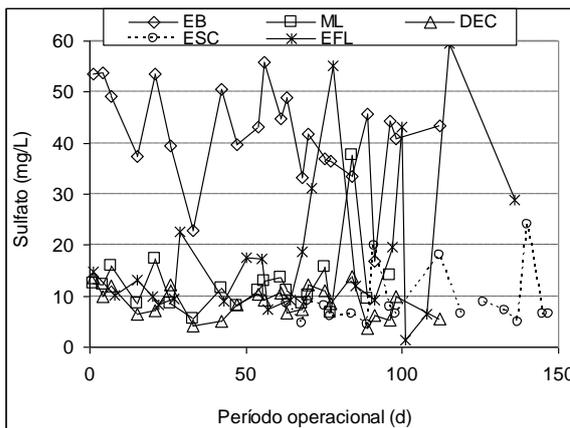
**Figura 5.2:** Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 1 (TDH = 11 h)



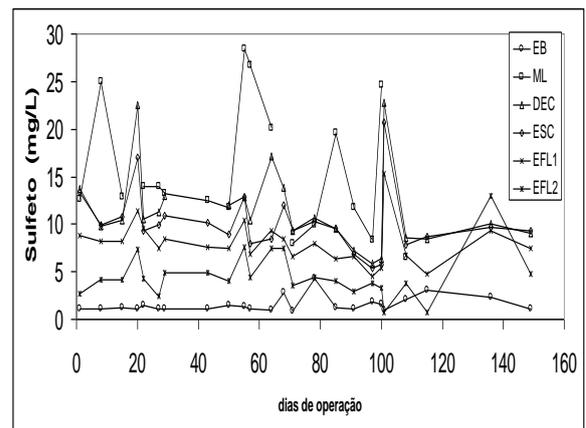
**Figura 5.3:** Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 2 (TDH = 7 h)



**Figura 5.4:** Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 2 (TDH = 7 h)



**Figura 5.5:** Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 3 (TDH = 5 h)



**Figura 5.6:** Série histórica das concentrações de sulfato para a condição operacional 3 (TDH = 5 h)

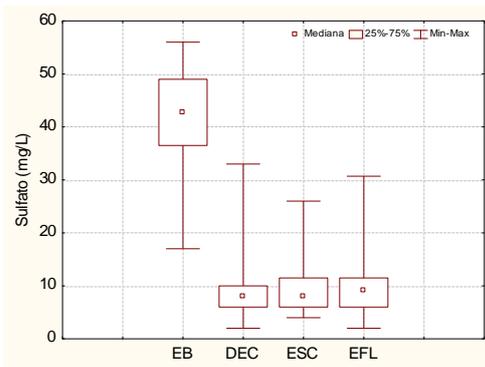
EB (esgoto bruto – afluente); (ML) (manta de lodo); DEC (entrada do decantador); ESC (Escuma); EFL-1 (Efluente 1); EFL-2 (Efluente 2)

Como era de se esperar, as Figuras 5.7 e 5.8 (reator 1) demonstram que o afluente apresentou baixas concentrações de sulfeto e altas concentrações de sulfato. Ao longo da manta de lodo houve a redução de sulfato a sulfeto pela atividade biológica das BRS, com o aumento da mediana de 1 mg/L de sulfeto para 10 mg/L. Já a concentração de sulfato, neste mesmo trecho diminuiu de 42 mg/L para 8 mg/L.

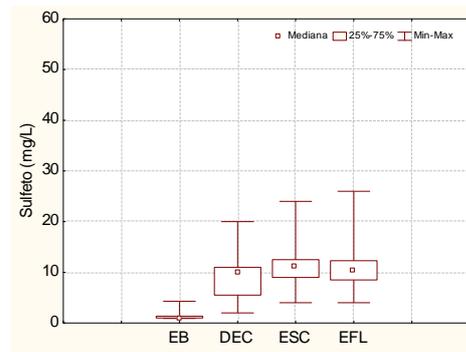
Para o reator em escala piloto (TDH 7h), Figuras 5.9 e 5.10, o afluente também apresentou baixas concentrações de sulfeto e altas concentrações de sulfato. Ao longo da manta de lodo houve a redução de sulfato a sulfeto pela atividade biológica das BRS, com o aumento de 1,2 mg/L de sulfeto para 13,9 mg/L. Já o sulfato, neste mesmo trecho diminuiu de 43,2 mg/L para 8,6 mg/L.

Para o reator em escala piloto (TDH 5 h), segundo as Figuras 5.11 e 5.12, o afluente apresentou baixas concentrações de sulfeto e altas concentrações de sulfato. Ao longo da manta de lodo houve a redução de sulfato a sulfeto pela atividade biológica das BRS, com o aumento de 1,2 mg/L de sulfeto para 12,6 mg/L. Já o sulfato, neste mesmo trecho diminuiu de 45,5 mg/L para 8,8 mg/L.

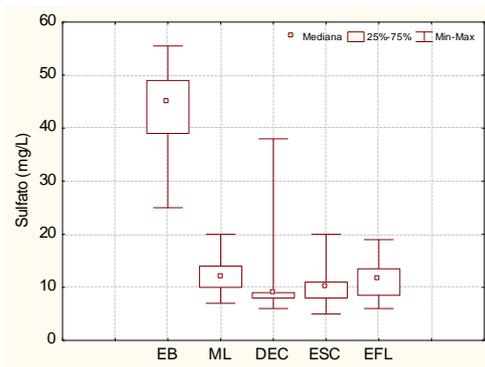
Os resultados mostram ainda que a oxidação de sulfeto promovida pela camada de espuma, em todas as 3 condições operacionais, diferença entre efluente e espuma, apresentaram diferença estatisticamente comprovadas. Isto sugere que está havendo uma suave queda nas concentrações de sulfetos ao passarem pela camada de espuma. No entanto, os valores do efluente estarem ainda acima dos valores estipulados pela legislação ambiental.



