

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**



**LEANDRO MELO DE SÁ**

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA FORMAÇÃO E  
EMIÇÃO DO GÁS SULFÍDRICO NO TRATAMENTO  
DE ESGOTOS DOMÉSTICOS**

**VITÓRIA**

**2011**

**LEANDRO MELO DE SÁ**

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA FORMAÇÃO E  
EMISSÃO DO GÁS SULFÍDRICO NO TRATAMENTO  
DE ESGOTOS DOMÉSTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Ambiental, área de concentração em Poluição do Ar.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Ph.D Jane Méri Santos

Co-Orientador: Prof. Ph.D Neyval Costa Reis Jr.

**VITÓRIA**

**2011**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

S111m Sá, Leandro Melo de, 1969-  
Modelagem matemática da formação e emissão do gás sulfídrico no  
tratamento de esgotos domésticos / Leandro Melo de Sá. – 2011.  
138 f. : il.

Orientador: Jane Méri Santos.

Coorientador: Neyval Costa Reis Júnior.

Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal  
do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Sulfeto de hidrogênio. 2. Volatilização. 3. Reação de oxidação-  
redução. 4. Ar - Poluição. 5. Águas residuais - Purificação - Oxidação. 6.  
Controle de odor. 7. Esgotos. I. Santos, Jane Méri. II. Reis Júnior,  
Neyval Costa. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro  
Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628

---

**LEANDRO MELO DE SÁ**

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA FORMAÇÃO E  
EMISSÃO DO GÁS SULFÍDRICO NO TRATAMENTO  
DE ESGOTOS DOMÉSTICOS**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Ambiental, área de concentração em Poluição do Ar.

Aprovada, em 26 de agosto de 2011.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Ph.D Jane Méri Santos  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientadora

---

Prof. Ph.D Neyval Costa Reis Jr.  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Co-Orientador

---

Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Examinador interno

---

Prof. Dr. Davidson Martins Moreira  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Examinador interno

---

Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires  
USP - São Carlos  
Examinador externo

---

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira  
Universidade Federal do Ceará  
Examinador externo

A minha mãe Wilma (*in memoriam*),  
e ao meu caçula Gabriel.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, por me proporcionar este momento ímpar na vida.

A Prof<sup>a</sup>. Jane Méri Santos, pela orientação sábia e consciente da pesquisa.

Ao Prof. Neyval Costa Reis Jr., pela colaboração, sugestões e contínuo incentivo.

A Prof<sup>a</sup>. Sandra Beghi, pela inestimada cooperação em toda etapa experimental da pesquisa.

A comissão examinadora, pelas valiosas sugestões apontadas para o enriquecimento do texto final do trabalho.

Ao Dr. Nigel Horan, pela colaboração e sugestões em momentos importantes da pesquisa.

Ao IFES Colatina, pela concessão da licença remunerada.

Ao CNPq, pelo fomento da pesquisa mediante edital Universal 2008.

Ao NQualiAr, pelo apoio e estrutura para a realização da pesquisa.

Ao Núcleo Água, pela cessão de suas dependências, matéria-prima e produtos.

Ao LABSAN/LABCROM, pela utilização das dependências, equipamentos e materiais durante a realização das análises.

A Fibria, sobretudo a Patrícia Pignaton, pela gentil cessão da câmara de fluxo.

A CAPES e a PRPPG/UFES, pelos recursos que apoiaram indiretamente a pesquisa.

As bibliotecas Central e Setorial Tecnológica, sobretudo as bibliotecárias: Izabel, pelo apoio na aquisição de material bibliográfico via Comut; e Elaine Pimenta pela elaboração da ficha catalográfica.

Ao INMET, por disponibilizar em seu sítio os dados da estação meteorológica Vitória-A612.

Ao Prof. Sérgio Cassini, pelo empenho no conserto e treinamento de uso do GC/FID.

Ao colega Augusto Rodrigues, pelo inestimável auxílio na realização das análises químicas, experimentos com câmara de fluxo e aquisição de componentes para a câmara.

Aos colegas do LABSAN, Priscilla, Vinícius, Paulo Wagner, Elaine e Ademir Abdala, pelo intercâmbio de experiências nas técnicas e ações laboratoriais; e ao Sr. Paulo, por prover instrumentos e acessórios alocados no almoxarifado para realização de algumas análises.

Aos componentes do Núcleo Água: Prof. Ricardo Franci, pelas sugestões e suporte dados a pesquisa; Rosane Campos, pelo apoio na manutenção da ETE; aos colegas Camila Vidal, Rosilene Leroy, Marjorye, Caliari, Gabriel, pelo intercâmbio de opiniões e ações.

Ao Prof. Reginaldo dos Santos (DQui/UFES) e ao químico Rodrigo Matiello (DQui/UFES), pelo empréstimo de vidrarias, reagentes e cessão do GC para testes.

Ao Sr. Dirceu Fabres (DA/UFES), pelo apoio no desembaraço aduaneiro de equipamentos importados.

Ao Sr. Marco (DEL/UFES), pelo apoio técnico no conserto do mini-ventilador da câmara de fluxo.

Aos professores do DFis/UFES, Julio Fabris e Flávio Alvarenga, pelas cartas de recomendação.

Aos professores do PPGEA, pelo rico conhecimento adquirido durante o período de créditos.

Às servidoras, Rose, Ibanês e Penha pelo apoio contínuo.

Aos colegas doutorandos da turma de 2007, Marisa Cozer, Celson Rodrigues, Marcos Eugênio, Valdir, Viviane, pela solidariedade e companheirismo ao longo desta caminhada.

A colega mestranda da turma de 2007, Camila Carnielli Trindade, pela frutífera parceria na fase de créditos.

Ao colega Sérgio Gonzalez, pela solidária luta na construção e teste da “toca” de fluxo.

Aos colegas mestrandos e doutorandos: Melina, Harerton, Edilson, Bartolomeu, Geovane, Alexandre, Kennedy e os demais colegas do NQualiAr, pela amizade, convívio e discussões.

A minha companheira Valéria, pela paciente ouvidoria prestada durante a etapa de créditos.

Àquelas pessoas que de alguma forma colaboraram na realização desta pesquisa.

“Só há duas maneiras de viver a vida: a primeira é vivê-la como se os milagres não existissem. A segunda é vivê-la como se tudo fosse milagre.”

Albert Einstein

## RESUMO

Os modelos de emissão de gases em estações de tratamento de esgotos (ETE) são baseados em um balanço de massa para o composto na fase líquida em cada processo de tratamento. Nesse balanço de massa são incluídos os mecanismos de remoção do composto da fase líquida (volatilização, *stripping*, biodegradação, oxidação química), resultantes da sua interação com o meio reacional, através de processos físicos, químicos e biológicos, típicos de cada processo de tratamento. A emissão de gases odorantes no tratamento de esgotos domésticos compreende um grande número de compostos, sendo o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) o principal responsável por incômodo olfativo, devido a sua considerável taxa de emissão e ao seu baixo limite de percepção (0,5 ppb). Esse composto também é capaz de causar efeitos adversos à saúde humana podendo levar a morte em altas concentrações. Os sistemas de tratamento aeróbios de esgotos podem oxidar compostos odorantes, como o  $H_2S$ , e convertê-los em compostos não odorantes. O tratamento anaeróbio de esgoto contendo sulfato pode levar a formação de  $H_2S$ , que pode volatilizar para atmosfera e causar impacto ambiental. A formação de  $H_2S$  é um processo no qual o sulfato atua como acceptor de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos, numa reação mediada por bactérias redutoras de sulfato (BRS), que reduzem sulfato em  $H_2S$ . Este trabalho objetiva (1) verificar a importância do mecanismo de remoção de  $H_2S$  por oxidação química em um biofiltro aerado submerso usando quatro modelos para a oxidação química do  $H_2S$ ; (2) investigar o efeito da velocidade do vento sobre a volatilização do  $H_2S$  a partir de superfícies quiescentes em um túnel de vento e comparar com as predições de três modelos de volatilização; (3) estimar a formação de  $H_2S$  na fase líquida em um reator anaeróbio (UASB), e comparar a emissão de  $H_2S$  determinada experimentalmente com as predições de três modelos de emissão, considerando a formação e a volatilização de  $H_2S$  no balanço de massa dos modelos de emissão. Os principais mecanismos de remoção de  $H_2S$  no biofiltro foram a biodegradação e a oxidação química. A biodegradação foi o principal mecanismo de remoção de  $H_2S$  quando a oxidação química foi calculada por três dos quatro modelos de oxidação química investigados. *Stripping* e volatilização apresentaram mínimas contribuições para a remoção de  $H_2S$  no biofiltro. A velocidade de fricção mostrou fraca influência sobre o coeficiente global de transferência de massa para o  $H_2S$  determinado com túnel de vento, indicando que a volatilização do  $H_2S$  pode ser considerada independente da velocidade do vento quando a velocidade de fricção é menor que  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ . Para elevadas velocidades do vento, o  $H_2S$  pode exibir volatilização dependente da velocidade de fricção, como sugerido nos modelos de volatilização. O modelo WATER9 apresentou melhor concordância com os resultados experimentais, embora tenha superestimado o coeficiente global de transferência de massa para o  $H_2S$  por um fator de 4,0. Os demais modelos superestimaram o coeficiente global de transferência de massa para o  $H_2S$ . A formação de  $H_2S$  no reator UASB apresentou média de  $412,5 \mu\text{g s}^{-1}$ , equivalente a formação média específica de  $15,6 \mu\text{g m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , e mostrou ser majoritariamente devido ao consumo de acetato (66%), seguida do uso de hidrogênio (25%) e da degradação de propionato (9%). Os modelos TOXCHEM+ e WATER9 exibiram melhor habilidade em estimar a taxa de emissão total de  $H_2S$  no reator UASB. Os modelos de emissão investigados superestimaram a taxa de emissão de  $H_2S$  no decantador do reator. Entretanto, a predição dos modelos resultou dentro do intervalo de confiança de 95% para a taxa de emissão total média do reator, em seis de doze experimentos.

Palavras-chave: Sulfeto de hidrogênio; modelos de emissão; volatilização; formação de  $H_2S$ ; redução de sulfato; oxidação química.

## ABSTRACT

*Emission models of gases from wastewater treatment plants (WWTP) are based on a mass balance for each compound in the liquid phase of the treatment facility. This mass balance includes mechanisms of compound removal from liquid phase (volatilization, stripping, biodegradation, chemical oxidation), which result from its interaction with the reaction medium through physical, chemical and biological processes, typical of each treatment process. Emission of odorous gases from sewage treatment comprises a large number of compounds, where hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) is the main responsible by olfactory nuisance, due to its considerable emission rate and low recognition threshold (0.5 ppb). This compound is capable of causing adverse human health effects and lead to death in high concentrations. Aerobic treatment systems to domestic sewage can oxidize odorous compounds such as  $H_2S$  and convert them into non-odorous compounds. Anaerobic treatment of wastewater containing sulfate may lead to formation of  $H_2S$ , which can volatilize into the atmosphere and to cause environmental impact. Formation of  $H_2S$  is a process in which sulfate acts as electron acceptor during chemical oxidation of organic compounds in a reaction mediated by sulphate-reducing bacteria (SRB), which reduce sulfate in  $H_2S$ . This work aims (1) to verify the relevance of  $H_2S$  removal mechanism by chemical oxidation in a submerged aerated biofilter using four models for  $H_2S$  oxidation, (2) to investigate the effect of wind speed on volatilization of  $H_2S$  from quiescent surfaces in a wind tunnel and compare predictions of three volatilization models, (3) to estimate the formation of  $H_2S$  in the liquid phase from an anaerobic reactor (UASB) and compare experimental  $H_2S$  emission rates with predictions of three emission models which consider formation and volatilization of  $H_2S$  in their mass balance. The main mechanisms of  $H_2S$  removal in the biofilter were biodegradation and chemical oxidation. Biodegradation was the main mechanism of  $H_2S$  removal when chemical oxidation was calculated by three of the four oxidation models investigated. Stripping and volatilization presented minimal contributions to  $H_2S$  removal from biofilter. Friction velocity showed weak influence on the overall mass transfer coefficient of  $H_2S$  determined with the use of wind tunnel, pointing that the volatilization of  $H_2S$  can be considered nondependent of wind speed when a friction velocity is less than  $0.3 \text{ m s}^{-1}$ . At high wind speeds,  $H_2S$  volatilization can show dependence on friction velocity, as suggested by volatilization models. WATER9 model showed better agreement with experimental results, although it overestimated the overall mass transfer coefficient of  $H_2S$  by a factor of 4.0. Other models have overestimated the overall mass transfer coefficient of  $H_2S$ . The formation of  $H_2S$  at the UASB reactor presented an average of  $412.5 \mu\text{g s}^{-1}$ , equivalent to specific average formation of  $15.6 \mu\text{g m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , and was shown to be mainly due to consumption of acetate (66%), followed by consumption of hydrogen (25%) and propionate (9%). TOXCHEM+ and WATER9 models exhibited a better ability to estimate overall  $H_2S$  emission rate from UASB reactor. Emission models investigated overestimated  $H_2S$  emission rate from the settling compartment of UASB reactor. However, prediction of the models resulted within the range of 95% confidence interval of overall average emission rate from reactor, in six out of twelve experiments.*

*Key words: Hydrogen sulphide; emission models; volatilization;  $H_2S$  formation; sulphate reduction; chemical oxidation.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma indicando as principais atividades realizadas em cada etapa desta pesquisa. ....	30
Figura 3.1 – Mecanismos de remoção e de formação de um composto em um hipotético processo de tratamento. ....	33
Figura 3.2 – Representação esquemática dos processos de transferência de massa através dos filmes líquido e gasoso. ....	40
Figura 3.3 – Condições do esgoto em relação ao oxigênio dissolvido e potencial redox. ....	45
Figura 3.4 – Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (linha contínua) e na redução de sulfato (linha tracejada). ....	47
Figura 4.1 – Biofiltros aerados submersos da ETE-UFES: (a) vista frontal, (b) vista superior. ....	61
Figura 4.2 – Túnel de vento portátil posicionado na superfície do líquido no biofiltro aerado submerso para medida da concentração de H <sub>2</sub> S na fase gasosa. ....	62
Figura 4.3 – Representação esquemática do túnel de vento usado neste estudo. ....	68
Figura 4.4 – Perspectiva (a) e vista superior (b) do reator UASB, com indicação dos pontos de amostragem: (1) entrada; (2) saída; (3) torneiras das zonas de digestão e decantação; (4) interface líquido-gás; (5) biogás. ....	78
Figura 4.5 – Extração (SPME) de ácidos graxos voláteis com fibra absorvente. ....	83
Figura 4.6 – Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-14B. ....	83
Figura 4.7 – Câmara de fluxo posicionada sobre a superfície do líquido no decantador do reator UASB. ....	85
Figura 4.8 – Ilustração esquemática da divisão do decantador e das posições da câmara de fluxo. ....	85
Figura 4.9 – Estação meteorológica Vitória-A612 do INMET localizada próxima a ETE-UFES. ....	87
Figura 5.1 – Resultados para a concentração de H <sub>2</sub> S predita pelo modelo implementado com quatro formulações para a oxidação química: (a) Jolley e Forster (1985), (b) Wilmot <i>et al.</i> (1988), (c) Buisman <i>et al.</i> (1990), (d) Nielsen <i>et al.</i> (2004) <i>versus</i> concentrações de H <sub>2</sub> S determinadas experimentalmente. ....	90
Figura 5.2 – Valores medidos (experimentos 15 e 18) e preditos (todos os experimentos) para as taxas de emissão de H <sub>2</sub> S no BF. ....	92

Figura 5.3 – Fração removida de H <sub>2</sub> S medida e modelada. ....	93
Figura 5.4 – Resultado médio percentual para as contribuições dos mecanismos de volatilização, <i>stripping</i> , biodegradação e oxidação química para a remoção de H <sub>2</sub> S da fase líquida.....	94
Figura 5.5 – Efeito da velocidade de fricção sobre o coeficiente global de transferência de massa para o H <sub>2</sub> S. ....	97
Figura 5.6 – Coeficiente global de transferência de massa para o H <sub>2</sub> S medido e modelado. ..	98
Figura 5.7 – Balanço de massa para enxofre, considerando os compostos: sulfato, H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> na fase líquida, H <sub>2</sub> S no biogás, H <sub>2</sub> S no gás que volatiliza no decantador e sulfeto metálico precipitado no lodo do reator UASB. ....	107
Figura 5.8 – Taxas de formação de H <sub>2</sub> S no reator UASB e contribuição de cada substrato. .	111
Figura 5.9 – Concentração efluente de H <sub>2</sub> S no reator UASB medida e predita por três modelos de emissão. ....	112
Figura 5.10 – Relação concentração predita/concentração medida de H <sub>2</sub> S no efluente no reator UASB. ....	113
Figura 5.11 – Taxas de emissão de H <sub>2</sub> S preditas pelos modelos e determinadas experimentalmente (a barra vertical representa o intervalo de confiança de 95% para a taxa de emissão total média).....	114
Figura 5.12 – Resultados da análise de sensibilidade dos modelos de emissão: (a) temperatura do ar; (b) temperatura do líquido; (c) vazão afluente de esgoto; (d) tempo de detenção hidráulica; (e) velocidade do vento a 10 m de altura; (f) velocidade de fricção; (g) e (h) taxa de formação de H <sub>2</sub> S; (i) concentração afluente de H <sub>2</sub> S. ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Modelos de oxidação química para o H <sub>2</sub> S.....	39
Tabela 3.2 – Reações de degradação anaeróbia sulfetogênica em base molar.....	46
Tabela 3.3 – Parâmetros cinéticos para bactérias redutoras de sulfato (BRS).....	51
Tabela 4.1 – Matriz de Petersen com o mecanismo de remoção de H <sub>2</sub> S da fase líquida por oxidação química, e os demais mecanismos de remoção incluídos no balanço de massa da fase líquida do modelo de emissão de H <sub>2</sub> S.....	59
Tabela 4.2 – Descrição do leito dos biofiltros aerados submersos da ETE-UFES.....	60
Tabela 4.3 – Parâmetros de projeto, operacionais, cinéticos e físico-químicos utilizados como <i>input</i> no modelo.....	64
Tabela 4.4 – Formulações empregadas no modelo WATER9 para o cálculo de $k_L$ e $k_G$ em superfícies quiescentes. ....	66
Tabela 4.5 – Fatores de conversão usados no modelo para redução de sulfato. ....	73
Tabela 4.6 – Matriz de Petersen com os processos de redução de sulfato, formação e volatilização de H <sub>2</sub> S e decaimento de BRS.....	77
Tabela 4.7 – Parâmetros monitorados e métodos de medição.....	79
Tabela 4.8 – Parâmetros de projeto, meteorológicos, físico-químicos, coeficientes cinéticos e estequiométricos considerados na modelagem.....	89
Tabela 5.1 – Avaliação estatística dos resultados do modelo implementado com quatro formulações para a oxidação química. ....	91
Tabela 5.2 – Condições experimentais durante a volatilização do H <sub>2</sub> S no túnel de vento.....	95
Tabela 5.3 – Influência da velocidade do vento sobre o valor de $K_L$ para o H <sub>2</sub> S determinado experimentalmente comparado com valores preditos por três modelos de emissão. ....	96
Tabela 5.4 – Avaliação estatística dos resultados dos modelos para o coeficiente global de transferência de massa. ....	99
Tabela 5.5 – Estatística descritiva dos parâmetros monitorados na fase líquida afluyente e efluente do reator UASB ( $23 \leq n \leq 32$ ). ....	101
Tabela 5.6 – Concentração e taxa de emissão de H <sub>2</sub> S no biogás e na superfície livre do reator UASB. ....	102
Tabela 5.7 – Concentração de acetato e propionato no reator UASB.....	104
Tabela 5.8 – Concentração de sulfeto metálico no lodo do reator UASB.....	105

Tabela 5.9 – Características dos experimentos selecionados para a estimativa da formação de H <sub>2</sub> S no reator UASB.....	110
Tabela 5.10 – Avaliação estatística dos resultados dos modelos de emissão.....	113
Tabela 5.11 – Resultados da análise de sensibilidade do modelo de formação de H <sub>2</sub> S. ....	117
Tabela 5.12 – Valores dos parâmetros para análise de sensibilidade do modelo de emissão de H <sub>2</sub> S.....	121

## LISTA DE SIGLAS

AGV	ácidos graxos voláteis
AP-42	modelo de emissão da USEPA
BASTE	modelo de emissão comercial
BF	biofiltro aerado submerso
BRS	bactéria(s) redutora(s) de sulfato
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CINCI	modelo de emissão da USEPA
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico
CORAL	modelo de emissão comercial
COV	composto(s) orgânico(s) volátil(eis)
DBO <sub>5</sub>	demanda bioquímica de oxigênio
DA	Departamento de Administração
DEL	Departamento de Engenharia Elétrica
DFis	Departamento de Física
DQO	demanda química de oxigênio
DQui	Departamento de Química
ETE	estação(ões ) de tratamento de esgotos
ETE-UFES	estação de tratamento de esgotos da Universidade Federal do Espírito Santo
FA2	fator de dois
FB	viés fracional
FID	detector de ionização de chama
FS	desvio-padrão fracional
GC	cromatografia gasosa
IC	intervalo de confiança
IEMA	Instituto Estadual de Meio Ambiente
IFES	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LABSAN	Laboratório de Saneamento
LABCRON	Laboratório de Cromatografia

NMSE	erro quadrático médio normalizado
NQualiAr	Núcleo de Estudos da Qualidade do Ar
PC	computador pessoal
PPGEA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
PRPPG	Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
PTFE	politetrafluoretileno
SPME	micro-extração na fase sólida
SSV	sólidos suspensos voláteis
ST	sólidos totais
TDH	tempo de detenção hidráulica
TOXCHEM	modelo de emissão comercial
TOXCHEM+	modelo de emissão comercial
UASB	reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA
WATER8	modelo de emissão da USEPA
WATER9	modelo de emissão da USEPA - (versão atualizada do modelo WATER8)

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	área [ $\text{m}^2$ ]
$a$	área interfacial específica [ $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ]
$A_c$	área da câmara de fluxo [ $\text{m}^2$ ]
$A_i$	área do setor $i$ na interface líquido-gás [ $\text{m}^2$ ]
$A_t$	área total da interface líquido-gás [ $\text{m}^2$ ]
$b$	coeficiente estequiométrico [-]
$C$	concentração efluente do composto [ $\text{mg L}^{-1} = \text{g m}^{-3}$ ]
$c$	coeficiente estequiométrico [-]
$C_A$	concentração da substância $A$ [ $\text{mg L}^{-1} = \text{g m}^{-3}$ ]
$C_{\text{cel}}$	número de células na amostra [células $\text{L}^{-1}$ ]
$C_G$	concentração do composto na fase gasosa [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$\bar{C}_G$	concentração média do composto na fase gasosa [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$C_{G,i}$	concentração do composto na fase gasosa da interface gás-líquido [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$C_{G,0}$	concentração do composto na fase gasosa tomada na fronteira superior do filme gasoso [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$C_{G,\infty}$	concentração do composto na fase gasosa tomada longe da interface gás-líquido [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$C_{\text{iodo}}$	normalidade da solução de iodo [N]
$C_L$	concentração do composto no efluente da fase líquida [ $\text{mg L}^{-1} = \text{g m}^{-3}$ ]
$C_{L,i}$	concentração do composto na fase líquida da interface líquido-gás [ $\text{mg L}^{-1} = \text{g m}^{-3}$ ]
$C_{L,0}$	concentração do composto na fase líquida tomada na fronteira inferior do filme líquido [ $\text{mg L}^{-1} = \text{g m}^{-3}$ ]
$C_{L,\infty}$	concentração do composto na fase líquida tomada longe da interface líquido-gás [ $\text{mg L}^{-1} = \text{g m}^{-3}$ ]
$C_o$	concentração afluyente do composto de interesse [ $\text{mg L}^{-1} = \text{g m}^{-3}$ ]
$C_{O_2}$	concentração de oxigênio na água [ $\text{mg L}^{-1} = \text{g m}^{-3}$ ]
$C_S$	concentração do composto na fase sólida [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$C_{\text{tio}}$	normalidade da solução de tiosulfato de sódio [N]

$d$	coeficiente estequiométrico [-]
$D$	profundidade do tanque [m]
$D_{AB}$	difusividade molecular da substância $A$ através da substância $B$ [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$d_e$	diâmetro efetivo [m]
$D_G$	difusividade molecular do composto no ar [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$d_G$	espessura do filme gasoso [m]
$D_L$	difusividade molecular do composto na água [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$d_L$	espessura do filme líquido [m]
$D_{L,eter}$	difusividade molecular do éter na água [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$D_{L,O_2}$	difusividade molecular do oxigênio na água [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$E$	taxa de emissão [ $\text{g s}^{-1}$ ; $\mu\text{g s}^{-1}$ ]
$e$	coeficiente estequiométrico [-]
$F$	taxa de formação do composto [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$f$	coeficiente de produção estequiométrica [-]
$f_{H_2S,Acet}$	coeficiente de produção estequiométrica de $\text{H}_2\text{S}$ por redução de sulfato com consumo de acetato [ $\text{g H}_2\text{S g}^{-1}$ substrato]
$f_{H_2S,Hidro}$	coeficiente de produção estequiométrica de $\text{H}_2\text{S}$ por redução de sulfato com consumo de hidrogênio [ $\text{g H}_2\text{S g}^{-1}$ substrato]
$f_{H_2S,i}$	coeficiente de produção estequiométrica de $\text{H}_2\text{S}$ por redução de sulfato com consumo de substrato $i$ [ $\text{g H}_2\text{S g}^{-1}$ substrato]
$f_{H_2S,Prop}$	coeficiente de produção estequiométrica de $\text{H}_2\text{S}$ por redução de sulfato com consumo de propionato [ $\text{g H}_2\text{S g}^{-1}$ substrato]
$F_i$	taxa cinética de formação de $\text{H}_2\text{S}$ com consumo do substrato $i$ [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$f_{SO_4,Acet}$	coeficiente estequiométrico de utilização de sulfato devido ao consumo de acetato [ $\text{g SO}_4^{2-} \text{g}^{-1}$ substrato]
$f_{SO_4,Hidro}$	coeficiente estequiométrico de utilização de sulfato devido ao consumo de hidrogênio [ $\text{g SO}_4^{2-} \text{g}^{-1}$ substrato]
$f_{SO_4,i}$	coeficiente estequiométrico de utilização de sulfato devido ao consumo do substrato $i$ [ $\text{g SO}_4^{2-} \text{g}^{-1}$ substrato]
$f_{SO_4,Prop}$	coeficiente estequiométrico de utilização de sulfato devido ao consumo de propionato [ $\text{g SO}_4^{2-} \text{g}^{-1}$ substrato]

$H$	constante da lei de Henry [ $\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ; $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ]
$H_c$	constante da lei de Henry para o composto [-]
$i_{\text{biomassa/cel}}$	peso seco de uma célula bacteriana [ $\text{mg célula}^{-1}$ ]
$I_{H_2S_i}$	função de inibição devido ao uso do composto $i$ como substrato [-]
$J$	fluxo do composto [ $\text{g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]
$J_A$	fluxo da substância $A$ [ $\text{g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]
$J_G$	fluxo do composto através do filme gasoso [ $\text{g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]
$J_i$	fluxo do composto no setor $i$ [ $\text{g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]
$\bar{J}_i$	fluxo médio do composto no setor $i$ [ $\text{g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]
$J_L$	fluxo do composto através do filme líquido [ $\text{g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]
$k_o$	constante de oxidação química do $\text{H}_2\text{S}$ [ $(\text{mg}_C \text{ L}^{-1})^{1-m} (\text{mg}_{O_2} \text{ L}^{-1})^{-n} \text{ s}^{-1}$ ]
$K_1$	constante da primeira dissociação do $\text{H}_2\text{S}$ [-]
$k_1$	constante de oxidação química do $\text{HS}^-$ [ $(\text{mg}_C \text{ L}^{-1})^{1-m} (\text{mg}_{O_2} \text{ L}^{-1})^{-n} \text{ s}^{-1}$ ]
$k_b$	constante de biodegradação de primeira ordem [ $\text{m}^3(\text{g s})^{-1}$ ]
$k_d$	constante de decaimento bacteriano [ $\text{s}^{-1}$ ; $\text{h}^{-1}$ ; $\text{d}^{-1}$ ]
$k_{d,Acet}$	constante de decaimento de BRS consumindo acetato [ $\text{s}^{-1}$ ]
$k_{d,Hidro}$	constante de decaimento de BRS consumindo hidrogênio [ $\text{s}^{-1}$ ]
$k_{d,Prop}$	constante de decaimento de BRS consumindo propionato [ $\text{s}^{-1}$ ]
$k_G$	coeficiente de transferência de massa do composto na fase gasosa [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$k_L$	coeficiente de transferência de massa do composto na fase líquida [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$K_L$	coeficiente de transferência de massa global [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$K_{L,j}$	coeficiente de transferência de massa global para a espécie $j$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$K_{L,O_2}$	coeficiente de transferência de massa global para o oxigênio [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$k_{max}$	constante de máxima biodegradação [ $\text{g s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ]
$K_p$	coeficiente de partição sólido-líquido [ $\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$ ]
$k_q$	constante de proporcionalidade da reação química [ $(\text{mg}_C \text{ L}^{-1})^{1-m} (\text{mg}_B \text{ L}^{-1})^{-n} \text{ s}^{-1}$ ]
$K_s$	constante de meia saturação [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$K_{s,Acet}$	constante de meia saturação para acetato [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$K_{s,Hidro}$	constante de meia saturação para hidrogênio [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$K_{s,i}$	constante de meia saturação para o substrato $i$ [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$K_{s,Prop}$	constante de meia saturação para propionato [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$K_{s,SO_4}$	constante de meia saturação para sulfato [ $\text{g m}^{-3}$ ]

$K_{s,SO4,Acet}$	constante de meia saturação para sulfato com consumo de acetato [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$K_{s,SO4,Hidro}$	constante de meia saturação para sulfato com consumo de hidrogênio [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$K_{s,SO4,i}$	constante de meia saturação para sulfato com consumo do substrato $i$ [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$K_{s,SO4,Prop}$	constante de meia saturação para sulfato com consumo de propionato [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$L$	distância linear da superfície do tanque na direção do vento [m]
$m_{amostra}$	massa da amostra [g]
$m_{lodo}$	massa total de lodo no reator [kg]
$M_c$	massa molecular do composto [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$M_G$	massa molecular do ar [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$M_L$	massa molecular da água [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$pH$	potencial hidrogeniônico [-]
$pK_1$	constante da primeira dissociação do $\text{H}_2\text{S}$ [-]
$Q$	vazão volumétrica de esgoto [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ]
$Q_G$	vazão volumétrica de ar [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ]
$Q_w$	vazão volumétrica de lodo de descarte [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ]
$R$	constante universal dos gases [ $\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
$r$	coeficiente de correlação de Pearson [-]
$R_{ab}$	taxa de remoção do composto por absorção [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$R_{ad}$	taxa de remoção do composto por adsorção [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$R_{bio}$	taxa de remoção do composto por biodegradação [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$R_{bio,SO4,i}$	taxa de redução de sulfato por BRS consumindo o substrato $i$ [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$R_p$	taxa de remoção do composto por precipitação [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$R_q$	taxa de remoção do composto por oxidação química [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$R_s$	taxa de remoção do composto por <i>stripping</i> [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$R_v$	taxa de remoção do composto por volatilização [ $\text{g s}^{-1}$ ]
$S$	concentração de substrato [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$S_{Acet}$	concentração de acetato [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$Sc_G$	número de Schmidt para o composto na fase gasosa [-]
$Sc_L$	número de Schmidt para o composto na fase líquida [-]
$S_{Hidro}$	concentração de hidrogênio [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$S_i$	concentração de substrato $i$ [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$S_M$	concentração de sulfeto metálico [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]
$S_{Prop}$	concentração de propionato [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

$S_{SO4}$	concentração de sulfato [ $\text{g m}^{-3}$ ]
$S_T$	concentração de sulfeto total [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$T$	temperatura do líquido [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$t$	tempo [s]
$t_o$	tempo inicial [s]
$T_G$	temperatura do ar [K; $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_L$	temperatura do líquido [K; $^{\circ}\text{C}$ ]
$\bar{u}$	velocidade média do vento na altura da fonte [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$U_{\infty}$	velocidade do vento na altura da camada limite [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$U^*$	velocidade de fricção [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$U_{10}$	velocidade do vento a 10 metros de altura [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$\overline{UA}$	umidade absoluta média [ $\text{kg O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ ar}$ ]
$\overline{UR}$	umidade relativa média [%]
$U_{ref}$	velocidade do vento na altura de referência [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$U_z$	velocidade do vento na altura $z$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$V$	volume do tanque [ $\text{m}^3$ ]
$V_{amostra}$	volume da amostra [mL]
$V_{bio}$	volume gasto de biogás [mL]
$V_{iodo}$	volume gasto de solução de iodo [mL]
$V_{sol}$	volume da solução [mL]
$V_{tio}$	volume gasto da solução de tiosulfato de sódio [mL]
$X$	concentração de biomassa [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$X_{Acet}$	concentração de BRS consumindo acetato [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$X_{Hidro}$	concentração de BRS consumindo hidrogênio [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$X_i$	concentração de BRS consumindo o substrato $i$ [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$X_{Prop}$	concentração de BRS consumindo propionato [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$X_s$	concentração de partículas sólidas ou biomassa [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$Y$	produção bruta de bactérias por unidade de massa de substrato removido [g biomassa $\text{g}^{-1}$ substrato]
$Y_{Acet}$	produção bruta por unidade de massa de acetato [g biomassa $\text{g}^{-1}$ substrato]
$Y_{Hidro}$	produção bruta por unidade de massa de hidrogênio [g biomassa $\text{g}^{-1}$ substrato]
$Y_i$	produção bruta por unidade de massa do substrato $i$ [g biomassa $\text{g}^{-1}$ substrato]

$Y_{Prop}$	produção bruta por unidade de massa de propionato [g biomassa g <sup>-1</sup> substrato]
$z$	altura, coordenada [m]
$z_o$	comprimento de rugosidade superficial [m]
$Z_r$	altura da camada limite [m]
$z_{ref}$	altura de referência [m]

### **Letras gregas**

$\alpha$	fração do enxofre total presente na forma não ionizada (H <sub>2</sub> S) [-]
$\kappa$	constante de von Karman [-]
$\mu$	taxa específica de crescimento celular [s <sup>-1</sup> ; h <sup>-1</sup> ; d <sup>-1</sup> ]
$\mu_G$	viscosidade dinâmica do ar [g cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\mu_L$	viscosidade dinâmica da água [g cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\mu_{max,Acet}$	taxa específica máxima de crescimento de BRS consumindo acetato [s <sup>-1</sup> ]
$\mu_{max,Hidro}$	taxa específica máxima de crescimento de BRS consumindo hidrogênio [s <sup>-1</sup> ]
$\mu_{max}$	taxa específica máxima de crescimento celular [s <sup>-1</sup> ; h <sup>-1</sup> ; d <sup>-1</sup> ]
$\mu_{max,Prop}$	taxa específica máxima de crescimento de BRS consumindo propionato [s <sup>-1</sup> ]
$\bar{\rho}_{amostra}$	massa específica média da amostra [mg kg <sup>-1</sup> ]
$\rho_c$	massa específica do composto na fase líquida [g cm <sup>-3</sup> ]
$\rho_G$	massa específica do ar [g cm <sup>-3</sup> ]
$\rho_L$	massa específica da água [g cm <sup>-3</sup> ]
$\sigma$	desvio-padrão

### **Sobrescrito**

$m, n$	ordem da reação
$p$	expoente da lei de potência

### **Subscrito**

0	fronteira inferior do filme líquido; fronteira superior do filme gasoso
o	afluente

<i>A</i>	substância
<i>Acet</i>	Acetato
<i>B</i>	substância
<i>G</i>	fase gasosa
<i>Hidro</i>	Hidrogênio
<i>i</i>	substrato; interface líquido-gás; setor
<i>j</i>	mecanismo de remoção
<i>L</i>	fase líquida
<i>O</i>	observado (medido)
<i>P</i>	predito
<i>Prop</i>	Propionato
<i>t</i>	total

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>31</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>32</b>
3.1 MODELOS DE EMISSÃO DE GASES EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS.....	32
3.1.1 Balanço de massa.....	32
3.1.2 Modelos de emissão livres e comerciais .....	34
3.2 MECANISMO DE REMOÇÃO DE H <sub>2</sub> S DA FASE LÍQUIDA POR OXIDAÇÃO QUÍMICA .....	36
3.2.1 Cinética química e taxa de reação .....	36
3.2.2 Modelos de oxidação química para o H <sub>2</sub> S.....	37
3.3 MECANISMO DE REMOÇÃO DE H <sub>2</sub> S DA FASE LÍQUIDA POR VOLATILIZAÇÃO .....	39
3.3.1 Volatilização de gases em superfície quiescente.....	39
3.3.2 Volatilização do H <sub>2</sub> S em superfície quiescente.....	42
3.4 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE H <sub>2</sub> S NA FASE LÍQUIDA POR REDUÇÃO BIOLÓGICA DE SULFATO .....	44
3.4.1 Bioquímica e microbiologia da redução de sulfato .....	44
3.4.2 Taxa cinética de redução de sulfato e formação de H <sub>2</sub> S.....	48
3.4.3 Fatores que afetam a redução de sulfato.....	52
3.5 OUTROS MECANISMOS DE REMOÇÃO.....	54
3.5.1 Stripping .....	54
3.5.2 Biodegradação .....	55
3.5.3 Adsorção.....	56
3.5.4 Absorção.....	56
3.5.5 Assimilação .....	56
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>57</b>
4.1 MODELO DE EMISSÃO PARA A ESTIMATIVA DA TAXA DE EMISSÃO DE H <sub>2</sub> S.....	57
4.2 REMOÇÃO DE H <sub>2</sub> S POR OXIDAÇÃO QUÍMICA: DESCRIÇÃO DOS MODELOS UTILIZADOS E DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS .....	58
4.2.1 Modelos de remoção de H <sub>2</sub> S por oxidação química.....	58
4.2.2 Características do biofiltro aerado submerso .....	60
4.2.3 Medidas de parâmetros na fase líquida.....	61
4.2.4 Medida da taxa de emissão de H <sub>2</sub> S com túnel de vento portátil.....	62
4.2.5 Medidas dos parâmetros meteorológicos .....	62
4.2.6 Implementação dos modelos e parâmetros utilizados .....	63
4.3 REMOÇÃO DE H <sub>2</sub> S POR VOLATILIZAÇÃO: DESCRIÇÃO DOS MODELOS UTILIZADOS E DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS .....	64
4.3.1 Modelos de remoção de H <sub>2</sub> S por volatilização.....	64
4.3.1.1 Modelo WATER9 .....	64
4.3.1.2 Modelo TOXCHEM+.....	66
4.3.1.3 Modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001).....	67

4.3.2	Características do túnel de vento (em laboratório).....	67
4.3.3	Medidas da velocidade do vento e de fricção e da temperatura no ar .....	68
4.3.4	Medidas da concentração de H <sub>2</sub> S na fase líquida .....	69
4.3.5	Estimativa do coeficiente de transferência de massa usando medidas na fase líquida .....	70
4.3.6	Implementação dos modelos e parâmetros físico-químicos utilizados .....	71
4.4	FORMAÇÃO DE H <sub>2</sub> S POR REDUÇÃO BIOLÓGICA DE SULFATO: DESCRIÇÃO DO MODELO UTILIZADO E DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS .....	72
4.4.1	Modelo de formação de H <sub>2</sub> S por redução biológica de sulfato .....	72
4.4.2	Características do reator UASB.....	76
4.4.3	Medidas nas fases sólida, líquida e gasosa do reator UASB .....	78
4.4.3.1	Medidas de sulfeto total e H <sub>2</sub> S dissolvido .....	80
4.4.3.2	Medida de H <sub>2</sub> S no biogás .....	80
4.4.3.3	Medida de sulfeto metálico no lodo .....	81
4.4.3.4	Medida de sulfato .....	81
4.4.3.5	Medidas da demanda química de oxigênio e parâmetros físico-químicos .....	82
4.4.3.6	Medidas da concentração de acetato e propionato .....	82
4.4.4	Medida da taxa de emissão com câmara de fluxo .....	84
4.4.5	Medidas dos parâmetros meteorológicos .....	86
4.4.6	Implementação do modelo e parâmetros utilizados .....	87
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>90</b>
5.1	INFLUÊNCIA DO MECANISMO DE REMOÇÃO DE H <sub>2</sub> S POR OXIDAÇÃO QUÍMICA NA TAXA DE EMISSÃO NO BIOFILTRO AERADO SUBMERSO .....	90
5.1.1	Concentração efluente de H <sub>2</sub> S no BF .....	90
5.1.2	Taxa de emissão de H <sub>2</sub> S no BF .....	92
5.1.3	Contribuição da oxidação química na remoção de H <sub>2</sub> S no BF.....	93
5.2	EFEITO DA VELOCIDADE DE FRICÇÃO NA TAXA DE EMISSÃO DE H <sub>2</sub> S EM SUPERFÍCIES QUIESCENTES .....	94
5.2.1	Coefficiente global de transferência de massa para o H <sub>2</sub> S .....	94
5.2.2	Influência da velocidade de fricção no coeficiente global de transferência de massa para o H <sub>2</sub> S.....	97
5.2.3	Comparação entre os coeficientes de transferência de massa obtidos experimentalmente e pelos modelos investigados.....	98
5.3	AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE FORMAÇÃO DE H <sub>2</sub> S POR REDUÇÃO DE SULFATO NO REATOR UASB .....	101
5.3.1	Avaliação de parâmetros monitorados nas fases sólida, líquida e gasosa no reator UASB .....	101
5.3.1.1	Fase líquida.....	101
5.3.1.2	Fase gasosa .....	102
5.3.1.3	Fase sólida (amostra de lodo bruto da zona de digestão) .....	103
5.3.2	Balanço de massa para o enxofre no reator UASB .....	105
5.3.3	Formação de H <sub>2</sub> S no reator UASB .....	108
5.3.3.1	Estimativa da concentração de hidrogênio e de BRS no reator UASB .....	108
5.3.3.2	Estimativa da formação de H <sub>2</sub> S no reator UASB.....	109
5.3.4	Concentração de H <sub>2</sub> S no efluente do reator UASB .....	111
5.3.5	Taxa de emissão de H <sub>2</sub> S no reator UASB .....	114
5.3.6	Análise de sensibilidade do modelo de formação de H <sub>2</sub> S .....	115
5.3.7	Análise de sensibilidade dos modelos de emissão de H <sub>2</sub> S .....	120

<b>6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>126</b>
6.1 CONCLUSÕES .....	126
6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	129
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>130</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente conscientização ambiental e a constante busca pela melhoria da qualidade de vida dos habitantes de centros urbanos têm desencadeado uma pressão popular sobre os órgãos ambientais com respeito à fiscalização e controle das atividades empresariais e industriais potencialmente poluidoras. Esse fenômeno tem incentivado os empreendimentos, nos mais variados segmentos de atuação, a revisarem sua cadeia produtiva visando à implantação de mecanismos que permitam se ajustarem a uma forma de produção ambientalmente menos agressiva, que hoje é mundialmente conhecida por “produção limpa”.

Empreendimentos relacionados ao saneamento ambiental, como aterros sanitários e estações de tratamento de esgotos (ETE), se vêem diante da necessidade de avaliarem suas emissões gasosas odorantes, objetivando reduzir os eventuais impactos sobre os meios ambiente e antrópico. Esse fato tem colaborado para estimular o uso e desenvolvimento de modelos matemáticos que permitam estimar emissões atmosféricas de diversos processos de tratamento de efluentes, de forma relativamente rápida e barata.

Esses modelos foram originalmente desenvolvidos, a partir dos anos 80, para a estimativa da emissão atmosférica de gases provenientes de sistemas de coleta e tratamento de esgotos sanitários e industriais. Eles são baseados em um balanço de massa realizado para cada composto de interesse presente na fase líquida em uma determinada unidade de tratamento. Nesse balanço de massa são incluídos os mecanismos responsáveis pela remoção do composto da fase líquida. Esses mecanismos de remoção representam processos físicos, químicos e biológicos resultantes da interação do composto com o meio reacional, e são típicos de cada unidade de tratamento de esgotos que compõem a ETE.

Sob a perspectiva da poluição do ar, o mais importante mecanismo de remoção incluído no balanço de massa da fase líquida é o mecanismo de volatilização, pois é ele o responsável pela transferência de massa do composto do seio da massa líquida para a fase gasosa. Esse mecanismo, portanto, contribui para emissão atmosférica do composto. A volatilização em processos de tratamento de esgotos, pode simplesmente decorrer do gradiente de concentração do composto na interface líquido-gás, ou ser induzida pela ação de vento em superfícies quiescentes ou agitadas, aeração forçada (mecânica), queda do filme líquido sobre um vertedor, escoamento do líquido em um canal, etc.

Outro mecanismo de remoção da fase líquida que contribui para a emissão atmosférica do composto é denominado *stripping*. Este mecanismo ocorre em processos de tratamento que empregam aeração por ar difuso, nos quais as bolhas formadas pela injeção de ar na massa líquida impregnam-se do composto, remetendo-o à atmosfera ao alcançarem a superfície do líquido. Esse mecanismo de remoção, em conjunto com o mecanismo de volatilização, constituem a emissão atmosférica global do composto em uma unidade de tratamento da ETE.

Os mecanismos de biodegradação do composto por atividade microbiana e adsorção a partículas sólidas e biomassa são, geralmente, considerados nos modelos de emissão e contribuem para a remoção do composto na fase líquida. Todavia esses mecanismos não redundam em emissão do composto para a atmosfera. Embora não seja comumente incluído nos modelos de emissão, o mecanismo remoção do composto da fase líquida por oxidação química pode também ser uma importante forma de remoção em sistemas aeróbios de tratamento de esgotos (SANTOS *et al.*, 2009) e também não resultam em emissão atmosférica.