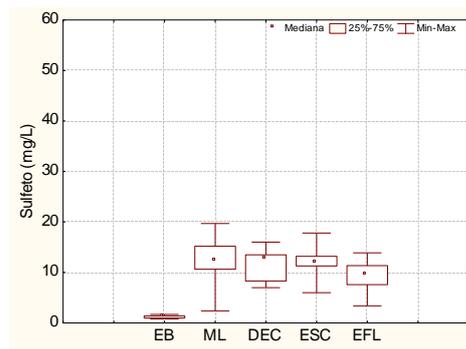
**Figura 5.7:** Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 1 (TDH = 11 h)



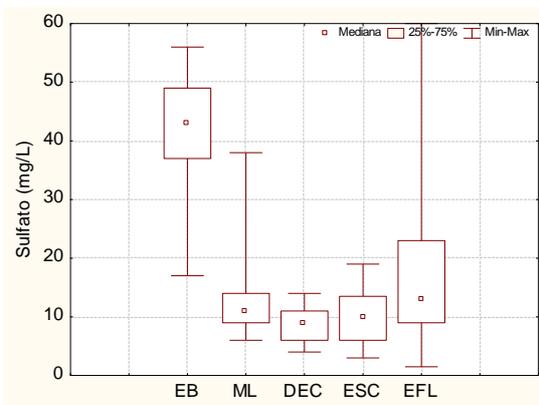
**Figura 5.8:** Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 1 (TDH = 11 h)



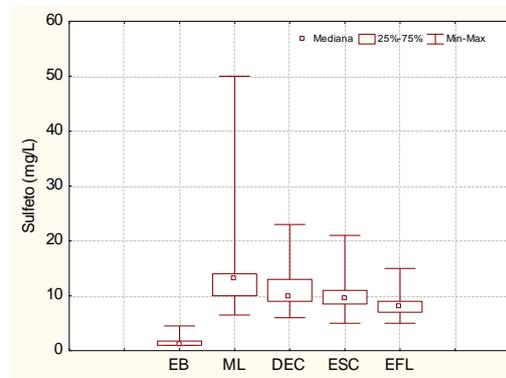
**Figura 5.9:** Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 2 (TDH = 7 h)



**Figura 5.10:** Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 2 (TDH = 7 h)



**Figura 5.11:** Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 3 (TDH = 5 h)



**Figura 5.12:** Perfil das concentrações de sulfato para a condição operacional 3 (TDH = 5 h)

EB (esgoto bruto – afluente); (ML) (manta de lodo); DEC (entrada do decantador); ESC (Escuma); EFL-1 (Efluente 1); EFL-2 (Efluente 2)

Portanto, como o efluente de um reator UASB normalmente tem mais do que 1mg/L de H<sub>2</sub>S, baseado nos resultados obtidos pela presente pesquisa, ele precisaria de remoção de H<sub>2</sub>S. No entanto, essa remoção não deve ser feita simplesmente permitindo sua emissão para a atmosfera. Logo, se deveria praticar alguma forma de remoção deste constituinte da massa líquida, para atender ao padrão de lançamento, sem que isso gerasse os maus odores.

Nesse contexto enquadra-se a importância do tratamento dos efluentes gasoso ou gás residual dos reatores UASB (superfície do decantador) e de caixas de passagem. Ou seja, uma das alternativas é a promoção de uma agitação do efluente líquido, obtendo-se o desprendimento dos gases odorantes e promovendo-se a exaustão destes gases para o correto tratamento.

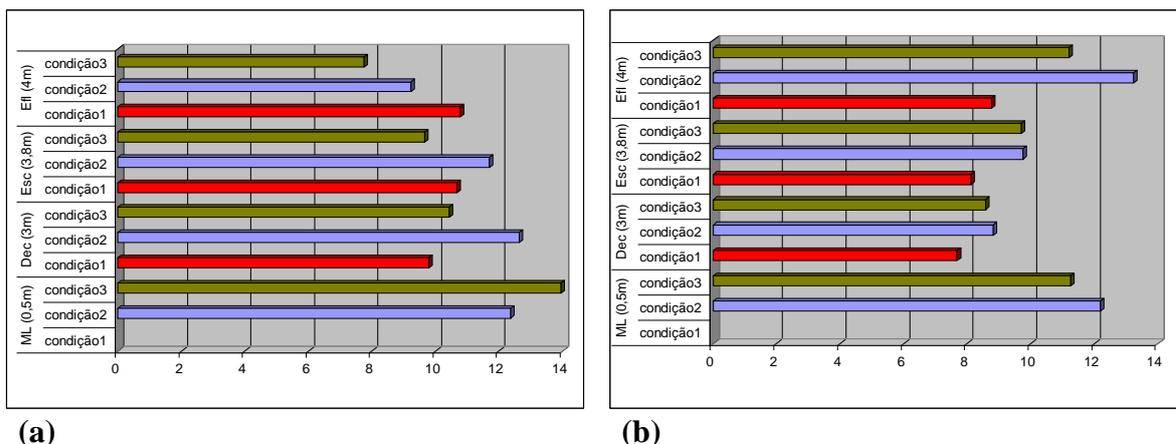
### **5.1.1 Análise comparativa do perfil de sulfeto e sulfato**

A Figura 5.13 apresenta valores comparativos do perfil, em termos de mediana, dos reatores UASB para os tempos de detenção hidráulico de 5, 7 e 11 h.