Diversos modelos para estimar a emissão atmosférica de gases em sistemas de coleta e tratamento de esgotos são reportados na literatura: (i) sistemas de coleta - CORAL (CORSI, CHANG e SCHROEDER, 1992), Hvitved-Jacobsen, Vollertsen e Tanaka (2000); Yongsiri, Vollertsen e Hvitved-Jacobsen (2004); (ii) sistemas de tratamento - Namkung e Rittmann (1987), BASTE (CORSI e CARDI, 1991), CINCI (GOVIND, LAI e DOBBS, 1991), TOXCHEM (MELCER *et al.*, 1994), WATER8 (USEPA, 1994), AP-42 (USEPA, 1995), Gostelow, Parsons e Cobb (2001), WATER9 (USEPA, 2001), TOXCHEM+ (ENVIROMEGA, 2004). Esses modelos diferem significativamente nos tipos de sistemas de coleta/tratamento de esgotos que podem ser modelados, bem como nas formulações empregadas para quantificar cada mecanismo de remoção incluído no balanço de massa.

Santos *et al.* (2006) investigaram a emissão atmosférica de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em uma ETE experimental, composta da associação em série de um reator UASB seguido de biofiltros aerados submersos. Esse estudo avaliou as formulações empregadas em quatro diferentes modelos de emissão reportados na literatura, e constatou que embora os modelos apresentem resultados consistentes com dados experimentais, as formulações empregadas no cálculo dos mecanismos de remoção utilizados são consideravelmente diferentes.

A emissão de gases odorantes durante o tratamento de esgotos pode compreender um grande número de compostos (sulfurosos, nitrogenados, ácidos voláteis, aldeídos e cetonas). Todavia, o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é o principal responsável por queixas relacionadas a odor encaminhadas pela população aos órgãos ambientais. Assim, o  $H_2S$  tem sido geralmente empregado como um marcador de odor de esgoto devido a sua considerável taxa de emissão e ao seu baixo limite de detecção e reconhecimento (0,5 ppb). Ademais, Gostelow e Parsons (2000) apresentaram uma série de vantagens em usar o  $H_2S$  como um indicador da concentração global de odor. Em altas concentrações, o  $H_2S$  é capaz de causar efeitos adversos à saúde de operadores de ETE, podendo levar a morte em concentrações superiores a 320 ppm (WHO, 2000). O  $H_2S$  é também altamente corrosivo na fase gasosa, e sua emissão não controlada pode causar problemas no sistema de reaproveitamento de biogás em ETE. Na fase líquida ele está associado a corrosão em sistemas de coleta de esgotos.

Os biofiltros aerados submersos constituem em uma tecnologia concebida para realizar a oxidação da matéria orgânica e a remoção de sólidos suspensos em esgotos domésticos, e são geralmente empregados no pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Esses sistemas são também capazes de oxidar biologicamente compostos odorantes (como o  $H_2S$ ) devido aos microrganismos que crescem no biofilme aderido ao meio poroso usado no preenchimento do biofiltro, e podem também oxidá-los quimicamente pela ação direta do oxigênio.

Superfícies quiescentes são caracterizadas pelo baixo nível de agitação na interface líquido-ar e são comuns em ETE. Tanques de sedimentação primários e secundários, lagoas de estabilização, tanques de equalização, etc., constituem extensas superfícies quiescentes que podem representar significativas fontes de área para a volatilização dos compostos odorantes para a atmosfera.

Durante o tratamento anaeróbio de esgoto doméstico contendo sulfato pode ocorrer a formação de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) na fase líquida, que em condições favoráveis ( $pH < 10$ ), é capaz de volatilizar para atmosfera e causar incômodo olfativo. O mecanismo bioquímico da produção de sulfeto é um processo no qual sulfato e outros compostos de enxofre atuam como aceptor de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos, reduzindo-os a sulfato numa reação mediada através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias, conhecido como bactérias redutoras de sulfato (CHERNICHARO, 1997). A

literatura reporta processos de redução de sulfato e formação de  $H_2S$  modelados através de uma dual cinética de Monod, que considera simultaneamente dois substratos limitantes (sulfato e uma fonte de carbono) (KALYUZHNYI e FEDOROVICH, 1998). Assim, como os atuais modelos de emissão atmosférica não incorporam um mecanismo capaz de quantificar a formação de um composto na fase líquida, esse modelo cinético pode ser incluído no balanço de massa realizado nos modelos de emissão para quantificar a formação de  $H_2S$  em processos de tratamento anaeróbio de esgotos domésticos.

Portanto, este presente trabalho alveja três pontos principais: (1) verificar a influência do mecanismo de remoção de  $H_2S$  por oxidação química em um biofiltro aerado submerso; (2) investigar o efeito da velocidade do vento sobre a volatilização de  $H_2S$  em superfícies quiescentes; (3) avaliar a influência do mecanismo de formação de  $H_2S$  devido ao processo de redução de sulfato sobre a emissão de  $H_2S$  em um reator anaeróbio.

Há que se destacar a originalidade desses objetivos, uma vez que o mecanismo de remoção de  $H_2S$  da fase líquida por oxidação química e o mecanismo de formação de  $H_2S$  por redução biológica de sulfato não são habitualmente empregados nos modelos de emissão atmosférica existentes atualmente; e que de acordo com a literatura consultada, o mecanismo remoção de  $H_2S$  por volatilização em fontes de área foi investigado experimentalmente em apenas um trabalho (*e.g.* AROGO *et al.*, 1999).

Após esta breve introdução, o Capítulo 2 apresenta os objetivos da pesquisa, tanto o objetivo geral como os objetivos específicos.

O Capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica envolvendo a modelagem da emissão de  $H_2S$  em sistemas de tratamento de esgotos; os mecanismos de remoção da fase líquida por volatilização e oxidação química; bem como o processo de formação de  $H_2S$  devido a reação de redução de sulfato.

As principais metodologias e aparatos utilizados na realização dos experimentos que subsidiam os modelos empregados nesta pesquisa são apresentados no Capítulo 4. Os detalhes do experimento envolvendo túnel de vento para avaliar a volatilização de  $H_2S$ , bem como os modelos usados para estimar os coeficientes de transferência de massa para o  $H_2S$  nas fases líquida e gasosa são mostrados. A estratégia e análises utilizadas no monitoramento de um

biofiltro aerado submerso e de um reator UASB para investigar, respectivamente, a oxidação química e formação de  $H_2S$ , são também reportadas.

No Capítulo 5 são apresentados os principais resultados deste estudo. Inicialmente, são mostrados os resultados obtidos para a taxa de oxidação química do  $H_2S$  no biofiltro aeróbio predita por quatro diferentes modelos; em seguida são discutidos os resultados da volatilização de  $H_2S$  em túnel de vento e a qualidade da predição dos modelos de volatilização; e finalmente são apresentadas as estimativas para a formação e emissão de  $H_2S$  em um reator UASB.

Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as relevantes conclusões deste estudo e as principais recomendações para trabalhos futuros.

As principais atividades realizadas em cada etapa desta pesquisa, bem como os artigos elaborados em decorrência deste estudo, estão indicadas no fluxograma da Figura 1.1.

Os artigos mostrados na Figura 1.1 são relacionados a seguir:

- Artigo nº 0: Modelling hydrogen sulphide emission in a WWTP with UASB reactor followed by aerobic biofilters. Water Science and Technology. 2006.
- Artigo nº 1: Kinetic models of hydrogen sulphide formation in anaerobic bioreactors. Submetido para a Water Research. 2011.
- Artigo nº 2: Dynamic flux chamber measurements of hydrogen sulphide emissions from an Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor. 4th IWA Conference on Odours and VOCs. 2011.
- Artigo nº 3: Hydrogen sulphide volatilization from quiescent surfaces. 3rd IWA Conference on Odours and VOCs. 2008.
- Artigo nº 4: Hydrogen sulphide volatilization from quiescent surfaces at wastewater treatment plants. Submetido para a Atmospheric Environment. 2011.
- Artigo nº 5: Mathematical modelling of hydrogen sulphide emission and removal in aerobic biofilters comprising chemical oxidation. Water Research. 2009.
- Artigo nº 6: Modelagem matemática da formação e emissão de gás sulfídrico em reatores anaeróbios do tipo UASB. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2011.

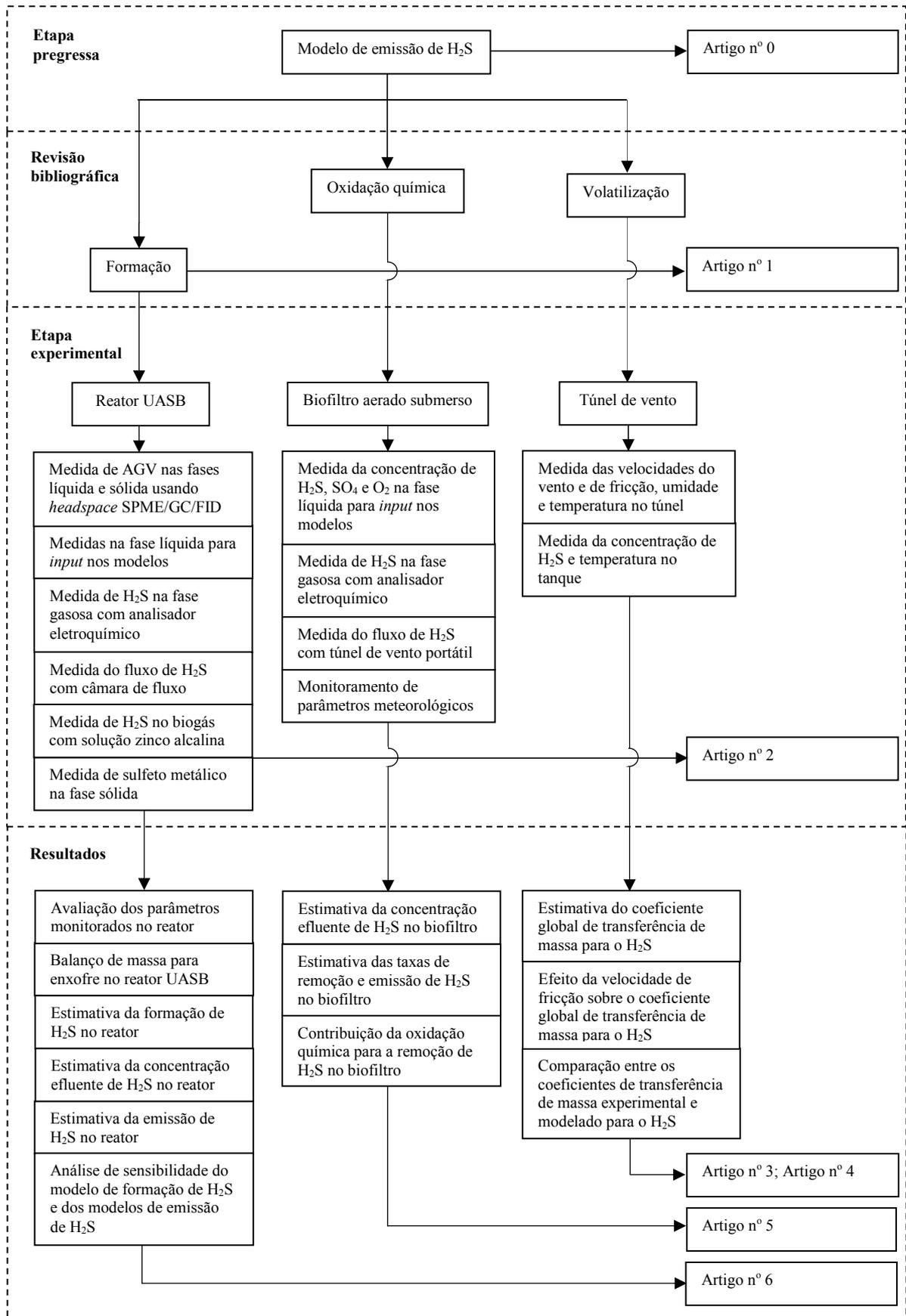


Figura 1.1 – Fluxograma indicando as principais atividades realizadas em cada etapa desta pesquisa.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem como objetivo principal investigar os mecanismos de remoção de H<sub>2</sub>S por volatilização (em superfícies líquidas livres) e oxidação química (em processo de tratamento aerado) empregados nos modelos de emissão atmosférica de gases em estações de tratamento de esgotos, assim como o mecanismo de formação de H<sub>2</sub>S devido ao processo de redução de sulfato (em processo de tratamento anaeróbio) que influencia o balanço de massa para a fase líquida efetuado nos modelos de emissão atmosférica.

### 2.2 Objetivos específicos

- Comparar as estimativas para a remoção de H<sub>2</sub>S em um biofiltro aerado submerso considerando o mecanismo de oxidação química proposto por quatro diferentes modelos de oxidação química reportados na literatura (JOLLEY e FORSTER, 1985; WILMOT *et al.*, 1988; BUISMAN *et al.*, 1990; NIELSEN *et al.*, 2004);
- Avaliar a importância relativa do mecanismo de oxidação química na remoção de H<sub>2</sub>S em um biofiltro aerado submerso;
- Investigar a volatilização do H<sub>2</sub>S a partir de superfície líquida quiescente em um túnel de vento sob diferentes velocidades de fricção;
- Comparar os valores do coeficiente global de transferência de massa para o H<sub>2</sub>S, obtidos experimentalmente e preditos por três diferentes modelos de volatilização (WATER9; TOXCHEM+; GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001);
- Estimar a taxa de formação de H<sub>2</sub>S em um reator UASB devido do processo de redução biológica de sulfato usando modelo cinético reportado na literatura (KALYUZHNYI e FEDOROVICH, 1998);
- Analisar a sensibilidade dos parâmetros usados no modelo de formação de H<sub>2</sub>S sobre as taxas de formação e de emissão, e sobre a concentração de H<sub>2</sub>S efluente;
- Avaliar a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S em um reator UASB predita por três diferentes modelos de emissão considerando os mecanismos de formação e volatilização de H<sub>2</sub>S, e compará-las com taxas de emissão de H<sub>2</sub>S determinadas experimentalmente.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão sobre modelos de emissão de gases em estações de tratamento de esgotos. Os principais mecanismos de remoção de um composto da fase líquida, comumente empregados no balanço de massa dos modelos de emissão são revisados, que inclui os mecanismos de remoção por oxidação química e volatilização, discutidos em detalhes nas seções 3.2 e 3.3, respectivamente. O mecanismo de formação (para o H<sub>2</sub>S) é apresentado na seção 3.4. A descrição dos relevantes aspectos relacionados ao processo anaeróbio de redução de sulfato e formação de H<sub>2</sub>S, bem como a apresentação do mecanismo de formação de H<sub>2</sub>S na fase líquida por redução biológica de sulfato são mostrados no final do capítulo.

#### 3.1 Modelos de emissão de gases em estações de tratamento de esgotos

##### 3.1.1 Balanço de massa

A modelagem da emissão de gases está fundamentada na investigação da taxa de variação da concentração do composto de interesse dentro da unidade de tratamento (reator). Admitindo que o volume do reator permaneça constante, essa variação pode ocorrer devido a transferência de massa do composto através das fronteiras do reator, ou ainda, através de mecanismos que levem ao consumo e/ou formação deste composto. Desse modo, a taxa de variação da concentração do composto é dada pelo somatório dos fluxos de massa relativos à massa do composto que: entra, sai, é consumida, é produzida no interior do processo de tratamento. Esta forma de abordagem do problema é denominada balanço de massa.

Os principais mecanismos responsáveis pela remoção do composto da fase líquida em um processo de tratamento, e que são geralmente incluídos no balanço de massa dos modelos de emissão são: volatilização; *stripping* (remoção por bolhas de ar devida a aeração por ar difuso); biodegradação por atividade microbiana; adsorção a partículas sólidas e biomassa; absorção a líquidos imiscíveis. A remoção pelo mecanismo de oxidação química pode também ser importante em sistemas com aeração (SANTOS *et al.*, 2009). Os mecanismos de remoção são ilustrados na Figura 3.1.

O balanço de massa para um composto na fase líquida em um processo de tratamento com fluxo hidráulico contínuo e padrão de mistura completa<sup>1</sup>, pode ser escrito como indicado por Corsi e Olson (1998), exceto que dois termos extras são incluídos:  $R_q$  para representar o mecanismo de remoção por oxidação química e  $F$  para denotar a formação do composto no processo de tratamento:

$$V \frac{dC}{dt} = QC_o - QC + R_v + R_s + R_{bio} + R_{ad} + R_{ab} + R_q + F \quad (3.1)$$

onde  $V$  é o volume do reator [ $m^3$ ],  $C$  é a concentração efluente do composto [ $g\ m^{-3}$ ],  $C_o$  é a concentração afluyente do composto [ $g\ m^{-3}$ ],  $t$  é o tempo [ $s$ ],  $Q$  é a vazão de esgoto entrando no reator [ $m^3\ s^{-1}$ ],  $R_v$ ,  $R_s$ ,  $R_{bio}$ ,  $R_{ad}$ ,  $R_{ab}$  e  $R_q$  representam as taxas de remoção do composto [ $g\ s^{-1}$ ] por volatilização, *stripping*, biodegradação, adsorção, absorção e oxidação química, respectivamente, e  $F$  representa a taxa de formação do composto [ $g\ s^{-1}$ ] no processo de tratamento. As expressões reportadas na literatura para descrever cada mecanismo de remoção presente na Equação (3.1) são geralmente dependentes da concentração ( $C$ ) do composto no efluente do processo modelado.

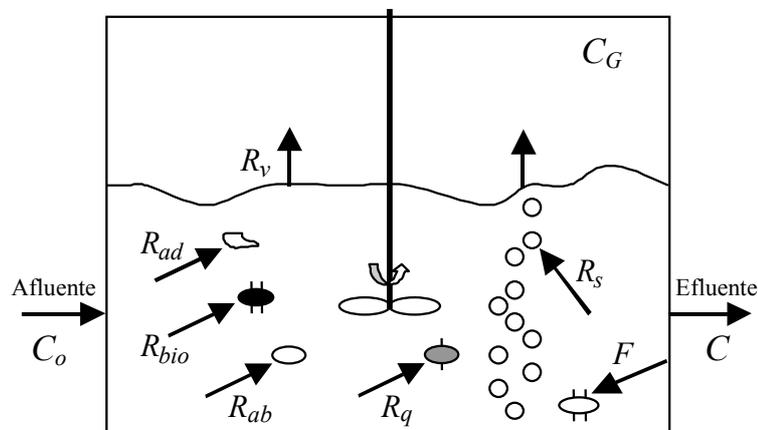


Figura 3.1 – Mecanismos de remoção e de formação de um composto em um hipotético processo de tratamento. Fonte: adaptado de Corsi e Olson (1998).

Conhecendo as expressões para as taxas de remoção e formação, o balanço de massa do composto na fase líquida (Equação 3.1) pode ser resolvido para a concentração efluente  $C$  do composto, considerando o escoamento permanente (estacionário) ou transiente (dinâmico). Em caso de escoamento transiente ( $dC/dt \neq 0$ ), a Equação (3.1) é resolvida por algum método

<sup>1</sup> Os reatores empregados no tratamento de esgotos podem apresentar outras características hidráulicas, como fluxo em pistão, fluxo disperso, arranjos de células em série e/ou em paralelo (VON SPERLING, 1996). Entretanto, para evitar adicional complexidade matemática à modelagem, este presente trabalho considera os reatores investigados operando no modelo hidráulico de mistura completa.

de integração numérica (*e.g.* Runge-Kutta 4<sup>a</sup> ou 5<sup>a</sup> ordem, Euler, etc.). Em caso de escoamento permanente ( $dC/dt = 0$ ), a Equação (3.1) pode ser resolvida analiticamente ou então empregando algum método numérico iterativo.

A concentração efluente  $C$  do composto dissolvido na fase líquida pode então ser substituída nas expressões das taxas de remoção, para determinar a remoção do composto através de cada mecanismo considerado no balanço de massa, e, quando for o caso, também pode ser usada para calcular a taxa de formação ( $F$ ) para o composto. Caso o processo de tratamento modelado seja coberto (fechado), um balanço de massa deve ser também realizado para o composto na fase gasosa. Então, os balanços de massa das fases líquida e gasosa devem ser resolvidos simultaneamente para  $C$  e  $C_G$ , onde  $C_G$  é a concentração do composto na fase gasosa. Neste caso, a taxa de emissão do composto é então dada pelo produto entre  $C_G$  e a taxa de ventilação do *headspace* (região gasosa acima do líquido).

### 3.1.2 Modelos de emissão livres e comerciais

Vários modelos de emissão de gases em sistemas de coleta e tratamento de esgotos estão gratuitamente disponíveis na internet ou na literatura. Outros podem ainda ser adquiridos comercialmente. Alguns modelos possuem plataforma computacional e podem ser utilizados pelo usuário diretamente através de um PC. Outros estão apresentados na forma de artigos científicos ou *reports*, e podem ser implementados na forma de simples planilhas eletrônicas (Excel), ou através de algum *software* capaz de realizar cálculos algébricos e/ou numéricos (Fortran, Matlab, Octave, Aquasim, Mathematica, etc.).

Para sistemas de coleta de esgotos, têm-se como exemplo os seguintes modelos de emissão: CORAL (CORSI, CHANG e SCHROEDER, 1992); Hvitved-Jacobsen, Vollertsen e Tanaka (2000); Yongsiri, Vollertsen e Hvitved-Jacobsen (2004). Para sistemas de tratamento de esgotos, têm-se os modelos: Namkung e Rittmann (1987); BASTE (CORSI e CARDI, 1991); CINCI (GOVIND, LAI e DOBBS, 1991); WATER8 (USEPA, 1994); TOXCHEM (MELCER *et al.*, 1994); AP-42 (USEPA, 1995); WATER9 (USEPA, 2001); Gostelow, Parsons e Cobb (2001) e TOXCHEM+ (ENVIROMEGA, 2004). Esses modelos diferem significativamente quanto ao tipo de sistemas de coleta/tratamento de esgotos que podem ser modelados e quanto às formulações empregadas para quantificar cada mecanismo de remoção incluído no balanço de massa da fase líquida, especialmente o mecanismo de volatilização,

responsável pela emissão atmosférica do composto. Uma relação com diversos modelos de emissão disponíveis, bem como uma sucinta descrição das principais características de cada um, pode ser obtida em Baillod *et al.* (1990), Corsi e Olson (1998) e Sá (2004).

Apesar da capacidade de modelar diferentes processos de tratamento de esgotos, os atuais modelos de emissão atmosférica utilizados para estimar a emissão de gases em ETE apresentam a importante limitação de não incorporarem mecanismos para: determinar a oxidação química do composto em sistemas de tratamento com aeração; e para estimar a produção bioquímica do composto durante a oxidação da matéria orgânica em sistemas de tratamento anaeróbios. Esses mecanismos são particularmente importantes na modelagem da emissão de H<sub>2</sub>S em processos de tratamento de esgotos, pois este composto sofre oxidação química em sistemas aeróbios com aeração, e é formado por redução de sulfato durante o tratamento anaeróbio de esgotos contendo sulfato. A ausência desses mecanismos pode resultar em estimativas inacuradas da emissão de H<sub>2</sub>S.

O sulfeto de hidrogênio constitui um importante composto de interesse no tratamento de esgotos, estando geralmente presente em esgotos domésticos e também em certos efluentes industriais. Dissolvido na fase líquida, ele é tóxico para a maioria dos microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia; e sua acumulação pode resultar em severa inibição do processo de tratamento e levar a falha total do processo (HULSHOFF POL *et al.*, 2001). Na forma gasosa, o H<sub>2</sub>S é incolor, inflamável, tóxico, corrosivo e apresenta odor característico de ovo podre (METCALF e EDDY, 1979). A exposição humana ao H<sub>2</sub>S pode causar irritação nos olhos, fadiga, perda de apetite, dor de cabeça, irritabilidade, perda de memória, tontura, paralisia olfativa, desconforto respiratório, edema pulmonar, parada respiratória e morte (WHO, 2000; 2003). A diretriz da qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde preconiza a concentração média de 24h de 150 µg m<sup>-3</sup>, para proteção eficaz contra os reconhecidos efeitos nocivos do H<sub>2</sub>S à saúde humana e ao meio ambiente. Para evitar incômodo olfativo, a concentração atmosférica média de 30 min de 7 µg m<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>S não deve ser excedida (WHO, 2000).

Este presente trabalho investiga três diferentes modelos de emissão atmosférica: WATER9; TOXCHEM+; Gostelow, Parsons e Cobb, 2001. Esses modelos foram selecionados por serem capazes de estimar a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S em diversos processos de tratamento de esgotos, e por apresentarem informações detalhadas sobre as expressões usadas para quantificar as

taxas de remoção do composto da fase líquida nos diferentes processos de tratamento. No balanço de massa desses modelos de emissão foram incorporadas formulações reportadas na literatura para estimar a remoção do H<sub>2</sub>S por oxidação química em processos de tratamento com aeração, e também para quantificar a taxa de formação de H<sub>2</sub>S por redução de sulfato em processos anaeróbios.

### 3.2 Mecanismo de remoção de H<sub>2</sub>S da fase líquida por oxidação química

#### 3.2.1 Cinética química e taxa de reação

Uma típica reação química pode ser expressa por meio dos reagentes envolvidos e produtos gerados na seguinte forma:



onde as letras capitais representam os compostos químicos e as letras minúsculas os coeficientes estequiométricos. Assumindo que o meio reacional tem composição homogênea, temperatura constante e que nenhuma outra substância influencie a reação, a taxa de reação química dos reagentes e produtos pode ser escrita como (MORTIMER, 2000):

$$-\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} \quad (3.3)$$

onde  $[B]$  é a concentração [ $\text{g m}^{-3}$  ou  $\text{mol L}^{-1}$ ] da substância  $B$ ,  $[C]$  é a concentração da substância  $C$ , etc., e  $t$  é o tempo de reação [s].

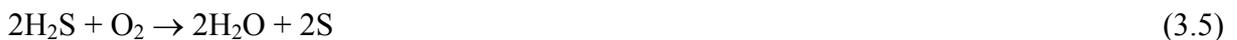
Em muitos casos é possível expressar a taxa de reação como o produto das concentrações dos reagentes, cada uma delas elevada a uma certa potência (MORTIMER, 2000). Assim, para a reação representada na Equação (3.2), a taxa da reação química do composto  $C$  pode ser expressa como:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_q [C]^m [B]^n \quad (3.4)$$

onde o expoente  $m$  é chamado ordem da reação [adimensional] com relação a substância  $C$ ,  $n$  é a ordem da reação [adimensional] com relação a substância  $B$ , e  $k_q$  é a constante de proporcionalidade da reação [ $(\text{g}_C \text{ m}^{-3})^{1-m} (\text{g}_B \text{ m}^{-3})^{-n} \text{ s}^{-1}$ ].

### 3.2.2 Modelos de oxidação química para o H<sub>2</sub>S

Em sistemas de tratamento de esgotos, a incorporação de aditivos químicos pode remover e prevenir odores pelo aumento do conteúdo de oxigênio nos esgotos. O oxigênio pode diretamente oxidar os compostos causadores de odor ou prover oxigênio necessário para as bactérias aeróbias realizarem sua função através dos processos metabólicos. A oxidação química de sulfeto em esgotos pode levar a formação de enxofre ou sulfato, de acordo com as seguintes equações (WEF e ASCE, 1995):



Assim, a taxa de remoção de H<sub>2</sub>S da fase líquida pelo mecanismo de oxidação química  $R_q$  [g s<sup>-1</sup>] pode ser representada de acordo com a Equação (3.7):

$$\frac{R_q}{V} = \frac{d[C]}{dt} = -k_q C^m O_2^n \quad (3.7)$$

onde  $C$  e  $O_2$  representam as concentrações [g m<sup>-3</sup>] de H<sub>2</sub>S e oxigênio, respectivamente,  $V$  é o volume do tanque de reação [m<sup>3</sup>]. Investigações experimentais têm indicado que a taxa de oxidação química do sulfeto presente em águas naturais, do mar e em esgotos é influenciada por fatores como: concentração do íon sulfeto, concentração de oxigênio dissolvido, pH, temperatura, catálise por metais, salinidade e força iônica (CHEN e MORRIS, 1972; KUHN, KELSALL e CHANA, 1983; MILERO *et al.*, 1987; ZHANG e MILLERO, 1993). Valores para  $k_q$ ,  $m$  e  $n$  em reações de oxidação química de sulfeto têm sido reportados na literatura (JOLLEY e FORSTER, 1985; WILMOT *et al.*, 1988; BUISMAN *et al.*, 1990; NIELSEN *et al.*, 2004).

Chen e Morris (1972) avaliaram os parâmetros  $k_q$ ,  $m$  e  $n$  na Equação (3.7) para determinar a taxa de remoção de H<sub>2</sub>S por oxidação química em uma solução de sulfeto contendo cloreto de sódio para estabilizar o pH. Os autores obtiveram valores para  $m$  e  $n$  de 1,34 e 1,56, respectivamente, e para  $k_q$  em pH igual a 6,9, eles obtiveram o valor de 4,7 [(mol L<sup>-1</sup>)<sup>-0,9</sup> h<sup>-1</sup>]. Os autores também verificaram a influência do pH sobre a taxa de remoção química. Em seus experimentos, a taxa aumentou a partir de um pH = 6,0 alcançando um valor máximo em pH = 8,5 e decrescendo a um valor mínimo em pH = 9,3 e crescendo novamente alcançando um segundo máximo em pH = 11,5. Eles explicaram que esse comportamento é devido a dissociação de sulfeto do hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>S) e a formação de polisulfetos.

Jolley e Forster (1985) conduziram um estudo sobre oxidação química de sulfeto em água pura e esgoto e obtiveram valores para  $m$  e  $n$  de 0,82 e 1,19, respectivamente. Para  $k_q$ , eles obtiveram um valor igual a 66,2 [(mol L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>].

Wilmot *et al.*, (1988) investigaram a taxa de oxidação química de sulfeto em três diferentes ETE na Austrália. A concentração de sulfeto em esgoto doméstico variou de 0,2 a 8,0 mg L<sup>-1</sup> e a concentração de oxigênio de 5,0 a 20,0 mg L<sup>-1</sup>. Desse estudo eles obtiveram valores para  $m$  e  $n$  iguais a 0,38 e 0,21, respectivamente, e para  $k_q$ , obtiveram o valor de 0,055 min<sup>-1</sup>.

Buisman *et al.* (1990) revisaram a oxidação química de sulfeto em água pura, esgoto e em água do mar. Os autores apresentaram cinco equações para descrever a taxa de oxidação química do sulfeto e as constantes  $n$  e  $k_q$  encontradas para cada uma das cinco equações foram obtidas com base em quatro experimentos. Durante esses experimentos, os autores variaram a concentração de oxigênio dissolvido entre 0,1 e 8,5 mg L<sup>-1</sup> e a concentração de sulfeto de hidrogênio, entre 5,0 e 300 mg L<sup>-1</sup>. Eles encontraram que a taxa de remoção variou de 0,008 a 1000 mg min<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup> no esgoto e a equação (3.8) foi aquela que apresentou melhores estimativas da taxa de oxidação química:

$$\frac{R_q}{V} = -k_q [C]^{0,41} [O_2]^{0,39 \log[C]} \quad (3.8)$$

onde o valor de  $k_q$  foi 0,57 mg<sup>p</sup> L<sup>-q</sup>.

Nielsen *et al.* (2004) investigaram a cinética e estequiometria da oxidação química de sulfetos em sistemas de coleta de esgotos. Os efeitos do pH e da temperatura foram investigados sobre o intervalo de 6-9 e 5-25°C, respectivamente. A estequiometria da oxidação química não foi significativamente afetada pela variação do pH e temperatura. Baseado nos experimentos, uma equação geral (Equação 3.9) incluindo um coeficiente estequiométrico descrevendo a oxidação química do sulfeto em condições variáveis de temperatura e pH foi proposta, com  $m$  e  $n$  igual a 0,9 e 0,2, respectivamente. A constante  $k_q$  da reação foi determinada como função do pH e temperatura, de acordo com a Equação (3.9):

$$\frac{R_q}{V} = -\frac{k_o + k_1 K_1 / [H^+]}{1 + K_1 / [H^+]} [C]^{0,9} [O_2]^{0,2} 1,06^{(T-20)} \quad (3.9)$$

onde  $k_o$  é a constante de oxidação química do H<sub>2</sub>S igual a 0,04 [(gC m<sup>-3</sup>)<sup>0,1</sup> (gO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>)<sup>-0,2</sup> h<sup>-1</sup>],  $k_1$  é a constante de oxidação do HS<sup>-</sup> igual a 0,5 [(gC m<sup>-3</sup>)<sup>0,1</sup> (gO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>)<sup>-0,2</sup> h<sup>-1</sup>],  $K_1$  é a constante de

primeira dissociação do  $\text{H}_2\text{S}$  tomada como  $1,0 \times 10^{-7}$  [adimensional] e  $T$  é a temperatura do líquido [ $^{\circ}\text{C}$ ]. O valor de  $k_q$  variou entre  $9,30 \times 10^{-3}$  e  $1,33 [(\text{mg}_C \text{ L}^{-1})^{1-m} (\text{mg}_{\text{O}_2} \text{ L}^{-1})^{-n} \text{ h}^{-1}]$ .

A Tabela 3.1 sumariza os valores de  $k_q$ ,  $m$  e  $n$  usados nos modelos reportados na literatura para quantificar a taxa de oxidação química do  $\text{H}_2\text{S}$  empregando a Equação (3.7).

Tabela 3.1 – Modelos de oxidação química para o  $\text{H}_2\text{S}$ .

Modelo	$k_q$	$m$	$n$
Jolley e Forster (1985)	66,2 $[(\text{mol L}^{-1}) \text{ min}^{-1}]$	0,82	1,19
Wilmot <i>et al.</i> (1988)	0,055 $[\text{min}^{-1}]$	0,38	0,21
Buisman <i>et al.</i> (1990)	0,57 $[\text{mg}^p \text{ L}^{-q}]$	0,41	$0,39 \times \log[C]$
Nielsen <i>et al.</i> (2004)	$\left( \frac{k_o + k_1 K_1 / 10^{-pH}}{1 + K_1 / 10^{-pH}} \right) 1,06^{(T-20)}$ $[(\text{mg}_C \text{ L}^{-1})^{1-m} (\text{mg}_{\text{O}_2} \text{ L}^{-1})^{-n} \text{ h}^{-1}]$	0,90	0,20

Verifica-se, então, que em processos aeróbios, a oxidação química pode ser um importante mecanismo de remoção, pois o oxigênio dissolvido na fase líquida pode oxidar os compostos odorantes ( $\text{H}_2\text{S}$  e outros). Os modelos de emissão de gases odorantes são baseados no balanço de massa do composto odorante, então o mecanismo de oxidação química pode atuar como um termo de remoção do composto no balanço de massa. Entretanto, os modelos de emissão encontrados na literatura não incluem a oxidação química como um mecanismo de remoção. Este trabalho propõe incluir o mecanismo de oxidação química no modelo de emissão proposto por Gostelow, Parsons e Cobb (2001), o qual, de acordo com Santos *et al.* (2006), mostrou melhor concordância com dados experimentais, quando comparados com outros modelos de emissão disponíveis na literatura; comparar quatro diferentes expressões empíricas para estimar a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  no esgoto por oxidação química em um biofiltro aerado submerso, e indicar a importância relativa do processo de remoção por oxidação química.

### 3.3 Mecanismo de remoção de $\text{H}_2\text{S}$ da fase líquida por volatilização

#### 3.3.1 Volatilização de gases em superfície quiescente

A volatilização de gases é comumente observada em processos de tratamento de esgotos. Contudo, em unidades de tratamento que apresentam superfícies quiescentes, como tanques de sedimentação, tanques de equalização, lagoas de estabilização, etc., caracterizadas pelo baixo nível de agitação da interface ar-líquido, o processo de volatilização pode ser modelado

através da lei de Fick da difusão molecular, na qual o fluxo de massa de uma substância  $A$  difundindo através de uma substância  $B$  é dado por:

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (3.10)$$

onde  $J_A$  representa o fluxo de massa de  $A$  [ $\text{g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ],  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão molecular [ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ],  $C_A$  é a concentração da substância  $A$  [ $\text{g m}^{-3}$ ], dada pela razão entre a massa da substância  $A$  e o volume da mistura.

De acordo com a teoria dos dois filmes (WHITMAN, 1923; LEWIS e WHITMAN, 1924), a rota de um composto da fase líquida para a fase gasosa é considerada envolver um filme líquido no qual o composto entra via difusão turbulenta e sai unicamente via difusão molecular em um filme gasoso (Figura 3.2). Desse filme ele difunde na atmosfera via difusão molecular. Dessa maneira, a Equação (3.10) pode ser aplicada ao filme líquido onde a difusão molecular é dita ser dominante. Como o filme representa uma camada de espessura muito fina ( $d_L$ ), a derivada na Equação (3.10) pode ser reescrita como (omitindo o índice  $A$  e inserindo o índice  $L$  para denotar que o composto está na fase líquida):

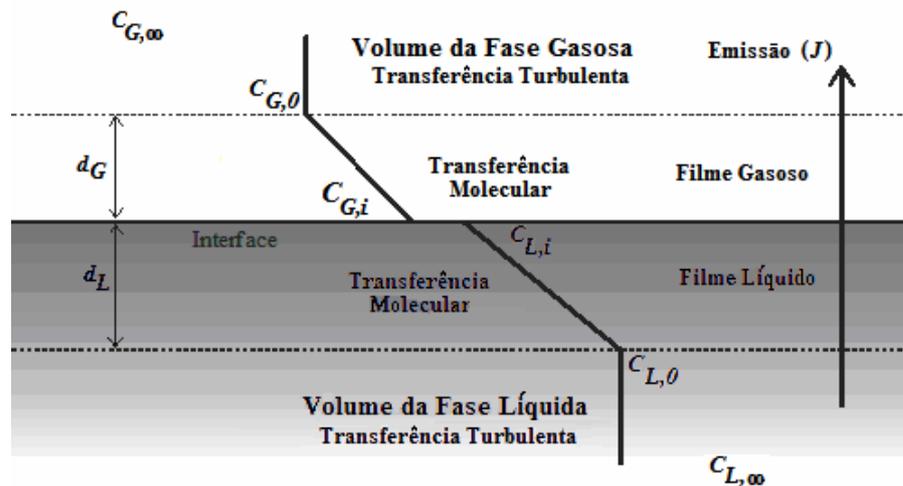


Figura 3.2 – Representação esquemática dos processos de transferência de massa através dos filmes líquido e gasoso.

$$J_L = -D_L \frac{\Delta C_L}{\Delta z} = -D_L \frac{(C_{L,i} - C_{L,0})}{d_L} \quad (3.11)$$

ou

$$J_L = k_L (C_{L,0} - C_{L,i}), \quad (3.12)$$

onde  $k_L = \frac{D_L}{d_L}$  é denominado coeficiente de transferência de massa do composto na fase líquida [ $\text{m s}^{-1}$ ].

Analogamente, para o filme da fase gasosa,

$$J_G = k_G(C_{G,i} - C_{G,0}), \quad (3.13)$$

onde  $k_G = \frac{D_G}{d_G}$  é denominado coeficiente de transferência de massa do composto na fase gasosa [ $\text{m s}^{-1}$ ].

Para eliminar a necessidade de conhecer a concentração do composto na interface das fases líquida e gasosa, pode-se utilizar que  $J_L$  calculado na fase líquida deve ser igual a  $J_G$  calculado na fase gasosa ( $J_L = J_G$ ), e que a constante adimensional da lei de Henry do composto é dada por  $H_c = C_{G,i}/C_{L,i}$ . Então,

$$k_L(C_{L,0} - C_{L,i}) = k_G(H_c C_{L,i} - C_{G,0}). \quad (3.14)$$

Conseqüentemente,

$$C_{L,i} = \frac{k_L C_{L,0} + k_G C_{G,0}}{H_c k_G + k_L}. \quad (3.15)$$

Substituindo a Equação (3.15) na Equação (3.12) obtém-se

$$J_L = \frac{k_L k_G}{k_G + k_L / H_c} \left( C_{L,0} - \frac{C_{G,0}}{H_c} \right) \text{ ou } J_L = K_L \left( C_{L,0} - \frac{C_{G,0}}{H_c} \right) \quad (3.16)$$

onde  $K_L = \frac{k_L k_G}{k_G + k_L / H_c}$  é denominado coeficiente global de transferência de massa do composto [ $\text{m s}^{-1}$ ], que pode ser também representado por:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_c k_G}. \quad (3.17)$$

O primeiro e o segundo termos do lado direito da Equação (3.17) são muitas vezes chamados de resistência à transferência de massa das fases líquida e gasosa, respectivamente. Essa soma dá a resistência global à transferência de massa ( $1/K_L$ ). Assim, o coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) torna-se um importante parâmetro que incorpora os efeitos da lei de Henry, juntamente com as transferências de massa individuais através dos filmes líquido e gasoso.

Usando esse procedimento analogamente para a fase gasosa, tem-se

$$C_{G,i} = \frac{k_L C_{L,0} + k_G C_{G,0}}{k_L/H_c + k_G} \quad (3.18)$$

e

$$J_G = \frac{k_G k_L}{k_G + k_L/H_c} \left( C_{L,0} - \frac{C_{G,0}}{H_c} \right) \text{ ou } J_G = K_G \left( C_{L,0} - \frac{C_{G,0}}{H_c} \right) \quad (3.19)$$

onde  $K_G = \frac{k_G k_L}{k_G + k_L/H_c} = K_L$  é o coeficiente global de transferência de massa do composto.

Para usar a Equação (3.16) (ou 3.19), é necessário conhecer  $C_{L,0}$ ,  $C_{G,0}$ ,  $H_c$  e  $K_L (=K_G)$ . É importante notar ainda que  $C_{L,0}$  pode ser assumido igual a  $C_{L,\infty}$  para um reator bem misturado (homogêneo). Entretanto,  $C_{G,0}$  pode dificilmente ser assumido igual a  $C_{G,\infty}$ , e assim a medida na fase gasosa deve ser feita muito próxima da interface.

### 3.3.2 Volatilização do H<sub>2</sub>S em superfície quiescente

A taxa de remoção de um composto da fase líquida por volatilização  $R_v$  [g s<sup>-1</sup>] em um reator bem misturado é definida como a massa do composto transferida através da interface líquido-gás por unidade de tempo. Assim,  $R_v$  pode ser expressa em função da Equação (3.16), admitindo o reator bem misturado ( $C_{L,0} = C_{L,\infty}$ ), e a concentração da fase gasosa tomada próxima à interface ( $C_{G,0} = C_{G,\infty}$ ). Dessa maneira, a Equação (3.16) assume a forma a seguir (suprimindo os subscritos 0 ou  $\infty$ ):

$$R_v = -J_L \times A = -K_L \left( C_L - \frac{C_G}{H_c} \right) A = -K_L a \left( C_L - \frac{C_G}{H_c} \right) V \quad (3.20)$$

onde  $C_L$  representa a concentração [g m<sup>-3</sup>] do composto na fase líquida bem misturada (que equivale a concentração efluente  $C$  no balanço de massa do composto),  $C_G$  é a concentração do composto na fase gasosa adjacente ao líquido bem misturado [g m<sup>-3</sup>],  $A$  é a área interfacial sobre a qual a transferência de massa ocorre [m<sup>2</sup>],  $V$  é o volume do tanque [m<sup>3</sup>],  $a$  é a área específica dada pela razão  $A/V$  [m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>],  $H_c$  é a constante adimensional da lei de Henry [m<sup>3</sup><sub>liq</sub> m<sup>-3</sup><sub>gas</sub>] para o composto, dada por:

$$H_c = \frac{H}{RT_L} \quad (3.21)$$

onde  $H$  é a constante da lei de Henry para o composto [ $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ],  $R$  é a constante universal dos gases [ $8,31 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ] e  $T_L$  é a temperatura do líquido [K]. A constante da lei de Henry ( $H$ ) é às vezes usada como uma medida da volatilidade do composto, ou a difusão do composto no ar em relação a sua difusão através de líquidos (USEPA, 1995).

A Equação (3.17) mostra que a constante da lei Henry possui significativa influência sobre a fase (líquida ou gasosa) que domina a resistência à transferência de massa. Para compostos altamente voláteis ( $H > 10^2 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), a transferência de massa é governada pela resistência da fase líquida. Contrariamente, para compostos fracamente voláteis ( $H < 1 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), a resistência da fase gasosa é dominante. Muitos odorantes são moderadamente voláteis ( $1 < H < 10^2 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) e ambas as resistências (líquida e gasosa) são significativas. Como a constante de Henry exhibe dependência com a temperatura, esses valores servem apenas como referência. Sander (1999) e Schwarzenbach, Gschwend e Imboden (2003) proveram informações sobre a dependência da constante de Henry com a temperatura.

A magnitude da constante de Henry para o  $\text{H}_2\text{S}$  indica que este composto tem transferência de massa dominada pela fase líquida. Valores da constante de Henry para substâncias orgânicas e inorgânicas foram compilados por Sander (1999). Para o  $\text{H}_2\text{S}$  a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , os valores obtidos de 9 referências foram de  $1,0 \times 10^3$  a  $1,0 \times 10^5 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , sendo que 6 referências deram o mesmo valor de  $1,0 \times 10^3 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

A comparação dos coeficientes da lei de Henry mostra que a transferência de massa dos compostos polares é controlada pela fase gasosa, e a dos compostos apolares é predominantemente controlada pela fase líquida (HUDSON e AYOKO, 2008). Assim, a magnitude da transferência de massa é uma função das propriedades do gás odorante que está sendo modelado. Todavia, os coeficientes de transferência de massa das fases líquida ( $k_L$ ) e gasosa ( $k_G$ ) de compostos odorantes são geralmente modelados empiricamente usando equações que dependem de suas propriedades físicas, bem como da composição do líquido e do gás, da geometria da superfície líquida e das condições do escoamento atmosférico sobre a superfície do líquido.