Observa-se pela Figura 5.13a que no ponto da manta de lodo a concentração de sulfeto se apresentou mais elevada para a condição operacional 3 (TDH 5 h), em relação à condição operacional 2 (TDH 7 h). Ou seja, as BRS trabalharam mais ativamente com TDH de 5 h. Já em termos de sulfato, quase todo ele já havia se reduzido a sulfeto, apresentando valores de 12,2 para TDH de 5 h e para TDH de 7 h com valores de 11,3 mg/L. Já o ponto do decantador, em termos de sulfeto, apresenta-se com valores praticamente iguais entre os TDH com 7 e 11 h, em torno de 10 mg/L. Entretanto para o TDH de 5 h este ponto apresentou valor de 12,6 mg/L. Para o ponto da espuma em relação ao ponto efluente 1 houve pouca diferença entre os termos, ou seja, houve baixo decaimento de sulfetos em todas as fases. O que é confirmado pelo gráfico 5.13b de sulfatos onde o crescimento dos valores de sulfato foram relativamente baixos.

Cassini *et al.* (em preparação) apresentam valores médios para concentrações de sulfeto e sulfato para afluente e efluente de reator UASB. O valor para sulfato afluente é de 151 mg/L e efluente é de 114 mg/L. Já para sulfeto o afluente apresenta valores de 1,4 mg/L e efluente de 3,4 mg/L. Outros valores são apresentados na tabela 3.2. Os valores encontrados pelo autor são bem destoantes dos encontrados na presente pesquisa. Os altos valores para concentração

de sulfato se devem, possivelmente, a penetração de água do mar nas tubulações de esgoto no local em que foi realizada a pesquisa.



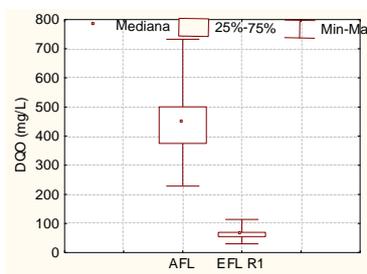
**Figura 5.13:** Análise comparativa do perfil de (a) sulfeto e (b) sulfato ao longo da altura do reator, para variados valores de TDH. Valores de mediana.

(ML) (manta de lodo); DEC (entrada do decantador); ESC (Escuma); EFL- (Efluente ).

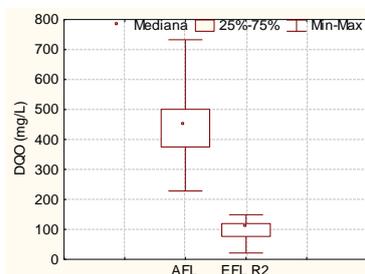
### 5.1.2 Análises complementares (DQO, temperatura e pH)

As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam os valores encontrados para a análise de DQO para as condições operacionais 1, 2 e 3, respectivamente.

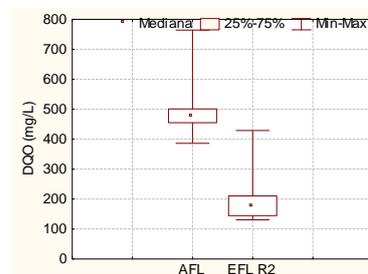
A condição operacional 1 apresentou média de eficiência de remoção de DQO filtrada da ordem de 85%. Já para a condição operacional 2 a média de eficiência de remoção de DQO foi de 77%. Em se tratando da condição operacional 3, a média da eficiência de remoção de DQO foi de 61%. Os valores encontrados para eficiência de remoção de DQO são decrescentes da fase 1 para a fase 3 devido ao fato de que os tempos de detenção hidráulico também são decrescentes, ou seja, TDH elevado proporciona um maior contato entre o efluente e o substrato, proporcionando um maior nível de remoção de matéria orgânica.



**Figura 5.14:** Valores de DQO afluente e efluente filtrado para a condição operacional 1 (TDH=11h)

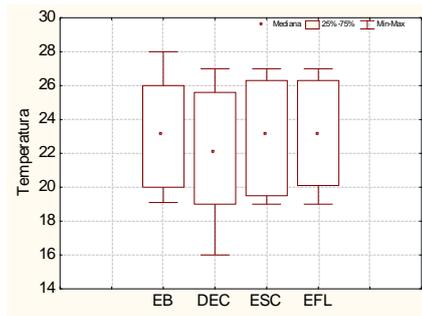


**Figura 5.15:** Valores de DQO afluente e efluente filtrado para a condição operacional 2 (TDH=7h)

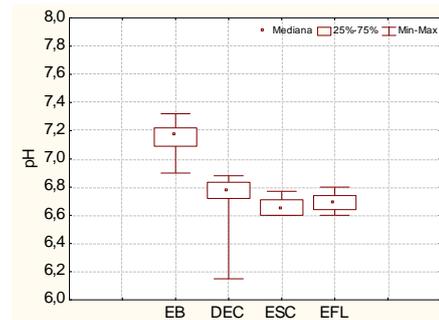


**Figura 5.16:** Valores de DQO afluente e efluente para a condição operacional 3 (TDH=5h)

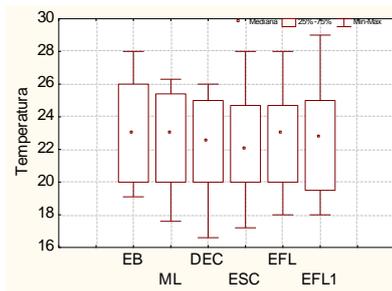
As temperaturas do esgoto para as condições operacionais 1 e 2 oscilaram em torno de 23°C, enquanto que para a condição operacional 3 esta ficou em torno de 24°C. Em se tratando de pH, para todas as condições operacionais houve uma tendência de pH afluente ao reator UASB da ordem de 7,2, enquanto que para os efluentes o pH se manteve em torno 6,7. O pH dos reatores UASB são mais baixos do que o esgoto bruto devido à formação de ácidos orgânicos durante a decomposição da matéria orgânica.