No entanto, grande parte dos dados experimentais que sustentam essas equações empíricas é derivada de estudos usando compostos orgânicos voláteis (COV) (MACKAY e YEUN, 1983;

SPRINGER *et al.*, 1984; TRAPP e HARLAND, 1995; CHAO *et al.*, 2005) ou amônia (BAJWA, ANEJA e ARYA, 2006; RONG, NIELSEN e ZHANG, 2009). COV têm baixa solubilidade, são apolares com valores para a constante da lei de Henry indicando que eles têm taxa de emissão dependente principalmente da resistência da fase líquida. Amônia é um composto polar solúvel em água com constante de Henry indicando que sua taxa de emissão é dependente tanto da resistência da fase líquida como da fase gasosa. Em contraste, o H<sub>2</sub>S é menos polar, moderadamente solúvel e com um atípico valor para a constante de Henry (AROGO *et al.*, 1999; BLUNDEN, ANEJA e OVERTON, 2008). Assim, sua taxa de emissão é principalmente dependente da fase líquida (HUDSON e AYOKO, 2008), e nota-se que há uma escassez de dados experimentais para a transferência de massa desse composto, apesar de ser o principal composto odorante proveniente de estações de tratamento de esgotos.

Portanto, diante da importância do mecanismo de volatilização do H<sub>2</sub>S para a avaliação do impacto odorante proveniente de ETE e da ausência de bons dados quantitativos para descrevê-lo, este trabalho propõe fornecer informações adicionais sobre os fatores que afetam as taxas de emissão de sulfeto de hidrogênio a partir de superfícies líquidas quiescentes. Busca-se correlacionar as condições de escoamento do vento (velocidade de fricção) com o valor de  $K_L$  para o sulfeto de hidrogênio volatilizando de uma fonte com superfície quiescente através de um estudo com túnel de vento que também proporciona a oportunidade de comparar os valores experimentais obtidos para  $K_L$  com aqueles preditos usando equações empregadas em três diferentes modelos de emissão (WATER9; TOXCHEM+; GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001) reportados na literatura, além de fazer recomendações para a sua interpretação.

### **3.4 Mecanismo de formação de H<sub>2</sub>S na fase líquida por redução biológica de sulfato**

#### **3.4.1 Bioquímica e microbiologia da redução de sulfato**

A formação de sulfeto em esgotos pode ocorrer por dessulfuração bacteriana de compostos orgânicos reduzidos de enxofre ou por redução bacteriana de compostos oxidados de enxofre, principalmente o sulfato. A redução biológica de sulfato pode ser assimilatória, onde o sulfato é reduzido e incorporado a proteínas, ou dissimilatória, onde enxofre ou sulfato são usados como acceptor terminal de elétrons na oxidação da matéria orgânica ou hidrogênio molecular

(GOSTELOW, 2002). A redução assimilatória do enxofre ocorre em condições aeróbia ou anaeróbia, enquanto que a redução dissimilatória é estritamente anaeróbia.

O sulfato é um aceptor de elétrons muito menos favorável que oxigênio ( $O_2$ ) e nitrato ( $NO_3^-$ ). Entretanto, na ausência de oxigênio dissolvido e nitrato, o sulfato atua como uma fonte de oxigênio ou aceptor de elétrons e é convertido a sulfeto ( $H_2S$ ) (LIAMLEAM e ANNACHHATRE, 2007). A redução de sulfato tem ótimo potencial redox no intervalo entre  $-200$  e  $-300$  mV (Figura 3.3), dependendo do valor do pH (BOON, 1995).

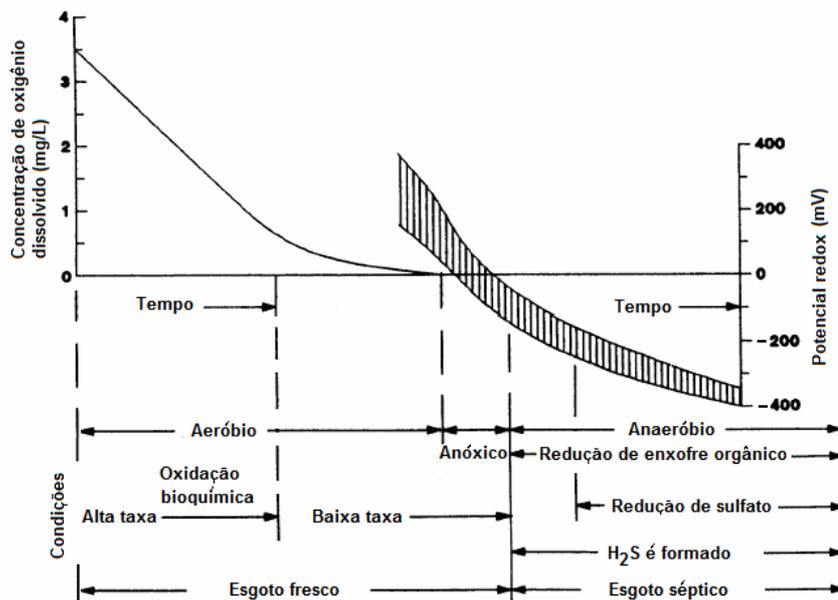


Figura 3.3 – Condições do esgoto em relação ao oxigênio dissolvido e potencial redox.  
Fonte: Adaptado de Boon (1995).

O processo de redução biológica de sulfato é mediado por um grupo de microrganismos denominado bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou sulforedutoras. Esses microrganismos são capazes utilizar sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos, levando a formação de sulfeto ( $H_2S$ ). Uma ampla gama de substratos pode ser utilizada pelas BRS (Tabela 3.2), incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis (acetato, propionato, butirato, etc.), vários compostos fenólicos, hidrogênio, etanol, metanol, glicerol, açúcares, aminoácidos, lactato e diversos ácidos aromáticos (CHERNICHARO, 1997). A afinidade das BRS em reduzir substratos pode ser classificada como:  $H_2 > \text{propionato} > \text{outros compostos orgânicos doadores de elétrons}$  (CHEN, CHENG e CREAMER, 2008).

As BRS dividem-se em dois grandes grupos (CHERNICHARO, 1997): (i) as que degradam compostos orgânicos incompletamente a acetato (*Desulfobulbus*, *Desulfomonas* e a maioria das espécies dos gêneros *Desulfotomaculum* e *Desulfovibrio*); (ii) as que degradam compostos orgânicos completamente a dióxido de carbono (*Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema*). As BRS que consomem ácidos orgânicos são denominadas acetogênicas (*Desulfolobus propionicus*); as que degradam acetato são nomeadas acetotróficas (*Desulfobacter postgatei*, *Desulfotomaculum acetoxidans*, *Desulfonema limicola*, *Desulfobacter postgatei*, *Desulfotomaculum acetoxidans*); e aquelas que utilizam hidrogênio são ditas hidrogenotróficas (*Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfovibrio* sp., *Desulfovibrio gigas*) (ALPHENAAR, VISSER e LETTINGA, 1993; KALYUZHNYI e FEDOROVICH, 1998).

Tabela 3.2 – Reações de degradação anaeróbia sulfetogênica em base molar.

Doador de Elétron	Reação	Referência
Butirato	$C_3H_7COOH + 0,5H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + 0,5H_2S$	Fedorovich <i>et al.</i> (2003)
Propionato	$C_2H_5COOH + 0,75H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + H_2O + 0,75H_2S$	Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998)
Propionato	$C_2H_5COOH + 1,75H_2SO_4 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O + 1,75H_2S$	Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998)
Acetato	$CH_3COOH + H_2SO_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + H_2S$	Kalyuzhnyi <i>et al.</i> (1998)
Hidrogênio	$4H_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + 4H_2O$	Kalyuzhnyi <i>et al.</i> (1998)
Etanol	$C_2H_5OH + 0,5SO_4^{2-} \rightarrow CH_3COO^- + 0,5HS^- + 0,5H^+ + H_2O$	Liamleam e Annachhatre (2007)
Metanol	$4CH_3OH + 3SO_4^{2-} \rightarrow 4HCO_3^- + 3HS^- + H^+ + 4H_2O$	Liamleam e Annachhatre (2007)
Lactato	$CH_3CHOHCOOH + 0,5H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + H_2O + 0,5H_2S$	Liamleam e Annachhatre (2007)
Formato	$4HCOO^- + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4HCO_3^-$	Liamleam e Annachhatre (2007)
Fenol	$C_6H_5OH + 5H_2O \rightarrow 3CH_3COOH + 2H_2$ $CH_3COOH + SO_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + S^{2-} + 2H_2O$	Liamleam e Annachhatre (2007)

As BRS podem ainda ser classificadas como heterótrofas e autótrofas. As BRS heterótrofas usam compostos orgânicos como substratos. Contrariamente, as BRS autótrofas usam  $CO_2$  como fonte de carbono e obtêm elétrons da oxidação do  $H_2$  (LIAMLEAM e ANNACHHATRE, 2007).

As BRS possuem a habilidade de crescer em diferentes condições ambientais, como sedimentos marinhos, fontes hidrotermais, lama vulcânica e tapetes microbianos hipersalinos. Elas também têm sido detectadas e isoladas em locais de drenagem ácida de mina, lagos carbonatados, campos petrolíferos, sedimentos de água doce, na rizosfera de plantas, em aquíferos e em sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos (MUYZER e STAMS, 2008).

Em ambientes onde há presença de sulfato, as BRS são capazes de competir com as bactérias do consórcio metanogênico (bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas) por substratos comuns, como hidrogênio e acetato (Figura 3.4). As BRS são muito mais versáteis que as bactérias metanogênicas. Compostos como propionato e butirato, que requerem um consórcio de bactérias para serem degradados em ambientes metanogênicos, podem ser degradados diretamente por espécies individuais de BRS (HULSHOFF POL *et al.*, 2001).

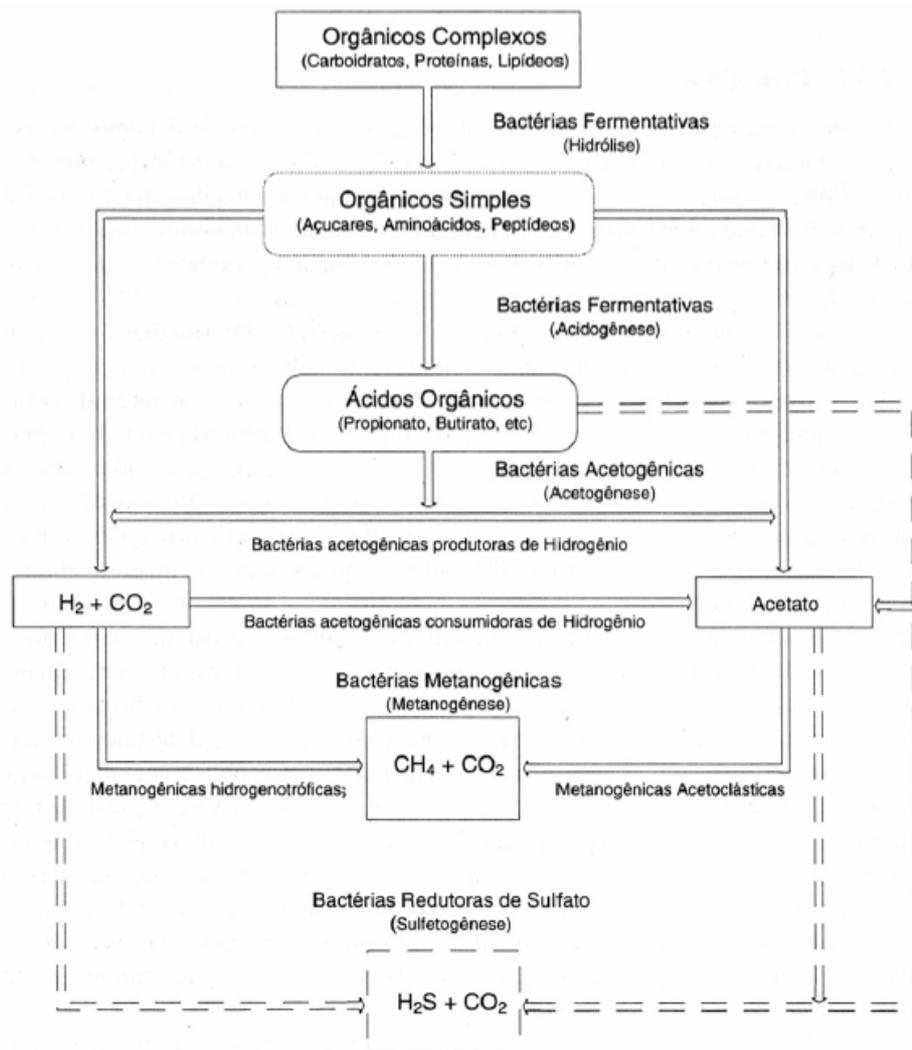


Figura 3.4 – Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (linha contínua) e na redução de sulfato (linha tracejada).

Fonte: Chernicharo (1997).

Em reatores anaeróbios, a redução de sulfato apresenta sérias inconveniências, como a redução da eficiência de remoção de DQO devido a presença de H<sub>2</sub>S no efluente, corrosão, acumulação de material inerte no lodo (e.g. sulfeto metálico), redução da formação de

metano, biogás de pobre qualidade, necessidade de remoção do H<sub>2</sub>S do biogás, odores, toxicidade, deterioração do sistema de pós-tratamento (HULSHOFF POL *et al.*, 1998).

A redução de sulfato pode ser aplicada em benefício da biotecnologia, como na recuperação de metais pesados (cádmio, cobalto, cobre, ferro, níquel e zinco), remoção e reuso de compostos de enxofre (sulfato, sulfito e tiosulfato) de esgotos e de efluentes gasosos (MUYZER e STAMS, 2008) e na remoção biológica de sulfato (esgoto industrial, drenagem ácida de mina, lavador de gás rico em SO<sub>2</sub>) (HULSHOFF POL *et al.*, 1998).

### 3.4.2 Taxa cinética de redução de sulfato e formação de H<sub>2</sub>S

O processo de redução de sulfato e formação de H<sub>2</sub>S pode ser estimado através de modelos de cinética bioquímica das taxas de crescimento de microrganismos, consumo de substratos e formação de produtos. O modelo cinético de Monod é tradicionalmente o mais utilizado para descrever o metabolismo bacteriano. Esse modelo considera que a taxa de crescimento dos microrganismos é proporcional a sua concentração e limitada pela concentração de substrato, como expresso pela função hiperbólica na forma (MONOD, 1949):

$$\frac{dX}{dt} = \mu X = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} X \quad (3.22)$$

onde  $X$  representa a concentração de bactérias [g biomassa m<sup>-3</sup>],  $t$  é o tempo [d],  $\mu$  é a taxa específica de crescimento celular [d<sup>-1</sup>],  $\mu_{max}$  é a taxa específica máxima de crescimento celular [d<sup>-1</sup>],  $S$  é a concentração do substrato [g m<sup>-3</sup>] (não confundir com o elemento enxofre S),  $K_s$  é a constante de saturação de Monod para o substrato [g m<sup>-3</sup>].

Paralelo ao crescimento de microrganismos, há também decaimento devido a inativação e predação de células vivas. A taxa de decaimento é tipicamente modelada por uma cinética de primeira ordem (METCALF e EDDY, 1979):

$$\frac{dX}{dt} = -k_d X \quad (3.23)$$

onde  $k_d$  representa a constante de decaimento celular [d<sup>-1</sup>].

A taxa de crescimento dos microrganismos é também proporcional à taxa de utilização de substrato, isto é, o crescimento bacteriano é decorrente da rapidez no consumo do substrato:

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} \quad (3.24)$$

onde  $Y$  representa a produção bruta de bactérias por unidade de massa de substrato removido [g biomassa g<sup>-1</sup> substrato]. O sinal negativo na Equação (3.24) demonstra que o crescimento bacteriano é alcançado mediante consumo de substrato. Essa equação pode ser reescrita para se obter a taxa de utilização de substrato pela biomassa:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{dX}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y} \frac{S}{K_s + S} X \quad (3.25)$$

onde a razão  $\mu_{max}/Y$ , que representa a constante de máximo consumo do substrato [g substrato g<sup>-1</sup> biomassa d<sup>-1</sup>], é muitas vezes escrita como  $k_{max}$ . Assim, a Equação (3.25) pode ser apresentada como:

$$\frac{dS}{dt} = -k_{max} \frac{S}{K_s + S} X. \quad (3.26)$$

O produto  $k_{max}X$  representa a taxa máxima de utilização do substrato [g m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>].

A utilização de substrato ( $S$ ) é acompanhada da produção de biomassa ( $X$ ) e, eventualmente, da formação de um composto ( $C$ ), cuja taxa de formação pode ser representada em função da utilização de substrato ( $S$ ) por:

$$\frac{dC}{dt} = -f(1-Y) \frac{dS}{dt} = f(1-Y) \frac{\mu_{max}}{Y} \frac{S}{K_s + S} X = f \frac{(1-Y)}{Y} \mu X \quad (3.27)$$

onde  $f$  representa o coeficiente estequiométrico [adimensional] de produção do composto ( $C$ ).

No processo de redução de sulfato, a utilização de substrato é acompanhada do crescimento de BRS e da formação de sulfeto de hidrogênio. Portanto, a taxa de redução de sulfato pode ser quantificada de maneira semelhante à dada na Equação (3.27).

Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) propuseram um modelo cinético para o processo de redução de sulfato sob condições anaeróbias, devido a ação de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Esse modelo considera que as BRS utilizam simultaneamente dois substratos limitantes, sendo o primeiro o sulfato (aceptor de elétrons), e o segundo, ácidos graxos voláteis (propionato, acetato, butirato) ou hidrogênio. Desse modo, a redução de sulfato foi modelada através de uma dual cinética de Monod:

$$\mu_i = \mu_{max,i} \frac{S_i}{(K_{s,i} + S_i)} \frac{S_{SO_4}}{(K_{s,SO_4,i} + S_{SO_4})} I_{H_2S_i} \quad (3.28)$$

onde  $\mu_i$  representa a taxa específica de crescimento de BRS que consomem o substrato  $i$  [ $s^{-1}$ ];  $\mu_{max,i}$  é a taxa específica máxima de crescimento de BRS que consomem o substrato  $i$  [ $s^{-1}$ ];  $S_i$  é a concentração do substrato  $i$  (propionato, acetato ou hidrogênio) [ $g$  substrato  $m^{-3}$ ];  $S_{SO_4}$  é a concentração de sulfato [ $g$   $m^{-3}$ ];  $K_{s,i}$  é a constante de saturação do substrato  $i$  para BRS que o consomem [ $g$  substrato  $m^{-3}$ ];  $K_{s,SO_4,i}$  é a constante de saturação de sulfato para BRS que consomem o substrato  $i$  [ $g$   $m^{-3}$ ] e  $I_{H_2S,i}$  é a função de inibição, que descreve a influência de quantidades excessivas de  $H_2S$  na redução de sulfato usando o composto  $i$  como substrato [adimensional].

A taxa de formação de  $H_2S$  ( $F_i$ ) na fase líquida foi então modelada por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998), usando cinética de redução de sulfato (Equação 3.28), para obter uma expressão nos mesmos moldes da Equação (3.27):

$$\frac{F_i}{V} = f_{H_2S,i} \frac{(1-Y_i)}{Y_i} \times \mu_{max,i} \frac{S_i}{(K_{s,i} + S_i)} \frac{S_{SO_4}}{(K_{s,SO_4,i} + S_{SO_4})} X_i I_{H_2S,i} \quad (3.29)$$

onde  $F_i$  representa a taxa de formação de  $H_2S$  devido ao consumo do substrato  $i$  [ $g$   $s^{-1}$ ];  $V$  é o volume do reator [ $m^3$ ];  $f_{H_2S,i}$  é a produção estequiométrica de  $H_2S$  pelas BRS que consomem o substrato  $i$  [adimensional];  $Y_i$  é a produção de biomassa por unidade de massa do substrato  $i$  [ $g$  biomassa  $g^{-1}$  substrato];  $X_i$  é a concentração de bactérias sulforedutoras consumindo o substrato  $i$  [ $g$   $m^{-3}$ ].

Esse modelo cinético para redução de sulfato proposto por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) tem sido empregado em estudos envolvendo digestão anaeróbia com redução de sulfato (KNOBEL e LEWIS, 2001; RISTOW *et al.* 2002; FEDOROVICH, LENS e KALYUZHNYI, 2003; SÖTEMANN *et al.* 2005; BATSTONE, 2006; VAN WAGENINGEN *et al.* 2006, ESPOSITO, LENS e PIROZZI, 2009), competição entre metanogênese e sulfetogênese (KALYUZHNYI e FEDOROVICH, 1997, 1998; KALYUZHNYI *et al.*, 1998), emissão de compostos odorantes em digestores anaeróbios (WU, 2004; PARKER e WU, 2006) e formação de sulfeto em sistemas de coleta de esgotos (FREUDENTHAL *et al.*, 2005).

A Tabela 3.3 a seguir apresenta alguns parâmetros cinéticos representativos para BRS, determinados para temperaturas entre 28 e 37°C, e pH entre 6,7 e 7,6, conforme Alphenaar, Visser e Lettinga (1993), Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998).

Tabela 3.3 – Parâmetros cinéticos para bactérias redutoras de sulfato (BRS).

Substrato consumido pelas BRS	Parâmetro	Unidade	Referência*							
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Acetato	$Y$	g SSV g <sup>-1</sup> DQO	0,04 - 0,086		0,04 - 0,098	0,033 - 0,036		0,0342		0,09825
	$\mu_{max}$	d <sup>-1</sup>	0,51 - 1,03		0,51 - 1,03	0,151 - 0,612		0,24282		4,9
	$K_s$	g DQO L <sup>-1</sup>	0,0064 - 0,0147	0,000896	0,006 - 0,015	0,024 - 0,025		0,22	0,002 - 2,5	0,015
	$K_{s,SO4}$	g L <sup>-1</sup>			0,0192	0,0192		0,0096		0,00045
	$k_d$	d <sup>-1</sup>			0,025	0,0275 - 0,044		0,015		0,04
Propionato	$Y$	g SSV g <sup>-1</sup> DQO			0,035	0,027 - 0,03		0,0329	0,025 - 0,12	
	$\mu_{max}$	d <sup>-1</sup>			0,81 - 0,89	0,29 - 0,583		0,41454		
	$K_s$	g DQO L <sup>-1</sup>			0,295	0,015 - 0,295		0,11	0,03 - 0,259	
	$K_{s,SO4}$	g L <sup>-1</sup>			0,0074	0,0074 - 0,019		0,0192		
	$k_d$	d <sup>-1</sup>			0,018	0,0185 - 0,035		0,01		
Hidrogênio	$Y$	g SSV g <sup>-1</sup> DQO	0,053 - 0,125		0,053 - 0,125	0,05	0,0499438	0,0366		0,073688
	$\mu_{max}$	d <sup>-1</sup>	1,37 - 5,52		1,37 - 5,52	2,8	1,85	0,97722		1,1
	$K_s$	g DQO L <sup>-1</sup>	0,000053 - 0,000064		0,000053 - 0,000064	0,00007	0,000032	0,0001	0,000013 - 0,00087	0,00006
	$K_{s,SO4}$	g L <sup>-1</sup>			0,0009	0,0192	0,018	0,009984		0,00045
	$k_d$	d <sup>-1</sup>			0,03	0,06		0,01		0,04
Butirato	$Y$	g SSV g <sup>-1</sup> DQO				0,03		0,0329		
	$\mu_{max}$	d <sup>-1</sup>				0,22		0,45073		
	$K_s$	g DQO L <sup>-1</sup>				0,009		0,1		
	$K_{s,SO4}$	g L <sup>-1</sup>				0,01		0,02016		
	$k_d$	d <sup>-1</sup>				0,035		0,01		

\* (1) Alphenaar, Visser e Lettinga (1993); (2) Gupta *et al.* (1994); (3) Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998); (4) Kalyuzhnyi *et al.* (1998); (5) Spanjers, Weijma e Abusam (2002); (6) Fedorovich, Lens e Kalyuzhnyi (2003); (7) Meima, Naranjo e Haarstrick (2008); (8) Esposito, Lens e Pirozzi (2009).

### 3.4.3 Fatores que afetam a redução de sulfato

A redução anaeróbia de sulfato é uma reação complexa. Assim, é influenciada por uma variedade de parâmetros, tais como: disponibilidade e tipo de doador de elétrons, pH, temperatura, concentração de sulfato, e efeitos inibitórios de metais pesados e sulfeto (MOOSA, NEMATI e HARRISON, 2005). Ademais, a geração de sulfeto é maximizada quando as seguintes condições são alcançadas (GOSTELOW, 2002): (1) condições anaeróbias; (2) presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS); (3) temperaturas elevadas; (4) oferta abundante de substrato (compostos orgânicos biodegradáveis); (5) oferta abundante de sulfato.

O processo de redução de sulfato é inibido pela presença de sulfeto não dissociado (sulfeto é tóxico para maioria dos grupos bacterianos) e pelo pH. A toxicidade do sulfeto pode ser explicada pelo  $H_2S$  produzido na redução do sulfato, o qual causa precipitação de metais necessários ao crescimento microbiano (GUPTA *et al.*, 1994). O  $H_2S$  pode interferir no metabolismo assimilativo do enxofre e também afetar o pH intracelular (HULSHOFF POL *et al.*, 2001). Níveis inibitórios de sulfeto reportados na literatura variam entre 100-800  $mg L^{-1}$  de sulfeto dissolvido ou aproximadamente 50-400  $mg L^{-1}$  de  $H_2S$  não dissociado (CHEN, CHENG e CREAMER, 2008). Baixos valores de pH favorecem a formação de  $H_2S$  e aumentam a toxicidade.

Visser, Hulshoff Pol e Lettinga (1996) avaliaram o efeito da concentração de sulfeto e pH sobre as propriedades cinéticas de crescimento (taxa de crescimento e atividade sulfetogênica) de BRS acetotróficas. Os autores encontraram que o pH ótimo para o crescimento de BRS foi de 8,5 a 9, enquanto que o pH ótimo para a atividade sulfetogênica de lodo granular foi de 7,5 a 8,5.

Moosa, Nemati e Harrison (2002) investigaram os efeitos da concentração inicial de sulfato e sua carga volumétrica sobre os parâmetros cinéticos da taxa de redução de sulfato em biorreatores contínuos, e a temperatura constante de 35°C. O aumento da concentração inicial de sulfato de 1,0 a 10,0  $kg m^{-3}$  intensificou a taxa de redução de sulfato de 0,007 a 0,17  $kg m^{-3} h^{-1}$ . A concentração inicial de sulfato não teve efeito significativo sobre a taxa específica máxima de crescimento ( $\mu_{max}$ ), constante de decaimento ( $k_d$ ) e sobre a produção bacteriana ( $Y_{x/sulfato}$  e  $Y_{x/acetato}$ ), com seus valores sendo de 0,061  $h^{-1}$ , 0,035  $h^{-1}$ , 0,567  $g$  bactéria  $g^{-1}$  sulfato

e 0,572 g bactéria g<sup>-1</sup> acetato, respectivamente. A constante de saturação ( $K_s$ ) apresentou crescimento linear em função da concentração inicial de sulfato, sendo o menor e o maior valores iguais a 0,027 e 0,125 kg m<sup>-3</sup>, respectivamente.

Moosa, Nemati e Harrison (2005) investigaram os efeitos da temperatura sobre os parâmetros cinéticos de redução de sulfato em biorreatores contínuos usando acetato como doador de elétrons. As temperaturas testadas foram de 20, 25, 30 e 35°C. Em cada experimento, a temperatura foi mantida constante, e a carga volumétrica de sulfato foi gradativamente elevada. O aumento da carga volumétrica de sulfato de 0,08 a 0,1 kg m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup> resultou em um aumento na taxa de redução de sulfato. Entre 0,1 e 0,15 kg m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup> de carga volumétrica de sulfato, a taxa de redução de sulfato manteve-se crescente, porém em menor intensidade. Com carga volumétrica de sulfato acima de 0,15 kg m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>, foi observada uma redução acentuada da taxa de redução de sulfato e da concentração de células bacterianas. A magnitude da taxa de redução de sulfato foi influenciada pela temperatura, com uma taxa máxima de 0,075 kg m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>, observada a 35°C. Os valores para a taxa específica máxima de crescimento ( $\mu_{max}$ ) e para a produção bacteriana ( $Y$ ) foram 0,06 h<sup>-1</sup> e 0,56-0,60 kg bactéria kg<sup>-1</sup> sulfato, respectivamente. A constante de decaimento ( $k_d$ ) e a constante aparente de saturação ( $K_s'$ ) apresentaram dependência com a temperatura. O aumento da temperatura resultou em decréscimo no valor de  $K_s'$  e aumento no valor de  $k_d$ .

Verifica-se, então, que em processos anaeróbios, a presença de sulfato pode levar a formação de H<sub>2</sub>S na fase líquida devido a ação de um grupo de bactérias denominado bactérias redutoras de sulfato. Os modelos de emissão de gases odorantes são baseados no balanço de massa do composto odorante, então o processo de redução de sulfato pode atuar como um termo de formação de H<sub>2</sub>S no balanço de massa. Entretanto, os modelos de emissão encontrados na literatura não incluem um termo de produção bioquímica de um composto durante a oxidação da matéria orgânica em sistemas de tratamento anaeróbio. Assim, este estudo busca utilizar o modelo cinético de redução de sulfato proposto por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) para estimar a formação de H<sub>2</sub>S no esgoto em um reator anaeróbio do tipo UASB, e indicar a importância relativa do processo de formação de H<sub>2</sub>S. Este trabalho propõe incluir o mecanismo de formação de H<sub>2</sub>S no balanço de massa de três diferentes modelos de emissão disponíveis na literatura, para investigar a formação e emissão de H<sub>2</sub>S em um reator UASB tratando esgotos domésticos.

### 3.5 Outros mecanismos de remoção

Esta seção apresenta os mecanismos de remoção do composto da fase líquida por *stripping*, biodegradação, adsorção, absorção e assimilação. Contudo, os mecanismos de remoção por adsorção e absorção têm importância secundária nos processos de tratamento investigados neste estudo (USEPA, 1994), e a taxa de assimilação tem magnitude pouco significativa no intervalo de tempo de duração do tratamento (e.g. SOUZA, 2010). Assim, esses mecanismos podem ser negligenciados no balanço de massa realizado nesses processos<sup>2</sup>.

#### 3.5.1 *Stripping*

A remoção do composto da fase líquida por *stripping* ocorre quando as bolhas de ar formadas nos processos de tratamento de esgotos com aeração por ar difuso impregnam-se do composto e o remetem à atmosfera ao emergirem a superfície. A taxa de remoção do composto da fase líquida por *stripping*  $R_s$  [g s<sup>-1</sup>] pode ser modelada como (MATTER-MÜLLER, GUJER e GIGER, 1981):

$$R_s = -Q_G C H_c \left[ 1 - \exp\left(\frac{-K_L a V}{H_c Q_G}\right) \right] \quad (3.30)$$

onde  $Q_G$  é vazão volumétrica de ar difundido no líquido [m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>],  $C$  é a concentração do composto no efluente do reator [g m<sup>-3</sup>],  $H_c$  é a constante da lei de Henry (adimensional) para o composto,  $V$  é o volume do tanque de aeração [m<sup>3</sup>],  $a$  é a área interfacial específica dada pela razão entre a área da seção transversal e o volume do tanque [m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>],  $K_L$  é o coeficiente global de transferência de massa do composto [m s<sup>-1</sup>]. O produto  $K_L a$  [s<sup>-1</sup>] é dado por (MUNZ e ROBERTS, 1989):

$$K_L a = K_{L,O_2} a \left( \frac{D_L}{D_{L,O_2}} \right)^n \left[ 1 + \frac{1}{H_c k_G/k_L} \right]^{-1} \quad (3.31)$$

onde  $K_{L,O_2} a$  é o coeficiente global de transferência de massa do oxigênio [s<sup>-1</sup>],  $D_L$  e  $D_{L,O_2}$  são as difusividades moleculares do composto de interesse e do oxigênio na água [cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>], respectivamente,  $n$  é o expoente [0,5-1,0; adimensional],  $k_G/k_L$  é a razão entre os coeficientes de transferência de massa do oxigênio nas fases líquida e gasosa [adimensional].

<sup>2</sup> A literatura reporta ainda outros mecanismos de remoção do composto da fase líquida, como decomposição fotoquímica, hidrólise, reação com radical hidroxila, que são igualmente minoritários nos processos de tratamento de esgotos investigados nesta pesquisa (USEPA, 1994), sendo portanto negligenciados.

O termo entre colchetes na Equação (3.30) representa o grau de saturação (equilíbrio químico) alcançado pelas bolhas de ar no momento que atingem a interface líquido-ar. Caso o tempo de detenção das bolhas no processo de tratamento seja suficiente para alcançarem o equilíbrio químico com o composto (saturação total), esse termo é considerado igual a 1. Alguns modelos assumem que as bolhas de ar emergem a interface líquido-ar totalmente saturadas do composto (*e.g.* WATER9), enquanto outros modelos consideram a saturação parcial (*e.g.* TOXCHEM+; GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001).

### 3.5.2 Biodegradação

Em sistemas de tratamento biológico (lodos ativados, sistemas aeróbios, lagoas de estabilização), os compostos odorantes orgânicos e inorgânicos presentes no esgoto podem ser convertidos pela ação bioquímica de microrganismos (bactérias). Uma ampla variedade de organismos pode oxidar compostos de enxofre: *Thiobacillus* sp. (oxida autotroficamente H<sub>2</sub>S em sulfato), *Pseudomonas* sp., *Bacillus* sp., *Nocardia* sp., *Flavobacterium* sp., *Micrococcus* sp., *Rhizobium* sp., *Beggiatoa* (oxida sulfeto em enxofre elementar) (WEF e ASCE, 1995). O mecanismo de remoção da fase líquida por biodegradação  $R_{bio}$  [g s<sup>-1</sup>] é muitas vezes assumido seguir a cinética de Monod:

$$\frac{R_{bio}}{V} = -k_{max} \frac{C}{K_s + C} X \quad (3.32)$$

onde  $k_{max}$  é a constante de máxima biodegradação [g composto g<sup>-1</sup> biomassa s<sup>-1</sup>],  $X$  é a concentração de biomassa ativa no reator [g m<sup>-3</sup>],  $V$  é o volume do tanque [m<sup>3</sup>],  $C$  é a concentração do composto no efluente do reator [g m<sup>-3</sup>] e  $K_s$  é a constante de meia saturação para o composto [g m<sup>-3</sup>]. Entretanto, quando o composto está presente em baixas concentrações, típica da maioria dos esgotos, a cinética de Monod é muitas vezes simplificada para um processo de primeira ordem, assumindo  $K_s \gg C$ , tal que a taxa de biodegradação torna-se:

$$\frac{R_{bio}}{V} = -k_b CX \quad (3.33)$$

onde  $k_b = k_{max}/K_s$  é a constante de biodegradação de primeira ordem [m<sup>3</sup>(g s)<sup>-1</sup>]. Na biodegradação de COV,  $X$  é geralmente considerado igual a concentração de SSV no reator (USEPA, 1994; CORSI e OLSON, 1998; ENVIROMEGA, 2004).

### 3.5.3 Adsorção

A remoção do composto da fase líquida pelo processo de adsorção a partículas sólidas e biomassa é geralmente assumida ser muito rápida, tal que o equilíbrio é alcançado instantaneamente. A taxa de remoção do composto por adsorção  $R_{ad}$  [ $\text{g s}^{-1}$ ] ao lodo de descarte em decantadores primários e secundários é modelada por:

$$R_{ad} = -Q_w X_s K_p C \quad (3.34)$$

onde  $Q_w$  é a vazão volumétrica de lodo de descarte [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ],  $X_s$  é a concentração de sólidos ou biomassa no processo de tratamento [ $\text{g m}^{-3}$ ],  $C$  é a concentração do composto no efluente do reator [ $\text{g m}^{-3}$ ] e  $K_p$  é o coeficiente linear de partição sólido-líquido [ $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$ ] ou coeficiente de sorção do composto, dado pela razão entre a concentração do composto na fase sólida e a concentração do composto na fase líquida ( $C_S/C_L$ ).

### 3.5.4 Absorção

A remoção do composto da fase líquida por absorção é geralmente um processo complexo que não é bem compreendido (CORSI e OLSON, 1998). Assim, a taxa de remoção por absorção não é considerada em modelos destinados a aplicações envolvendo esgotos sanitários, mas pode ser importante para sistemas de tratamento de esgotos industriais, devido a eventual presença de uma fase oleosa.

### 3.5.5 Assimilação

Além de carbono e de oxigênio, os microrganismos também requerem grandes quantidades de fósforo, enxofre e nitrogênio para biosíntese. Cada um desses elementos é assimilado, ou incorporado às moléculas orgânicas por diferentes rotas (PRESCOTT, HARLEY e KLEIN, 2002). O fósforo pode ser diretamente assimilado na forma de fosfato, enquanto os compostos inorgânicos de enxofre e nitrogênio devem ser reduzidos antes da incorporação no material orgânico. Assim, esses elementos podem ser removidos dos compostos presentes na fase líquida mediante assimilação por microrganismos.

## 4 METODOLOGIA

Este capítulo inicialmente apresenta o modelo de emissão utilizado na estimativa da emissão de H<sub>2</sub>S nos processos de tratamento de esgotos investigados nesta pesquisa. Em seguida, são apresentados os modelos de oxidação química e volatilização, respectivamente usados na modelagem da emissão no biofiltro aerado submerso e na estimativa do coeficiente global de transferência de massa para o H<sub>2</sub>S em uma simulada fonte de área dentro de um túnel de vento. Finalmente, é feita a descrição do modelo de formação de H<sub>2</sub>S por redução biológica de sulfato. Os experimentos realizados para subsidiar todos os modelos utilizados são descritos em detalhes ao longo do capítulo.

### 4.1 Modelo de emissão para a estimativa da taxa de emissão de H<sub>2</sub>S

A estimativa da emissão de H<sub>2</sub>S nos modelos de emissão é feita através do balanço de massa desse composto dissolvido na fase líquida, conforme indicado na Equação (4.1):

$$V \frac{dC}{dt} = QC_o - QC + R + F = QC_o - QC + \sum R_j + \sum F_i \quad (4.1)$$

sendo  $R$  o somatório dos mecanismos de remoção ( $R = \sum R_j$ ) e  $F$  o somatório dos mecanismos de formação ( $F = \sum F_i$ ), que dependem do processo de tratamento investigado.

Esse balanço de massa, realizado para a fase líquida no biofiltro aerado submerso (seção 4.2.1), considera os mecanismos de remoção por volatilização ( $R_v$ ), *stripping* ( $R_s$ ), biodegradação ( $R_{bio}$ ) e oxidação química ( $R_q$ ).

Esse balanço de massa, realizado para a fase líquida no reator UASB (seção 4.4.1), considera o mecanismo de remoção por volatilização ( $R_v$ ) e inclui o mecanismo de formação de H<sub>2</sub>S devido a redução de sulfato no reator anaeróbico ( $F$ ). Esse mecanismo de formação de H<sub>2</sub>S consiste no somatório das três taxas de produção de H<sub>2</sub>S devidas às BRS que consomem propionato, acetato e hidrogênio ( $F = \sum F_i$ ).

As seguintes hipóteses são consideradas no modelo de emissão:

- (i) O escoamento é considerado em estado estacionário, onde a concentração do composto é constante não variando no decorrer do tempo ( $dC/dt = 0$ ).
- (ii) O fluxo no reator é considerado contínuo, com vazões afluente e efluente contínuas.

(iii) O reator é considerado operando no modelo hidráulico de mistura completa, onde a concentração do componente de interesse no efluente do reator é a mesma que no interior do reator, isto é, não há mudanças significativas da concentração do composto dentro do reator.

(iv) O reator é considerado aberto à atmosfera com interface líquido-gás sujeita ao arraste do vento. Assim, a concentração do composto na fase gasosa ( $C_G$ ) é negligenciada.

## 4.2 Remoção de H<sub>2</sub>S por oxidação química: Descrição dos modelos utilizados e dos experimentos realizados

### 4.2.1 Modelos de remoção de H<sub>2</sub>S por oxidação química

Todos os quatro modelos de oxidação química de H<sub>2</sub>S selecionados neste estudo expressam a taxa de remoção de H<sub>2</sub>S da fase líquida pelo mecanismo de oxidação química  $R_q$  [g s<sup>-1</sup>] da Equação (4.2):

$$\frac{R_q}{V} = -k_q C^m O_2^n \quad (4.2)$$

onde  $V$  é o volume do tanque de reação [m<sup>3</sup>],  $C$  é a concentração efluente de H<sub>2</sub>S [g m<sup>-3</sup>],  $O_2$  representa a concentração de oxigênio no tanque [g m<sup>-3</sup>],  $k_q$  é a constante de proporcionalidade da reação [(g<sub>C</sub> m<sup>-3</sup>)<sup>1-m</sup> (g<sub>O<sub>2</sub></sub> m<sup>-3</sup>)<sup>-n</sup> s<sup>-1</sup>],  $m$  e  $n$  representam a ordem da reação em relação ao H<sub>2</sub>S e ao oxigênio, respectivamente [adimensional]. Os valores de  $k_q$ ,  $m$  e  $n$  empregados nesses modelos de oxidação química selecionados são mostrados na Tabela 4.1.

Os demais mecanismos de remoção considerados no balanço de massa no biofiltro foram também incluídos na Tabela 4.1. Os mecanismos de remoção por *stripping* e biodegradação foram modelados usando as Equações (3.30) e (3.33), respectivamente, apresentados na seção 3.5. O mecanismo de remoção por volatilização foi modelado através da Equação (3.20), e os coeficientes de transferência de massa do H<sub>2</sub>S nas fases líquida ( $k_L$ ) e gasosa ( $k_G$ ) são dados pelas Equações (4.11) e (4.12), respectivamente, que compõem o modelo de volatilização de Gostelow, Parsons e Cobb (2001), descrito na seção 4.3.1. A Tabela 4.1 é denominada matriz de Petersen do modelo. Nessa matriz, os mecanismos considerados no modelo estão indicados nas linhas, o composto na coluna, as taxas de remoção são representadas na última coluna, e as constantes de proporcionalidade das taxas de remoção são mostradas no interior da matriz. A taxa global de remoção ( $R = \sum R_j$ ) do composto é obtida pelo somatório dos produtos entre a constante de proporcionalidade e a taxa de remoção de cada mecanismo (PETERSEN, 1965).

Tabela 4.1 – Matriz de Petersen com o mecanismo de remoção de H<sub>2</sub>S da fase líquida por oxidação química, e os demais mecanismos de remoção incluídos no balanço de massa da fase líquida do modelo de emissão de H<sub>2</sub>S.

Composto → ↓ Mecanismo	H <sub>2</sub> S	Taxa [g s <sup>-1</sup> ]	Referência
Oxidação química	$-3,4479 \times 10^{-5}$	$C^{0,82} O_2^{1,19} V$	Jolley e Forster (1985)
	$-9,1667 \times 10^{-4}$	$C^{0,38} O_2^{0,21} V$	Wilmot <i>et al.</i> (1988)
	$-1,5833 \times 10^{-4}$	$C^{0,41} O_2^{0,39 \log[C]} V$	Buisman <i>et al.</i> (1990)
	$-2,7778 \times 10^{-4} \left( \frac{0,04 + 0,5 \times 10^{-7} / 10^{-pH}}{1 + 1,0 \times 10^{-7} / 10^{-pH}} \right) 1,06^{(T-20)}$	$C^{0,90} O_2^{0,20} V$	Nielsen <i>et al.</i> (2004)
Biodegradação	$-k_b$	$CXV$	Equação (3.33)
<i>Stripping</i>	-1	$Q_G C \frac{H}{RT_L} \left[ 1 - \exp \left( -K_{L,O_2} a \left( \frac{D_L}{D_{L,O_2}} \right)^n \left[ 1 + \frac{RT_L}{H k_G / k_L} \right]^{-1} V / \frac{H}{RT_L} Q_G \right) \right]$	Equações (3.30), (3.31) e (3.21)
Volatilização	-1	$\left( \frac{1}{k_L} + \frac{RT_L}{H k_G} \right)^{-1} CA$	Equações (3.20), (3.17) e (3.21)

↑ Constante de proporcionalidade: sinal (-) indica remoção.

#### 4.2.2 Características do biofiltro aerado submerso

A estação experimental de tratamento de esgotos da Universidade Federal do Espírito Santo (ETE-UFES) está localizada no Campus Universitário de Goiabeiras, em Vitória-ES. A ETE-UFES possui capacidade de atender uma população de 800 a 1.000 habitantes numa vazão nominal de  $1,6 \text{ L s}^{-1}$ . Ela recebe esgoto bruto afluyente recalcado do bairro Jardim da Penha, com composição média típica de áreas residenciais de Vitória-ES (GONÇALVES *et al.*, 2002). O sistema de tratamento é composto por uma estação elevatória, caixa de areia, reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), caixa de passagem, caixa de distribuição de vazão, biofiltros aerados submersos, e tem como características principais: compactidade, alta eficiência, geração de energia e baixa produção de lodo. A escolha da ETE-UFES para este estudo deveu-se, sobretudo, pela facilidade de acesso e proximidade do laboratório onde foram realizadas as medidas e análises dos parâmetros monitoradas nesta pesquisa.

O compartimento dos biofiltros aerados submersos da ETE-UFES possui seção quadrada de 1,5 m e é dividido em quatro módulos: BF1, BF2, BF3 e BF4 (ou terciário) (Figura 4.1), que se diferenciam pela altura, granulometria e tipo de material utilizado no meio filtrante (Tabela 4.2). Os biofiltros 1, 2 e 3 recebem o esgoto efluente do reator UASB e são denominados secundários. O BF4, por sua vez recebe esgoto efluente dos biofiltros secundário, e é chamado biofiltro terciário. O biofiltro aerado submerso BF3, selecionado para este estudo, possui superfície específica de  $1234 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Ele foi carregado com o efluente do reator UASB, contendo relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de 0,45, em uma carga hidráulica de  $51,2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ d})$ . A temperatura média do leito foi de  $23,4^\circ\text{C}$  e nessas condições, uma remoção  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de 24% foi alcançada. Nitrificação não foi observada no leito, a julgar pela ausência de nitrato no efluente.

Tabela 4.2 – Descrição do leito dos biofiltros aerados submersos da ETE-UFES.

Biofiltro	Leito
BF1	80 cm de brita 0; 80 cm de brita 2; 40 cm de brita 4 e 80 cm de pedregulho
BF2	140 cm de brita 0; 30 cm de brita 2; 30 cm de brita 4 e 80 cm de pedregulho
BF3	80 cm de areia média; 60 cm de brita 0; 30 cm de brita 2 e 30 cm de brita 4
BF4	70 cm de areia média; 30 cm de areião; 10 cm de brita 0; 10 cm de brita 2 e 10 cm de brita 4

Fonte: Veronez (2001).