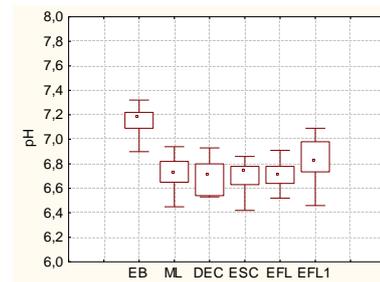
**Figura 5.17:** Valores de temperatura para o perfil do reator para condição operacional 1 (TDH = 11 horas)



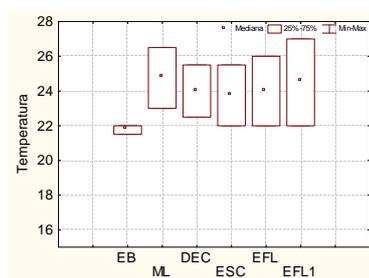
**Figura 5.18:** Valores de pH para o perfil do reator para condição operacional 1 (TDH = 11 horas)



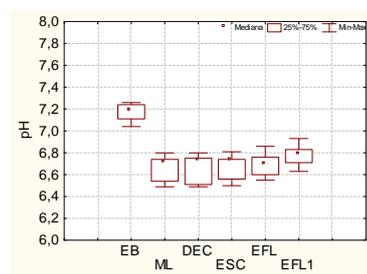
**Figura 5.19:** Valores de temperatura para o perfil do reator para condição operacional 2 (TDH = 7 horas)



**Figura 5.20:** Valores de pH para o perfil do reator para condição operacional 2 (TDH = 7 horas).



**Figura 5.21:** Valores de temperatura para o perfil do reator para condição operacional 3 (TDH = 5 horas).



**Figura 5.22:** Valores de pH para o perfil do reator para condição operacional 3 (TDH = 5 horas)

## 5.2 Potencial de oxidação biológica de sulfetos por microrganismos presentes na camada de espuma

### 5.2.1 Ensaio de oxidação biológica de sulfetos

O teste em batelada foi realizado para confirmar os resultados obtidos pelo primeiro teste preliminar de batelada. Os valores obtidos pelo teste foram normalizados e são apresentados na Figura 5.23. Os resultados sugerem que houve um decaimento de sulfetos de forma acentuada para todos os reatores. Os resultados sugerem ainda que houve a oxidação biótica dos sulfetos incubados, pois o reator controle não apresentou decaimento de sulfetos durante todo o período de estudo. Ou seja, a oxidação abiótica não foi observada. No tempo de nove horas praticamente todo o sulfeto já havia sido oxidado.

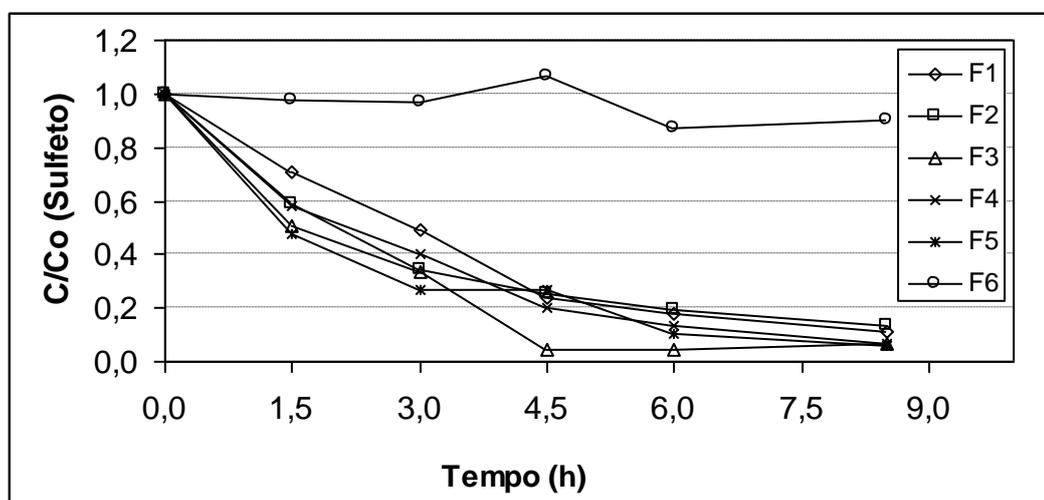


Figura 5.23: Decaimento de sulfetos dos reatores 1 a 5.

F1- reator inoculado com espuma do reator R1; F2- reator inoculado com espuma do reator R2; F3 – reator inoculado com phormidium; F4 – reator inoculado com pseudo anabena; F5- reator inoculado com phormidium sob luz ultravioleta; F6 – reator controle.

Todos os reatores se ajustaram à cinética de 1ª ordem, ou seja, a taxa de decaimento ( $dS/dt$ ) é proporcional à concentração do substrato elevada à primeira potência. Os reatores F2 e F3 apresentaram as maiores taxas de decaimento de sulfetos, com valores de  $K$  de  $0,82 \text{ h}^{-1}$  e  $0,81 \text{ h}^{-1}$  respectivamente. Seus valores de  $R^2$  foram, respectivamente 0,97 e 0,90. Os demais reatores apresentaram coeficientes de decaimento próximas entre si, da ordem de  $0,11 \text{ h}^{-1}$ ,  $0,13 \text{ h}^{-1}$  e  $0,14 \text{ h}^{-1}$  para os reatores F1, F4 e F5, respectivamente. Já seus valores de  $R^2$  foram de 0,98, 0,99 e 0,96 respectivamente. Apesar da comparação entre os frascos de reação das taxas de decaimento de sulfeto terem sido realizadas, a mesma foi feita por aproximação já

que as quantidades de microrganismos contidas na espuma e as quantidades de cianobactérias inoculadas no experimento são difíceis de serem calculadas. Entretanto para cinéticas de 1ª ordem o coeficiente de decaimento independe da concentração da biomassa e sim da concentração residual de sulfetos. Portanto o objetivo do teste foi, em primeira análise, a confirmação do potencial que a espuma tem em se oxidar biologicamente os sulfetos.

Estes resultados sugerem também que as espécies de cianobactérias *Phormidium* sp. e *Pseudoanabena* sp. possuem potencial para oxidação biológica de sulfetos. Contrariamente aos resultados obtidos em campo para oxidação biológica de sulfetos nos reatores em escala piloto e demonstração, a espuma nos testes operados em batelada sugeriram oxidação biótica de sulfetos de forma acentuada. Ou seja, segundo os testes realizados a espuma possui potencial para oxidação dos sulfetos gerados nos reatores UASB.

**Tabela 5.2 – Padrões cinéticos das reações de oxidação de sulfetos.**

	Cinética	Equação	Valor K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
F1	1a ordem	C = Co.exp(-k.t)	0,11	0,98
F2	1a ordem	C = Co.exp(-k.t)	0,82	0,97
F3	1a ordem	C = Co.exp(-k.t)	0,81	0,9
F4	1a ordem	C = Co.exp(-k.t)	0,13	0,99
F5	1a ordem	C = Co.exp(-k.t)	0,14	0,96

Os valores de K foram calculados por meio da regressão linear dos dados de monitoramento do decaimento do sulfeto ao longo do tempo de ensaio que permitiu a oxidação dos sulfetos pelos microrganismos.

Em um artigo direcionado para cinética química e biológica de oxidação de sulfetos, Buisman *et al.*, (1994) apud Burgess, (2001), constatou que na concentração de H<sub>2</sub>S por volta de 150 mg/L a taxa de oxidação biológica foi sete vezes mais rápida do que a taxa de oxidação química.

### **5.3 Razões de emissão e concentrações típicas de H<sub>2</sub>S no gás residual e no biogás dos reatores UASB.**

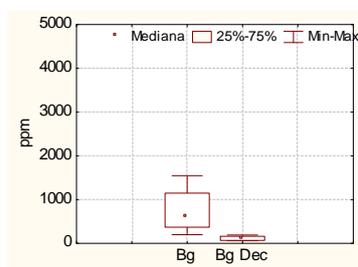
A condição operacional com TDH igual a 11 horas, Figura 5.24, não foi monitorado o ponto relativo ao dispositivo de dissipação, porém o ponto relativo ao biogás apresentou mediana de

aproximadamente 400 ppm de H<sub>2</sub>S, enquanto que para o gás residual do decantador apresentou mediana de 100 ppm.

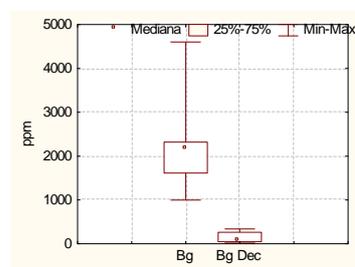
A Figura 5.25 apresenta os valores das concentrações médias de H<sub>2</sub>S para o biogás e para o gás residual do decantador do reator UASB piloto. A mediana das concentrações de H<sub>2</sub>S para a condição operacional com TDH de 7 horas foi de aproximadamente 2100 ppm para o biogás e 80 ppm para o gás residual do decantador (Bg Dec).

Já a mediana para condição operacional com tempo de 5 horas (Figura 5.26) apresentou-se para o ponto relativo ao biogás, com concentração de 1000 ppm. Enquanto que o gás residual do decantador apresentou mediana de apenas 15 ppm. Estes resultados indicam que o gás residual dos decantadores pode representar pouca ou nenhuma influência na geração de maus odores em estações de tratamento de esgoto e suas vizinhanças.

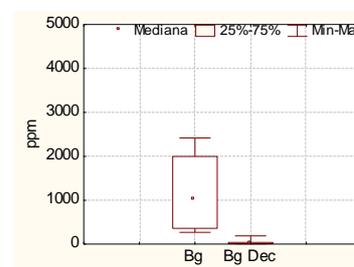
Todos os valores de concentrações de biogás apresentaram concentrações de H<sub>2</sub>S que denotam a eles forte toxicidade, já que segundo Noyola *et al.*, (2006), a exposição a sulfeto de hidrogênio pode ser letal em poucos minutos a uma concentração de 2000 ppm. A exposição de trabalhadores de estações de tratamento de esgotos a este composto pode causar sérios danos à saúde.



**Figura 5.24:** Concentrações de H<sub>2</sub>S no biogás e gás residual de reatores UASB para a condição operacional 1 (TDH = 11 horas)



**Figura 5.25:** Concentrações de H<sub>2</sub>S no biogás e gás residual de reatores UASB para a condição operacional 2 (TDH = 7 horas)

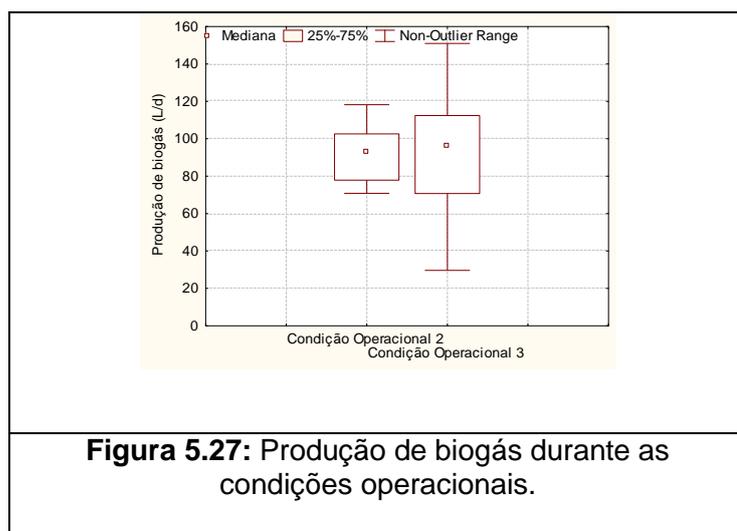


**Figura 5.26:** Concentrações de H<sub>2</sub>S no biogás e gás residual de reatores UASB para a condição operacional 3 (TDH = 5 horas)