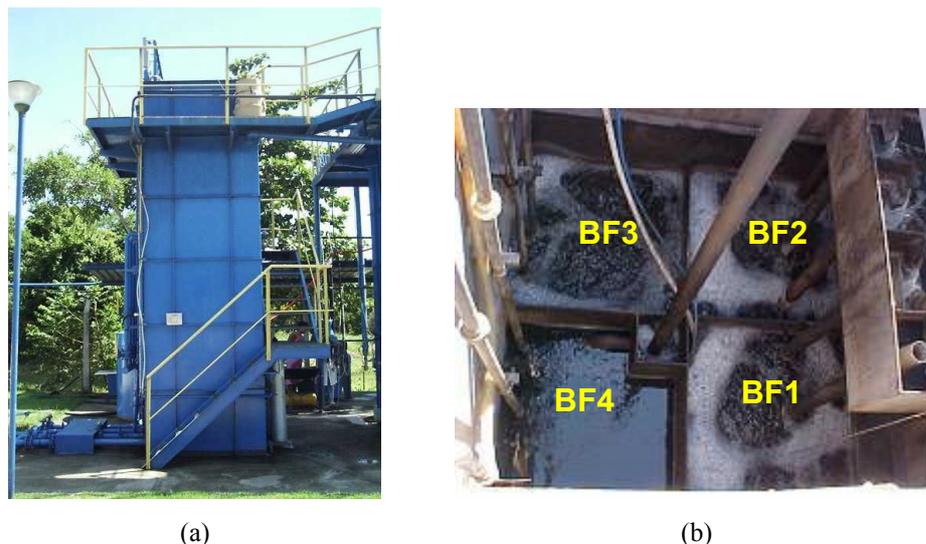


Figura 4.1 – Biofiltros aerados submersos da ETE-UFES: (a) vista frontal, (b) vista superior.  
Fonte: Sá (2004).

#### 4.2.3 Medidas de parâmetros na fase líquida

Os experimentos foram conduzidos pelo M.Sc. E. S. Lopes, entre 23 de junho e 17 de outubro de 2004 (LOPES, 2005). Todas as amostragens foram realizadas entre 13:00 e 14:00h. As amostras de esgoto foram coletadas na entrada e saída do biofiltro aerado submerso BF3 para avaliar sua eficiência na remoção de  $H_2S$ . Dezoito campanhas foram realizadas para medir a concentração de  $H_2S$  e  $SO_4$ . Em cada ponto de amostragem, duas amostras foram tomadas para análise de  $H_2S$  e três para análise de sulfato.

A concentração de  $H_2S$  dissolvido na fase líquida foi medida na entrada e saída do biofiltro através do método iodométrico (Figura 4.2). Inicialmente é determinada a concentração de sulfeto total (método 4500-F- $S^{2-}$ ), e em seguida, a concentração de sulfeto não ionizado ( $H_2S$ ) é calculada em função do pH, temperatura e condutividade elétrica da amostra (método 4500-H- $S^{2-}$ ), ambos preconizados por APHA (1995). Para a análise da concentração de  $SO_4$  foram empregados o método turbidimétrico e o método gravimétrico com secagem do resíduo, ambos descritos por APHA (1995).

A concentração de oxigênio dissolvido foi realizada com oxímetro (modelo DM4, Digimed). Dez amostras (em intervalos de 2 min) foram tomadas em cada um dos cinco pontos de amostragem (Figura 4.2) para produzir um perfil vertical da concentração de oxigênio dissolvido dentro do biofiltro.

#### 4.2.4 Medida da taxa de emissão de H<sub>2</sub>S com túnel de vento portátil

A amostragem da fase gasosa na superfície do biofiltro foi feita usando um túnel de vento portátil (Figura 4.2) semelhante aquele desenvolvido por Jiang, Bliss e Schulz (1995). A concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa foi realizada com analisador eletroquímico (modelo 4170-500b, Interscan, Chatsworth, EUA), com faixa de detecção entre 0 e 500 ppb, que opera numa vazão de amostragem de 1 L min<sup>-1</sup>. A taxa de emissão foi calculada pela concentração do gás multiplicada pela vazão de ar introduzida no aparato. A medida da fase gasosa foi obtida em apenas duas das dezoito campanhas, devido a concentração de H<sub>2</sub>S apresentar-se acima do intervalo de detecção do instrumento. As medidas foram feitas em intervalos de 30 s e um total de 85 amostras foram tomadas em cada uma das duas campanhas. A vazão de ar dentro do túnel de vento foi de 0,5 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, e conseqüentemente, a velocidade do ar foi de 1,7 m s<sup>-1</sup>, similar a velocidade do vento no local da ETE.

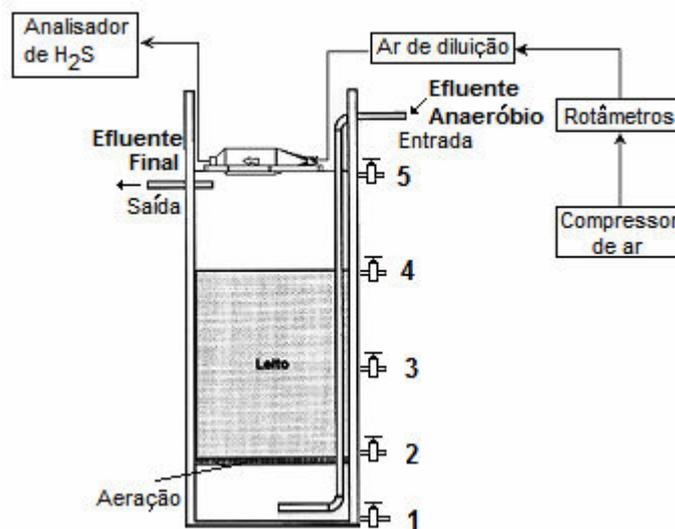


Figura 4.2 – Túnel de vento portátil posicionado na superfície do líquido no biofiltro aerado submerso para medida da concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa.

Fonte: adaptado de Lopes (2005).

#### 4.2.5 Medidas dos parâmetros meteorológicos

Os parâmetros meteorológicos foram obtidos diretamente da estação meteorológica do Instituto Estadual de Meio Ambiente (IEMA) situada no bairro Carapina, Serra-ES, localizada a uma distância de 7,14 km da ETE-UFES. Nesse caso foi medida a velocidade do vento a 10 m de altura, a temperatura do ar e a umidade relativa. Uma correlação direta entre a

velocidade de fricção e a velocidade do vento medida foi obtida assumindo o perfil logaritmo para a velocidade do vento em função da altura (Equação 4.3), com comprimento de rugosidade superficial ( $z_o$ ) igual a 1,0 m, como sugerido por Seinfeld e Pandis (1998) para regiões com árvores:

$$U_z = \frac{U^*}{\kappa} \ln\left(\frac{z}{z_o}\right) \quad (4.3)$$

onde  $U_z$  é a velocidade do vento [ $\text{m s}^{-1}$ ] na altura  $z$ ,  $U^*$  é a velocidade de fricção [ $\text{m s}^{-1}$ ],  $z$  é a altura vertical acima do solo [m],  $z_o$  representa o comprimento de rugosidade superficial [m],  $\kappa = 0,4$  é a constante de von Karman [adimensional].

A temperatura média do ar, a velocidade média do vento e a umidade relativa média foram  $26,7 \pm 1,7^\circ\text{C}$ ,  $2,7 \pm 0,8 \text{ m s}^{-1}$  e  $64,1 \pm 6,0\%$ , respectivamente (média  $\pm$  intervalo de confiança de 95%). Os valores da velocidade do vento e da temperatura ambiente considerados na modelagem da emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  em cada campanha, foram obtidos através do valor médio de 5 min de duas médias horárias (1h antes e 1h após cada campanha).

#### 4.2.6 Implementação dos modelos e parâmetros utilizados

Um código computacional em Fortran-90 contendo as apropriadas formulações empregadas na estimativa das taxas de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  pelos mecanismos de oxidação química, volatilização, *stripping*, biodegradação, foi desenvolvido para resolver o balanço de massa da fase líquida em cada uma das 18 campanhas realizadas. Esse balanço de massa para o  $\text{H}_2\text{S}$  foi resolvido numericamente pelo método iterativo linear, considerando o biofiltro com escoamento estacionário e padrão de mistura completa. Primeiramente, é fornecida como *input* a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  medida no afluente do biofiltro. Em seguida, a concentração efluente é estimada mediante o balanço de massa, e então a taxa de remoção para cada mecanismo é quantificada. O processo é feito para cada campanha de monitoramento considerada. Os parâmetros de *input* usados no modelo de emissão estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros de projeto, operacionais, cinéticos e físico-químicos utilizados como *input* no modelo.

Parâmetro	Descrição	Unidade	Valor
$V$	Volume do biofiltro	$m^3$	1,575 <sup>(a)</sup>
$A$	Área da seção transversal do biofiltro	$m^2$	0,5625 <sup>(a)</sup>
$Q$	Vazão afluyente de esgoto	$m^3 s^{-1}$	$3,33 \times 10^{-4(a)}$
$Q_G$	Vazão de ar difundido no biofiltro	$m^3 h^{-1}$	3,0 <sup>(a)</sup>
$K_{L,O_2a}$	Coefficiente global de transferência de massa do $O_2$ no biofiltro	$s^{-1}$	$10^{-4(b)}$
$k_G/k_L$	Razão entre os coeficientes de transferência de massa para o $O_2$	-	2,9 <sup>(c)</sup>
$n$	Expoente da razão $D_L/D_{L,O_2}$	-	0,6 <sup>(c)</sup>
$X$	Concentração de biomassa no biofiltro	$g L^{-1}$	15,0 <sup>(d)</sup>
$k_b$	Constante de biodegradação de primeira ordem do $H_2S$	$L h^{-1} g^{-1}$	0,3768 <sup>(e)</sup>
$H$	Coefficiente da lei de Henry para o $H_2S$	$atm m^3 mol^{-1}$	0,023 <sup>(e)</sup>
$R$	Constante universal dos gases	$atm m^3 mol^{-1} K^{-1}$	$8,21 \times 10^{-5(e)}$
$D_L$	Difusividade do $H_2S$ na água	$cm^2 s^{-1}$	$1,61 \times 10^{-5(e)}$
$D_G$	Difusividade do $H_2S$ no ar	$cm^2 s^{-1}$	0,176 <sup>(e)</sup>
$D_{L,O_2}$	Difusividade do $O_2$ na água	$cm^2 s^{-1}$	$2,4 \times 10^{-5(f)}$
$\rho_L$	Massa específica da água	$g cm^{-3}$	1,0 <sup>(f)</sup>
$\rho_G$	Massa específica do ar	$g cm^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3(f)}$
$\mu_L$	Viscosidade dinâmica da água	$g cm^{-1} s^{-1}$	$8,4 \times 10^{-3(f)}$
$\mu_G$	Viscosidade dinâmica do ar	$g cm^{-1} s^{-1}$	$1,8 \times 10^{-4(f)}$
$z_o$	Comprimento de rugosidade superficial	m	1,0 <sup>(g)</sup>

<sup>(a)</sup> Valor de projeto do biofiltro ou obtido nos experimentos realizados.

<sup>(b)</sup> Valor estimado a partir de experimentos realizados por Silva (2003) em biofiltros aerados submersos pilotos.

<sup>(c)</sup> Gostelow, Parsons e Cobb (2001).

<sup>(d)</sup> Valor assumido ser igual a  $0,75 \times ST$  (sólidos totais), estimado em  $20 g L^{-1}$ .

<sup>(e)</sup> USEPA (1994).

<sup>(f)</sup> USEPA (1995).

<sup>(g)</sup> Seinfeld e Pandis (1998).

### 4.3 Remoção de $H_2S$ por volatilização: Descrição dos modelos utilizados e dos experimentos realizados

#### 4.3.1 Modelos de remoção de $H_2S$ por volatilização

Os modelos selecionados para determinar as taxas de volatilização em superfície quiescente foram àqueles mais comumente reportados na literatura. Esses modelos são descritos detalhadamente nesta seção.

##### 4.3.1.1 Modelo WATER9

O modelo WATER9 foi proposto por USEPA (2001, 1994). O coeficiente de transferência de massa do composto na fase líquida ( $k_L$ ) para superfície quiescente é determinado no modelo WATER9 com base na razão comprimento/profundidade ( $L/D$ ) da fonte, velocidade do vento 10 m acima da fonte ( $U_{10}$ ) e difusividade molecular do composto de interesse ( $D_L$ ) na fase líquida. Cinco diferentes expressões para  $k_L$  são propostas no modelo WATER9, cuja escolha

depende da magnitude da velocidade do vento (e/ou da velocidade de fricção) e da extensão da fonte emissora (fonte de área extensa ou estreita). Para baixas velocidades do vento ( $U_{10} < 3,25 \text{ m s}^{-1}$ ),  $k_L$  é expressa através da correlação de Springer *et al.* (1984), apenas como função de  $D_L$ :

$$k_L = 2,78 \times 10^{-6} \left( \frac{D_L}{D_{L,eter}} \right)^{2/3}, \text{ para } 0 < U_{10} < 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e todas as razões } \frac{L}{D} \quad (4.4a)$$

onde  $L$  é o comprimento da fonte de área na direção do vento [m],  $D$  é profundidade da fonte [m],  $D_L$  é o coeficiente de difusão molecular do composto [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ] e  $D_{L,eter}$  do éter [ $8,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ], ambos na água, e  $U_{10}$  [ $\text{m s}^{-1}$ ] é a velocidade do vento a 10 metros acima da interface ar-líquido.

Para velocidades do vento ( $U_{10}$ ) superiores a  $3,25 \text{ m s}^{-1}$  e fontes de área extensas, duas expressões para  $k_L$  são indicadas por Springer *et al.* (1984):

$$k_L = \left( 2,605 \times 10^{-9} \frac{L}{D} + 1,277 \times 10^{-7} \right) U_{10}^2 \left( \frac{D_L}{D_{L,eter}} \right)^{2/3}, \text{ para } U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } 14 < \frac{L}{D} < 51,2 \quad (4.4b)$$

$$k_L = 2,61 \times 10^{-7} U_{10}^2 \left( \frac{D_L}{D_{L,eter}} \right)^{2/3}, \text{ para } U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } \frac{L}{D} > 51,2 \quad (4.4c)$$

Na Equação (4.4b),  $k_L$  é função da velocidade do vento ( $U_{10}$ ), da razão  $L/D$  e da difusividade  $D_L$ . Na Equação (4.4c),  $k_L$  é função da velocidade do vento ( $U_{10}$ ) e da difusividade  $D_L$ .

Para velocidades do vento ( $U_{10}$ ) superiores a  $3,25 \text{ m s}^{-1}$  e fontes de área estreitas ( $L/D < 14$ ), o valor de  $k_L$  é determinado através das correlações desenvolvidas por Mackay e Yeun (1983):

$$k_L = 1,0 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4} (U^*)^{2,2} (Sc_L)^{-0,5} \text{ para } U^* < 0,3 \text{ m s}^{-1}, U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } \frac{L}{D} < 14 \quad (4.4d)$$

$$k_L = 1,0 \times 10^{-6} + 34,1 \times 10^{-4} (U^*) (Sc_L)^{-0,5} \text{ para } U^* > 0,3 \text{ m s}^{-1}, U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } \frac{L}{D} < 14 \quad (4.4e)$$

com

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{(\rho_L D_L)} \quad (4.5)$$

onde  $Sc_L$  é o número Schmidt para o composto na fase líquida [adimensional],  $\mu_L$  é a viscosidade da água [ $\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ],  $\rho_L$  é a massa específica da água [ $\text{g cm}^{-3}$ ],  $D_L$  é o coeficiente de difusão do composto na água [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ] e  $U^*$  é a velocidade de fricção [ $\text{m s}^{-1}$ ], dada por

$$U^* = 1,0 \times 10^{-2} (6,1 + 0,63U_{10})^{0,5} U_{10}. \quad (4.6)$$

O coeficiente de transferência de massa do composto na fase gasosa ( $k_G$ ) é determinado por Mackay e Matsugu (1973):

$$k_G = (4,82 \times 10^{-3}) (U_{10})^{0,78} (Sc_G)^{-0,67} (d_e)^{-0,11} \quad (4.7)$$

com

$$Sc_G = \frac{\mu_G}{(\rho_G D_G)} \quad (4.8)$$

onde  $Sc_G$  é o número Schmidt para o composto na fase gasosa [adimensional],  $\mu_G$  é a viscosidade do ar [ $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ],  $\rho_G$  é a massa específica do ar [ $\text{g m}^{-3}$ ],  $D_G$  é o coeficiente de difusão do composto no ar [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] e  $d_e = (4A/\pi)^{0,5}$  é o diâmetro efetivo da interface ar-líquido [m] e  $A$  é a área da interface [ $\text{m}^2$ ].

A Tabela 4.4 sumariza essas expressões empregadas no modelo WATER9 para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa do composto nas fases líquida ( $k_L$ ) e gasosa ( $k_G$ ).

Tabela 4.4 – Formulações empregadas no modelo WATER9 para o cálculo de  $k_L$  e  $k_G$  em superfícies quiescentes.

Coeficiente de transferência de massa	Velocidade do vento/fricção	Razão $L/D$	Referência	Equação
$k_L = 2,78 \times 10^{-6} \left( \frac{D_L}{D_{L,eter}} \right)^{2/3}$	$0 < U_{10} < 3,25 \text{ m s}^{-1}$	Todas	Springer <i>et al.</i> (1984)	(4.4a)
$k_L = \left( 2,605 \times 10^{-9} \frac{L}{D} + 1,277 \times 10^{-7} \right) U_{10}^2 \left( \frac{D_L}{D_{L,eter}} \right)^{2/3}$	$U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1}$	$14 < \frac{L}{D} < 51,2$	Springer <i>et al.</i> (1984)	(4.4b)
$k_L = 2,61 \times 10^{-7} U_{10}^2 \left( \frac{D_L}{D_{L,eter}} \right)^{2/3}$	$U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1}$	$\frac{L}{D} > 51,2$	Springer <i>et al.</i> (1984)	(4.4c)
$k_L = 1,0 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4} (U^*)^{2,2} (Sc_L)^{-0,5}$	$U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1}$ $U^* < 0,3 \text{ m s}^{-1}$	$\frac{L}{D} < 14$	Mackay e Yeun (1983)	(4.4d)
$k_L = 1,0 \times 10^{-6} + 34,1 \times 10^{-4} (U^*) (Sc_L)^{-0,5}$	$U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1}$ $U^* > 0,3 \text{ m s}^{-1}$	$\frac{L}{D} < 14$	Mackay e Yeun (1983)	(4.4e)
$k_G = (4,82 \times 10^{-3}) (U_{10})^{0,78} (Sc_G)^{-0,67} (d_e)^{-0,11}$	Todas	Todas	Mackay e Matsugu (1973)	(4.7)

#### 4.3.1.2 Modelo TOXCHEM+

O modelo TOXCHEM+ é uma versão atualizada do modelo TOXCHEM (MELCER *et al.*, 1994). Uma versão livre demonstrativa desse modelo foi capturada na internet. No menu ajuda do programa (ENVIROMEGA, 2004) são apresentadas as formulações utilizadas no

modelo. Os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa são estimados das correlações desenvolvidas por Mackay e Yeun (1983):

$$k_L = 1,0 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4} (U^*)^{2,2} (Sc_L)^{-0,5}; \text{ se } U^* < 0,3 \text{ m s}^{-1} \quad (4.9a)$$

$$k_L = 1,0 \times 10^{-6} + 34,1 \times 10^{-4} (U^*) (Sc_L)^{-0,5}; \text{ se } U^* > 0,3 \text{ m s}^{-1} \quad (4.9b)$$

$$k_G = 1,0 \times 10^{-3} + 46,2 \times 10^{-3} (U^*) (Sc_G)^{-0,67} \quad (4.10)$$

onde  $Sc_L$  é o número Schmidt para o composto na fase líquida [adimensional] dado pela Equação (4.5),  $U^*$  é a velocidade de fricção [ $\text{m s}^{-1}$ ] dada pela Equação (4.6) e  $Sc_G$  é o número Schmidt para o composto na fase gasosa [adimensional] dado pela Equação (4.8).

#### 4.3.1.3 Modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001)

Este modelo utiliza as formulações apresentadas por Mackay e Yeun (1983) para estimar os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa em superfícies quiescentes:

$$k_L = 0,0035 U^* (Sc_L)^{-0,5} \quad (4.11)$$

$$k_G = 0,04 U^* (Sc_G)^{-0,67} \quad (4.12)$$

onde  $k_L$  e  $k_G$  são os coeficientes de transferência de massa [ $\text{m s}^{-1}$ ] das fases líquida e gasosa, respectivamente,  $U^*$  é a velocidade de fricção [ $\text{m s}^{-1}$ ],  $Sc_L$  e  $Sc_G$  representam o número de Schmidt para o composto nas fases líquida e gasosa, respectivamente, calculados pelas Equações (4.5) e (4.8).

#### 4.3.2 Características do túnel de vento (em laboratório)

Os experimentos com túnel de vento foram conduzidos no laboratório de engenharia ambiental industrial da *École des Mines d'Alés* (EMA), na França, pela Dra. J. M. Santos, entre 07 de maio e 03 de julho de 2007, e entre 18 de janeiro e 11 de fevereiro de 2008 (SANTOS *et al.*, 2008). O túnel de vento (Figura 4.3) tem uma seção de trabalho com 9 m de comprimento, 1 m de largura e 0,5 m de altura (zona B). A parte a barlavento (zona A) é usada para gerar uma simulada camada limite atmosférica e os experimentos são conduzidos na zona B dentro da simulada camada limite. O túnel de vento é equipado com um ventilador conectado a um modulador de frequência (FMV2107, Leroy Somer) para produzir velocidades do vento de 0,5 a 4,5  $\text{m s}^{-1}$ . As principais características do túnel são: a camada limite atmosférica simulada e o tanque de água (125 cm  $\times$  60 cm  $\times$  5 cm) que simula uma

fonte de área com razão comprimento/profundidade ( $L/D$ ) igual a 25 quando totalmente preenchido. A superfície em aço inoxidável do tanque foi coberta com filme de Tedlar® para evitar reações químicas.

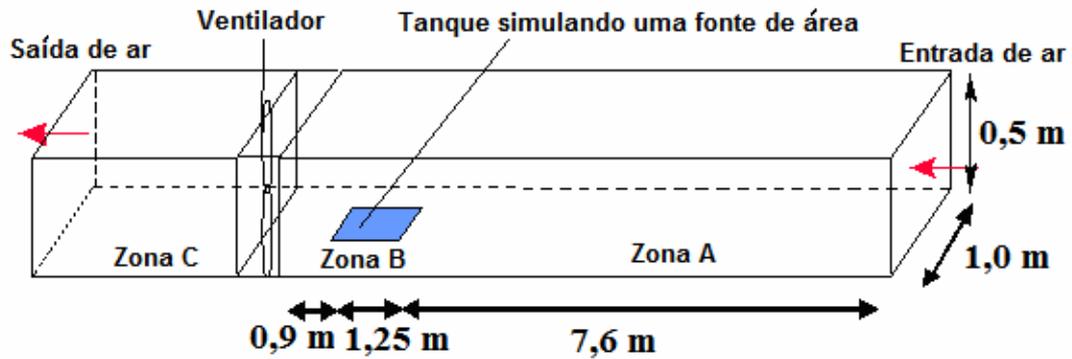


Figura 4.3 – Representação esquemática do túnel de vento usado neste estudo.