Com os dados das medianas retirados das Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 e com os dados das cargas de DQO e sulfato, montou-se as Tabelas 5.3 e 5.4, a quais agregaram os resultados calculados para as razões de emissão de sulfeto, incluídos nas duas últimas colunas da tabelas. Para a condição operacional 2 não conseguiu-se os dados de carga de DQO removida, por isso que

verifica-se que a Tabela 5.3 não possui os dados de carga de DQO e os coeficientes relacionados a ela.

Os valores de razão de emissão para a condição operacional 2 (Tabela 5.3) foram semelhantes entre os pontos Bg e Bg Dec, respectivamente biogás e gás residual do decantador, e da ordem de 5 mgS/gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> afluyente. Por sua vez, a condição operacional 3 (Tabela 5.4) revelou valores razoavelmente inferiores a estes, para os mesmos pontos, mas principalmente para o ponto Bg Dec (gás residual do decantador) que atingiu o valor de 0,71 mgS/gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> afluyente.



**Tabela 5.3** – Razões de emissão de sulfeto nos pontos investigados – Condição operacional 2.

Pontos de emissão	H <sub>2</sub> S (ppm)	Vazão de gás (l/d)	Carga (g/d)		Razão de emissão de sulfeto	
			DQOrem	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mgS/gDQOrem	mgS/gSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Bg: biogás	2141	92				5,43
Bg Dec: decantador	76	2304	-	53		4,82

**Tabela 5.4** – Razões de emissão de sulfeto nos pontos investigados – Condição operacional 3.

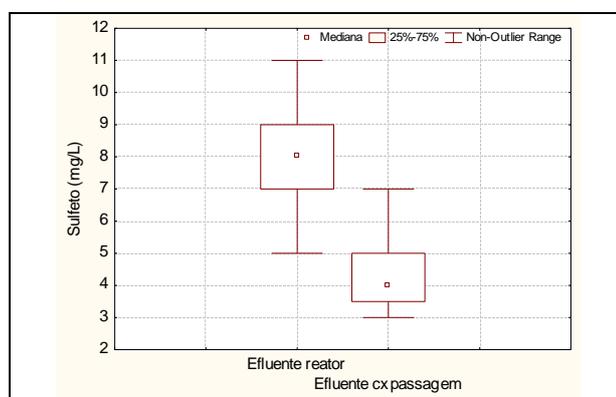
Pontos de emissão	H <sub>2</sub> S (ppm)	Vazão de gás (l/d)	Carga (g/d)		Razão de emissão de sulfeto	
			DQOrem	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mgS/gDQOrem	mgS/gSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Bg: biogás	1315	96			0,34	2,59
Bg Dec: decantador	15	2304	539	71,2	0,09	0,71

#### 5.4 Avaliação da emissão de $H_2S$ desprendido do efluente do reator UASB por dispositivo de dissipação

A Figura 5.28 apresenta os resultados obtidos a partir da melhoria da tecnologia de reatores UASB. Esta melhoria trata de um dispositivo dissipador denominado de caixa de passagem onde há uma queda livre que promove a remoção dos sulfetos remanescentes no efluente líquido do reator.

Conforme mostra a Figura 5.28, foi observada uma tendência de remoção de sulfetos. A influência da caixa de passagem representou uma remoção em termos de sulfeto, durante a condição operacional 3 com TDH igual a 5 horas, em torno de 50%, reduzindo a concentração de aproximadamente 8 mg/L (efluente do reator) para cerca de 4 mg/L (efluente da caixa de passagem). Esta perda de  $H_2S$  na caixa de passagem gerou uma concentração no “headspace” de aproximadamente 300 ppm, como apresentado na Figura 5.29. Deve-se evitar portanto, em estação de tratamento de esgotos, as turbulências para que não haja desprendimento de  $H_2S$ .

A melhoria dessa tecnologia pode vir a ser útil em sistemas de tratamento de esgoto em termos de remoção remanescente de sulfetos do efluente líquido. Pequenos ajustes na caixa de passagem, como aumento da queda livre, podem incrementar ainda mais a remoção de sulfetos por meio da volatilização dos mesmos. Ou mesmo colocando-se degraus ao longo da altura da queda livre. Deve-se, portanto, salientar que este dispositivo, para funcionar como controlador efetivo da remoção de maus odores, deve ser acompanhado de um exaustor para que os gases sejam encaminhados para devido tratamento, evitando que este sulfeto seja lançado novamente para a atmosfera.

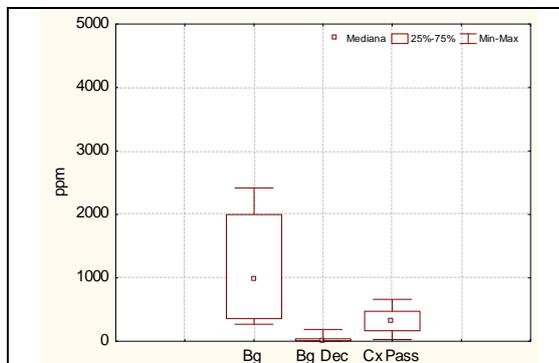


**Figura 5.28:** Melhoria da tecnologia em termos de remoção de sulfeto para a condição operacional 3 (TDH = 5 horas)

No que diz respeito ao gás residual da caixa de passagem (ponto Cx pass), a Tabela 5.5 revela que se trata do ponto em que as emissões tendem a ser mais intensas. O valor da razão de emissão para este ponto atinge a marca de 1,92 mgS/gDQOrem, contra 0,34 do biogás (quase 6 vezes menos) e, apenas 0,09 mgS/gDQOrem do gás residual do decantador (cerca de 20 vezes menor). De fato observa-se (Figura 5.28) que há uma expressiva queda da concentração de sulfeto do ponto efluente do reator para o ponto efluente da caixa de passagem, a qual, em boa parte, pode ser motivada pelo efeito de volatilização. Portanto, entende-se que pontos semelhantes a este no deslocamento do efluente podem ser de grande relevância para o controle da emissão de maus odores.

**Tabela 5.5:** Razões de emissão de sulfeto nos pontos investigados – Condição operacional 3

Pontos de emissão	H <sub>2</sub> S (ppm)	Vazão de gás (l/d)	Carga (g/d)		Razão de emissão de sulfeto	
			DQOrem	SO <sub>4</sub> afl.	mgS/gDQOrem	mgS/gSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cx pass: caixa de passagem	307	2304			1,92	14,50



**Figura 5.29:** Concentrações de H<sub>2</sub>S no biogás e gás residual de reatores UASB para fase com TDH de 5 horas. Bg = biogás; Bg Dec= biogás do decantador; Cx pass = caixa de passagem.

## 6 CONCLUSÕES

A oxidação de sulfeto promovida pela camada de espuma foi pouco expressiva, tanto para a condição operacional 2 (TDH = 7h) quanto para a condição operacional 3 (TDH = 5h), apresentando oxidação de 2,5 mg/L e 1,9 mg/L, para as respectivas condições operacionais. Os resultados de sulfato confirmaram esta tendência, apresentando aumento inexpressivo de 1,4 mg/L e 3,5 mg/L, para as condições operacionais 2 e 3, respectivamente.

Os resultados dos testes em batelada sugerem que a espuma possui potencial para oxidação biológica dos sulfetos gerados no reator UASB. Porém sugere-se também que haja um maior contato entre efluente e espuma, em escalas maiores, para que seja observada tal oxidação.

Os valores de razão de emissão de sulfeto para a condição operacional 2 (TDH = 7 h) foram semelhantes entre os pontos “biogás e gás residual do decantador”, e da ordem de 5 mgS/gSO<sub>4</sub>af<sub>l</sub>. Por sua vez, a condição operacional 3 (TDH = 5 h) revelou valores bem inferiores a estes, para os mesmos pontos, mas principalmente para gás residual do decantador, que atingiu o valor de 0,71 mgS/gSO<sub>4</sub>af<sub>l</sub>.

O dispositivo para dissipação de sulfetos funcionou como uma forma de remoção de sulfetos por *stripping*, com remoção da fase líquida de aproximadamente 50% do sulfeto dissolvido, para uma queda de esgoto de 540 mm. Esta perda de sulfetos para a atmosfera da caixa de passagem resultou em uma concentração na fase gasosa de 300 ppm, indicando assim ser estes dispositivos um potencial aliado na remoção de odores, quando estes gases são encaminhados para posterior tratamento.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se o desenvolvimento de pesquisa que avalie o potencial benefício da construção de dispositivo chicaneado, na parte superior dos decantadores dos reatores UASB, de modo a aumentar o contato entre o efluente e a camada de espuma e favorecer a oxidação de compostos odorantes.

Os resultados da pesquisa sugerem a possibilidade de que os reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto doméstico possam ser construídos sem cobertura, tendo em vista os baixos valores de sulfeto de hidrogênio desprendida dos decantadores, medida no “headspace” dos reatores. Todavia, estes resultados são válidos apenas para reatores operados em condições semelhantes aos reatores utilizados na pesquisa, em que o esgoto afluente apresentava baixas concentrações de sulfato e a saída do efluente não apresentava pontos de turbulência excessiva.

Ainda, recomenda-se a construção de dispositivo de dissipação de sulfetos no efluente de reatores UASB para a remoção de sulfetos remanescentes. Este gás gerado deve ser encaminhado para devido tratamento para evitar problemas de maus odores.

## 8 REFERÊNCIAS

AGRAWAL, L. K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of Dilute Wastewater in a UASB Reactor at a Moderate Temperature: Performance Aspects. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v.83, n.2, p.179-184, 1997.

APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed.. Washington: APHA,1998.

BURGES, J. E.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. *Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review*. *Biotechnology Advances*. v.19, p.35-63, 2001.

CAMPOS, J. R.; PAGLIUSO, J. D. Tratamento de Gases Gerados em Reatores Anaeróbios. *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. J. R. C. (coordenador). Rio de Janeiro, ABES: 464 p. 1999.

Cassini et al. (preparação)

CASSINI, S. T. A.; SUBTIL, E. L.; LIMA, W. B.; GONÇALVES, R. F. *Kinetics of sulfate reduction and dissolved sulfide production in anaerobic biofilm reactor (UASB) treating domestic wastewater*. (em preparação)

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R.M. *Improving the design and operation of UASB reactors for treating domestic wastewater: Management of gaseous emissions*. IX Taller y Simposio Digestión Anaerobia, Ilha de Páscoa, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios*. 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; 2007. 496 p.

GLÓRIA, R. M.; NETO G. P. P.; SOUZA C. L. DE.; SILVA S. DE Q.; AQUINO S. F. DE.; CHERNICHARO, C. A. L. *Remoção de sulfeto de hidrogênio de efluente de reator UASB: contribuição da camada de espuma e da tubulação de descarte*. In: IX Taller y Simposio Digestión Anaerobia, Anais... Ilha de Páscoa, 2008.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S.A.; STUETZ, R. M. *Review Paper: Odour measurements for sewage treatment Works*. *Water Research*. v.35, n.3, p.579-597, 2001.

HUDSON, N.; AYOKO, G. A. *Odour sampling 2. Comparison of physical and aerodynamic characteristics of sampling devices: A review*. *Bioresource Technology*. v. 99, p. 3993-4007, 2008.

JANSSEN, A. J. H.; LETTINGA, G.; KEISER, A. *Removal of hydrogen sulfide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulfur. Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles*. Elsevier. v.151, p.389-397, 1999

JENS, T. M.; MATZ, G.; MARKL, H. On-line measurements of dissolved and gaseous hydrogen sulphide in anaerobic biogas reactors. *Applied Microbiology Biotechnology*. v.43, p.341-345, 1995.

KUENEN, J. G.; ROBERTSON, L. A. *The use of natural bacterial populations for the treatment of sulfur-containing wastewater*. *Biodegradation*. v.3, p.239-254, 1992.

LITTLE, B.J.; RAY, R.I.; POPE, R.K. Relationship between corrosion and biological sulfur cycle: A review. *Science and Engineering*. v.56, n.4, p.433-443, 2000.

LLOYD, D. *Hydrogen sulfide: clandestine microbial Messenger?* Trends in Microbiology. v.14, n.10, 2006

LOPES, E. S.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C.; GONÇALVES, R. F.; MAI, B. G. *Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio em ETE considerando os mecanismos de remoção por biodegradação e oxidação química.* In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais... Campo Grande, 2005.

LUPATINI, G.; GARBOSSA, L. H. P.; CARDOSO, F. A.; WEIGERT, G.; ANDREOLI, C. V. *Monitoramento de odores de estação de tratamento de esgoto anaeróbia em Quatro Barras/PR.* In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais... Belo Horizonte, 2007.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA 357/05. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 31/12/08.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. Norma regulamentadora número 15. Disponível em: [http://www.mte.gov.br/legislacao/normas\\_regulamentadoras/nr\\_15\\_anexo11.pdf](http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15_anexo11.pdf). Acesso em: 29 de dez. 2008.

NOYOLA, A.; SAGASTUME, J. M. M.; HERNANDEZ, J. E. L. Treatment of biogás produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy resource recovery. *Environmental Science Bio/Technology*. v. 5, p. 93-114, 2006.

PAGLIUSO, J. D.; PASSIG, F. H.; Villela, L. C. H. *Odour treatment and energy recovery in anaerobic sewage treatment plants.* VII Oficina e Simpósio Latino-Americano de Digestão Anaeróbia, Mérida, Yucatán - México, IWA/FEMISCA. 2002.

PAING, J.; PICOT, B.; SAMBUCCO, J. P. Emission of H<sub>2</sub>S and mass balance in anaerobic ponds. *Water Science and Technology*. v. 48, n. 2, p. 227-234, 2003.

POL, L. W. H.; LENS, P. N. L.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. *Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater.* Biodegradation. v.9, p.213-224, 1998.

PLAS, C.; Harant, H.; Danner, H.; Jelinek, E.; Wimmer, K.; Holubar P.; Braun, R. Ratio of biological and chemical oxidation during the aerobic elimination of sulphide by colourless sulphur bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*. v. 36, n. 6, p. 817-822, 1992

REDONDO, R.; MACHADO, V. C.; BAEZA, M.; LAFUENTE, J.; GABRIEL, D. On-line monitoring of gás fase bioreactors for biogás treatment: hydrogen sulfide and sulfide analysis by automated flow systems. *Anal Bioanal Chem*. v.391, p. 789-798, 2008.

SÁ, L. M.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C.; GONÇALVES, R. F. *Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos.* In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais... Campo Grande, 2005.

SILVA, M. B.; LECHI, R. A. L.; FERREIRA, F. O.; MOTTA, H. P. S.; GONÇALVES, R. F. *Comparação do desempenho de diferentes filtros biológicos na remoção de h<sub>2</sub>s do ar em estações de tratamento de esgoto sanitário.* In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais... Belo Horizonte, 2007.

SINGH, K. S.; VIRARAGHAVAN, T. Start-up and Operation of UASB Reactors at 20° C for Municipal Wastewater Treatment. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v.85, n.6, p.609-614, 1998.

- SOUZA, C. L. *Estudo Quantitativo e Qualitativo de Escuma Acumulada por Reatores UASB em Escala de Demonstração Tratando Esgotos Domésticos*. 108P. (Dissertação). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
- SOUZA, C. L.; SILVA, S. Q.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. *Production and characterization of scum and its role in odour control in UASB reactors treating domestic wastewater*. *Water Science and Technology*. v.54, n.9, p.201-208, 2006.
- STAL, L.J. Physiological ecology of cyanobacteria in microbial mats and other communities. *New Phytol*, v. 131, p. 1-32, 1995.
- STATISTICA 6.1 STATSOFT, Inc., Tulsa, USA, 2003.
- STUETZ, R.; FRECHEN, F. B. *Odours in Wastewater Treatment. Measurement, modelling and Control*. 1ª ed. Londres. IWA; 2001. 437p.b
- WEF; ASCE. *Odor control in wastewater treatment plants*. New York, 1995. 282 p.
- YAMAGUCHI, T.; HARADA, H.; HISANO, T.; YAMAZAKI, S.; TSENG, I. C. *Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate*. *Water Research*. v.33, n.14, p.3182-3190, 1999.
- ZHANG, L.; DE SCHRYVER. P.; DE GUSSEME, B.; DE MUYNCK, W.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer: A review. *Water Research*, 2007.