O tanque foi preenchido com 1 L de solução de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (5,22 g de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em 1 L de água destilada) para produzir  $\text{H}_2\text{S}$  de acordo com as seguintes equações:



onde a reação global é dada por:



A solução do tanque foi diluída com água destilada para  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  e acidificada para pH igual a 4 para assegurar que nenhum produto intermediário foi formado.

#### 4.3.3 Medidas da velocidade do vento e de fricção e da temperatura no ar

Como em um típico experimento com túnel de vento, a temperatura do ar ( $\overline{T}_{ar}$ ), velocidade de fricção ( $U^*$ ), velocidade do vento na altura da camada limite ( $U_\infty$ ), umidade absoluta ( $\overline{UA}$ ) e umidade relativa ( $\overline{UR}$ ) do ar dentro do túnel foram medidas durante os experimentos. A temperatura do líquido ( $\overline{T}_L$ ) e seu pH foram também determinados nos experimentos.

Conforme Kato e Hanafusa (1996), se a similaridade da distribuição vertical da velocidade média do vento puder ser garantida, então a similaridade de todos os outros parâmetros (como

comprimento de rugosidade, velocidade de fricção, intensidade de turbulência, número de Reynolds turbulento e tensão de Reynolds) é também estabelecida. De fato, os três primeiros parâmetros são funções da velocidade de fricção, exceto o espectro de turbulência, cuja similaridade é garantida com a independência do número de Reynolds. Assim, a camada limite atmosférica foi simulada usando uma tela defletora tipo colméia a barlavento da seção de teste (zona B) para alinhar o fluxo de ar. A independência do número de Reynolds foi garantida ajustando este parâmetro acima de  $3,8 \times 10^4$ . O número de Reynolds é definido aqui baseado na velocidade experimental como a velocidade característica e a altura da camada limite atmosférica, na qual a velocidade do vento é 95% do valor da velocidade de corrente livre, com a altura característica. Um anemômetro de fio quente (modelo VT200, Kimo, França) foi usado para medir o perfil da temperatura e velocidade do vento a barlavento do tanque, com acurácia de  $0,1^\circ\text{C}$  e  $0,01 \text{ m s}^{-1}$ , respectivamente. A velocidade de fricção foi obtida por regressão ( $z$  versus  $U_z$ ) assumindo o perfil logaritmo para a velocidade do vento em função da altura.

O modelo WATER9 é o único modelo investigado que utiliza a velocidade do vento a 10 m ( $U_{10}$ ) de altura da fonte. Assim, foi necessário escalonar a altura da camada limite ( $Z_r$ ) dentro do túnel de vento, e dois diferentes valores (200 m e 1000 m) foram usados. Então,  $U_{10}$  foi calculado em função da altura da camada limite dentro do túnel de vento admitindo o perfil logaritmo para a velocidade do vento em função da altura.

#### 4.3.4 Medidas da concentração de $\text{H}_2\text{S}$ na fase líquida

A fase líquida foi coletada na interface líquido-ar com um tubo colocado em três diferentes posições ao longo da linha de centro do tanque na direção do vento. Uma gota de solução de NaOH foi adicionada a cada amostra para elevar o pH dentro do intervalo de 9,5 a 10 para assegurar que somente a forma  $\text{HS}^-$  esteja presente. A conversão de todo  $\text{H}_2\text{S}$  residual da solução para a forma iônica  $\text{HS}^-$  foi então quantificada por espectrometria ultravioleta (UV). O íon  $\text{HS}^-$  tem máxima absorvância em 231 nm (POULY *et al.*, 1999) e seu comprimento de onda é específico para a medida do ânion sem nenhuma interferência (a água destilada não absorve em 231 nm devido ao NaOH ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). A calibração do espectrômetro UV (modelo Anthelie, Secomam, França) foi feita com seis soluções de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  no intervalo de 4 a 16  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ , adicionando NaOH para elevar o pH entre 9,5 e 10 para garantir que todo o enxofre da solução esteja presente na forma  $\text{HS}^-$ .

#### 4.3.5 Estimativa do coeficiente de transferência de massa usando medidas na fase líquida

Para determinar o coeficiente de transferência de massa experimentalmente, o fluxo estimado ( $J$ ) de  $H_2S$  foi escrito conforme sugerido por Arogo *et al.* (1999), como a variação do enxofre total na fase líquida, embora somente o sulfeto de hidrogênio livre no líquido volatilize. O sulfeto de sódio é um sal solúvel que é convertido a sulfeto de hidrogênio. A perda de enxofre no tanque resulta somente da volatilização do  $H_2S$  e pode ser medida usando a concentração de enxofre total ( $S_T = C_{Na_2S} + C_{S^{2-}} + C_{HS^-} + C_{H_2S}$ ). Como apenas soluções diluídas são usadas,  $Na_2S$  é convertido para a forma aniônica e o controle do pH resulta em uma molécula volátil de  $H_2S$ . Assim, o fluxo estimado de  $H_2S$  é escrito como

$$J \times A = -\frac{dS_T \times V}{dt} \quad (4.17)$$

onde  $A$  e  $V$  são a área interfacial e o volume do tanque, respectivamente.

Entretanto, da teoria dos dois filmes, o fluxo de  $H_2S$  através da interface líquido-ar do tanque pode ser calculado como:

$$J = K_L \left( C_L - \frac{C_G}{H_c} \right). \quad (4.18)$$

Assim, substituindo a Equação (4.18) na Equação (4.17), obtém-se

$$\frac{dS_T}{dt} = -K_L \frac{A}{V} \left( C_L - \frac{C_G}{H_c} \right). \quad (4.19)$$

Conhecendo o pH da solução pode-se determinar a partição entre sulfeto de sódio e sulfeto de hidrogênio. Assim,

$$C_L = \alpha(S_T) \quad (4.20)$$

onde  $\alpha$  [adimensional] representa a fração do enxofre total presente na solução na forma não ionizada ( $H_2S$ ). Como a solução usada nos experimentos possuiu pH entre 3 e 4, o valor de  $\alpha$  é igual a unidade. Assim, a Equação (4.19) pode ser reescrita como:

$$\frac{dS_T}{dt} = -K_L \frac{A}{V} \left( S_T - \frac{C_G}{H_c} \right) \quad (4.21)$$

que tem a seguinte solução quando  $C_G$  é negligenciado:

$$S_T = S_{T_{t=0}} \times e^{-t(K_L A/V)} \text{ ou } K_L \times t = -\frac{V}{A} \ln\left(\frac{S_T}{S_{T_{t=0}}}\right). \quad (4.22)$$

Assim, o coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) para o  $\text{H}_2\text{S}$  foi determinado através do coeficiente angular da reta de melhor ajuste obtida plotando  $\ln(S_{T_{t=0}}/S_T)$  em função do tempo ( $t$ ).

#### 4.3.6 Implementação dos modelos e parâmetros físico-químicos utilizados

Um código computacional em Fortran-90, contendo as apropriadas formulações empregadas em cada modelo para quantificar os coeficientes de transferência de massa ( $k_L$ ,  $k_G$  e  $K_L$ ), foi desenvolvido para calcular a volatilização do  $\text{H}_2\text{S}$  em cada um dos 14 experimentos realizados com túnel de vento. Na primeira iteração, o programa calcula os coeficientes de transferência de massa do  $\text{H}_2\text{S}$  para o primeiro experimento realizado, e repete o mesmo procedimento para os demais experimentos nas iterações seguintes.

Os parâmetros físico-químicos usados como *input* no modelo foram corrigidos em função da temperatura das fases líquida ou gasosa. A constante de Henry para  $\text{H}_2\text{S}$  foi descrita como função da temperatura do líquido de acordo com a expressão proposta por Sander (1999) para estudos envolvendo solubilidade. Dessa maneira, a equação original foi invertida para obter a constante de Henry para a volatilização:

$$H = \left\{ 0,087 \times 10^3 \exp\left[-2100\left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{298,15}\right)\right] \right\}^{-1} \quad (4.23)$$

onde  $H$  é a constante da lei de Henry [ $\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ] para  $\text{H}_2\text{S}$  e  $T_L$  é a temperatura do líquido [K]. A constante adimensional da lei de Henry ( $H_c$ ) para o composto de interesse é dada por:

$$H_c = \frac{H}{RT_L} \quad (4.24)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases [ $8,21 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ] e  $T_L$  a temperatura do líquido [K].

As difusividades moleculares do  $\text{H}_2\text{S}$  no ar e na água foram corrigidas com a temperatura de acordo com as equações propostas no modelo WATER9 (USEPA, 2001):

$$D_L = 1,518 \times 10^{-4} \left(\frac{T_L}{298,16}\right) \left(\frac{M_c}{\rho_c}\right)^{-0,6} \quad (4.25)$$

onde  $T_L$  é a temperatura do líquido [K],  $M_c$  é a massa molecular [g mol<sup>-1</sup>] do composto (H<sub>2</sub>S: 34 g mol<sup>-1</sup>) e  $\rho_c$  é a massa específica [g cm<sup>-3</sup>] do composto na fase líquida (H<sub>2</sub>S: 1,41 g cm<sup>-3</sup>).

Para a fase gasosa, a expressão é:

$$D_G = \frac{2,29 \times 10^{-3} (T_G)^{1,5} \sqrt{0,034 + \frac{1}{M_c} \times (1 - 0,000015 \times M_c^2)}}{\left[ \left( \frac{M_c}{2,5 \rho_c} \right)^{0,333} + 1,8 \right]^2} \quad (4.26)$$

onde  $T_G$  é a temperatura do ar [K]. Se o termo  $(1 - 0,000015 \times M_c^2)$  é menor que 0,4, então esse termo assume o valor 0,4 na Equação (4.26) (USEPA, 2001).

As propriedades físico-químicas da água e do ar foram também corrigidas com a temperatura. As viscosidades dinâmicas da água ( $\mu_L$ ) e do ar ( $\mu_G$ ) foram calculadas em função da temperatura através das seguintes equações (LIDE e KEHIAIAN, 1994):

$$\mu_L = 10 \times \exp \left[ -10,4349 + \left( \frac{-507,881}{149,390 - T_L} \right) \right] \quad (4.27)$$

$$\mu_G = 10 \times [(7,72488 \times 10^{-8})T_G + (-5,95238 \times 10^{-11})T_G^2 + (2,71368 \times 10^{-14})T_G^3] \quad (4.28)$$

onde  $T_L$  é a temperatura da água [K] e  $T_G$  é a temperatura do ar [K].

As massas específicas da água ( $\rho_L$ ) e do ar ( $\rho_G$ ) foram corrigidas com a temperatura através de expressões obtidas por regressão dos dados apresentados por Lide e Kehiaian (1994):

$$\rho_L = -4 \times 10^{-6} (T_L)^2 + 0,0019 T_L + 0,7536 \quad (4.29)$$

$$\rho_G = 0,36739 (T_G)^{-1,0085} \quad (4.30)$$

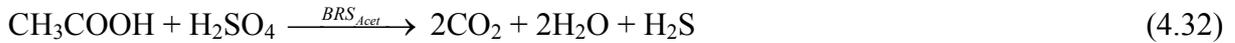
onde  $T_L$  é a temperatura da água [K] e  $T_G$  é a temperatura do ar [K].

#### 4.4 Formação de H<sub>2</sub>S por redução biológica de sulfato: Descrição do modelo utilizado e dos experimentos realizados

##### 4.4.1 Modelo de formação de H<sub>2</sub>S por redução biológica de sulfato

O modelo cinético de formação de H<sub>2</sub>S selecionado nesta pesquisa é aquele proposto por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) para modelar os processos de redução de sulfato e formação

de H<sub>2</sub>S. As reações de redução de sulfato consideradas por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998), são apresentadas a seguir (em base molar):



Essas reações de redução de sulfato, mostradas nas Equações (4.31-4.33), são mediadas pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS), onde BRS<sub>Prop</sub> representa aquelas que degradam propionato (acetogênicas), BRS<sub>Acet</sub> representa as que degradam acetato (acetotróficas), e BRS<sub>Hidro</sub> representa as que degradam hidrogênio (hidrogenotróficas).

Como as concentrações dos compostos no modelo de formação de H<sub>2</sub>S usado neste presente estudo estão dadas em g m<sup>-3</sup>, as Equações (4.31-4.33) são, então, expressas em base mássica para os compostos das reações envolvidos no modelo: propionato (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH), acetato (CH<sub>3</sub>COOH), hidrogênio (H<sub>2</sub>), sulfato (SO<sub>4</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). Essa mudança de base das reações de redução de sulfato (base molar para base mássica) é feita usando as massas moleculares dos compostos como fatores de correção (Tabela 4.5) para determinar os coeficientes estequiométricos de utilização de reagentes (propionato, acetato, hidrogênio e sulfato) e formação dos produtos (sulfeto de hidrogênio) empregados no modelo de formação de H<sub>2</sub>S.

Tabela 4.5 – Fatores de conversão usados no modelo para redução de sulfato.

Fator de conversão	Valor	Base	Composto
$m_1$ [g composto/mol]	74	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	Propionato
$m_2$ [g composto/mol]	60	CH <sub>3</sub> COOH	Acetato
$m_3$ [g composto/mol]	2	H <sub>2</sub>	Hidrogênio
$m_4$ [g composto/mol]	96	SO <sub>4</sub>	Sulfato
$m_5$ [g composto/mol]	34	H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio

Assim, as Equações 4.31-4.33 expressas em base mássica assumem a forma a seguir (os produtos H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> foram omitidos nas reações):





As Equações (4.34-4.36) mostram a produção estequiométrica de H<sub>2</sub>S (em base mássica) devido ao processo de redução de sulfato com o consumo de diferentes substratos pelas BRS. O consumo de 1 g de propionato pelas BRS<sub>Prop</sub> leva a produção de 51/148 g H<sub>2</sub>S; o consumo de 1 g de acetato pelas BRS<sub>Acet</sub> produz 17/30 g de H<sub>2</sub>S; e o consumo de 1 g de hidrogênio pelas BRS<sub>Hidro</sub> forma 17/4 g de H<sub>2</sub>S. Portanto, os coeficientes estequiométricos ( $f_{H_2S,i}$ ) considerados no modelo para formação de H<sub>2</sub>S devido ao consumo de propionato, acetato e hidrogênio são, respectivamente,  $f_{H_2S,Prop} = 51/148 = 0,3446$ ,  $f_{H_2S,Acet} = 17/30 = 0,5667$ ,  $f_{H_2S,Hidro} = 17/4 = 4,25$ .

Da mesma forma, a utilização estequiométrica de sulfato (em base mássica) pelas BRS, devido ao consumo dos diferentes substratos, é também observada nas Equações (4.34-4.36). O consumo de 1 g de propionato pelas BRS<sub>Prop</sub> acarreta a utilização de 36/37 g SO<sub>4</sub>; o consumo de 1 g de acetato pelas BRS<sub>Acet</sub> utiliza 8/5 g de SO<sub>4</sub>; e o consumo de 1 g de hidrogênio pelas BRS<sub>Hidro</sub> utiliza 12 g de SO<sub>4</sub>. Assim, os coeficientes estequiométricos ( $f_{SO_4,i}$ ) considerados no modelo de redução de SO<sub>4</sub> mediante consumo de propionato, acetato e hidrogênio são, respectivamente,  $f_{SO_4,Prop} = 36/37 = 0,973$ ,  $f_{SO_4,Acet} = 8/5 = 1,6$ ,  $f_{SO_4,Hidro} = 12$ .

O modelo cinético de Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) usa um termo múltiplo da cinética de Monod, com dois substratos limitantes simultâneos, sendo um o sulfato, e o outro, hidrogênio ou um ácido graxo volátil (propionato e acetato). Assim, o mecanismo de redução de sulfato na digestão anaeróbia é dado por:

$$\frac{R_{bio,SO_4,i}}{V} = -f_{SO_4,i} \frac{(1-Y_i)}{Y_i} \times \mu_{max,i} \frac{S_i}{(K_{s,i} + S_i)} \frac{S_{SO_4}}{(K_{s,SO_4} + S_{SO_4})} X_i \quad (4.37)$$

onde  $R_{bio,SO_4,i}$  representa a taxa cinética de redução de sulfato por intermédio de BRS consumindo o substrato  $i$  [g s<sup>-1</sup>];  $V$  é o volume do reator [m<sup>3</sup>];  $f_{SO_4,i}$  é o coeficiente estequiométrico de utilização de sulfato com consumo do substrato  $i$  [g SO<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> substrato];  $Y_i$  é o coeficiente de produção de biomassa devido ao consumo do substrato  $i$  [g biomassa g<sup>-1</sup> substrato];  $\mu_{max,i}$  é a taxa específica máxima de crescimento de BRS que consumem o substrato  $i$  [s<sup>-1</sup>];  $S_i$  é a concentração do substrato  $i$  (propionato, acetato ou hidrogênio) [g substrato m<sup>-3</sup>];  $S_{SO_4}$  é a concentração de sulfato [g m<sup>-3</sup>];  $K_{s,i}$  é a constante de saturação de

Monod para o substrato  $i$  [g substrato  $m^{-3}$ ];  $K_{s,SO_4}$  é a constante de saturação de Monod para o sulfato [g  $m^{-3}$ ];  $X_i$  é a concentração de bactérias sulforedutoras consumindo o substrato  $i$  [g  $m^{-3}$ ] e  $I_{H_2S_i}$  é a função de inibição, que descreve a influência de quantidades excessivas de  $H_2S$  na redução de sulfato usando o composto  $i$  como substrato [adimensional].

A inibição da redução de sulfato pela presença de  $H_2S$  ( $I_{H_2S_i}$ ) não foi considerada nesta pesquisa, porque a concentração de  $H_2S$  no esgoto da ETE investigada não excedeu os limites de 50 mg  $L^{-1}$  de  $H_2S$  dissolvido, nem 100 mg  $L^{-1}$  de sulfeto total (CHEN, CHENG e CREAMER, 2008), e nem 30 mg  $L^{-1}$  de enxofre (BATSTONE, 2006), a partir dos quais o  $H_2S$  torna-se tóxico aos microrganismos.

A taxa de formação de  $H_2S$  é modelada com base na cinética de Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) para redução de sulfato:

$$\frac{F_i}{V} = f_{H_2S,i} \frac{(1 - Y_i)}{Y_i} \times \mu_{max,i} \frac{S_i}{(K_{s,i} + S_i)} \frac{S_{SO_4}}{(K_{s,SO_4,i} + S_{SO_4})} X_i \quad (4.38)$$

onde  $F_i$  representa a taxa de formação de  $H_2S$  por intermédio de BRS consumindo o substrato  $i$  [g  $s^{-1}$ ];  $V$  é o volume do reator [ $m^3$ ];  $f_{H_2S,i}$  é o coeficiente estequiométrico de produção de  $H_2S$  via redução de sulfato devido ao consumo do substrato  $i$  [g  $H_2S$   $g^{-1}$  substrato];  $Y_i$  é o coeficiente de produção de biomassa devido ao consumo do substrato  $i$  [g biomassa  $g^{-1}$  substrato];  $\mu_{max,i}$  é a taxa específica máxima de crescimento de BRS que consomem o substrato  $i$  [ $s^{-1}$ ];  $S_i$  é a concentração do substrato  $i$  (propionato, acetato ou hidrogênio) [g substrato  $m^{-3}$ ];  $S_{SO_4}$  é a concentração de sulfato [g  $m^{-3}$ ];  $K_{s,i}$  é a constante de saturação de Monod para o substrato  $i$  [g substrato  $m^{-3}$ ];  $K_{s,SO_4,i}$  é a constante de saturação de Monod para sulfato com consumo do substrato  $i$  [g  $m^{-3}$ ];  $X_i$  é a concentração de bactérias sulforedutoras consumindo o substrato  $i$  [g  $m^{-3}$ ].

As seguintes hipóteses são consideradas no modelo de formação de  $H_2S$ :

- (i) A formação de  $H_2S$  ocorre apenas por redução dissimilatória de sulfato;
- (ii) As reações de redução de sulfato em  $H_2S$  são consideradas como reações de saturação do tipo Monod, onde as concentrações de dois substratos limitantes influenciam a taxa de reação;
- (iii) A temperatura e pH do meio são considerados constantes durante o processo de redução de sulfato.

A Tabela 4.6, denominada matriz de Petersen, apresenta os processos de redução de sulfato, formação e volatilização de  $H_2S$ , incluídos no balanço de massa do modelo de emissão de  $H_2S$ . Nessa matriz, os mecanismos/processos considerados estão indicados nas linhas, os compostos/componentes nas colunas, as taxas de remoção/formação são representadas na última coluna, e as constantes de proporcionalidade das taxas de remoção/formação são mostradas no interior da matriz. A taxa global de remoção/formação ( $\sum R_j + \sum F_i$ ) para cada composto/componente é o somatório dos produtos entre a constante de proporcionalidade e a taxa de remoção/formação de cada mecanismo/processo (PETERSEN, 1965; REICHERT, 1998).

O mecanismo de remoção de  $H_2S$  da fase líquida por volatilização foi modelado utilizando formulações para  $k_L$  e  $k_G$  dadas por três diferentes modelos de emissão (WATER9; TOXCHEM+; GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001), descritos na seção 4.3.1.

Na matriz de processos do modelo de formação/remoção de  $H_2S$  (matriz de Petersen) da Tabela 4.6, estão também incluídos os componentes bacterianos ( $BRS_{Prop}$ ,  $BRS_{Acet}$ ,  $BRS_{Hidro}$ ), para os quais  $X_{Acet}$ ,  $X_{Prop}$  e  $X_{Hidro}$  representam as concentrações das BRS que consomem acetato, propionato e hidrogênio, respectivamente. O processo de decaimento de cada uma dessas espécies bacterianas está também incluído nessa matriz. Entretanto, embora estejam representados na matriz de Petersen do modelo de formação/remoção de  $H_2S$ , os balanços de massa para sulfato e BRS não são resolvidos neste estudo, pois fogem ao escopo do trabalho.

#### 4.4.2 Características do reator UASB

O reator UASB investigado neste estudo compõe o processo de tratamento biológico da ETE-UFES. Esse reator UASB (Figura 4.4), construído em aço carbono e internamente protegido com tinta betuminosa, possui com seção quadrada de 2,3 m e altura de 5 m. A entrada do afluente no UASB ocorre dentro de um vertedor circular de aço carbono com 300 mm de diâmetro localizado topo do reator. Por gravidade, o esgoto escoar por tubos de aço para o interior do reator, composto de uma zona de digestão (parte inferior), onde há o leito e a manta de lodo e a zona de sedimentação (parte superior). O efluente da zona de digestão, passa pela abertura do separador trifásico, onde lodo e esgoto são separados do biogás, e atinge a parte superior do reator, onde é coletado por via submersa e destinado ao pós-tratamento.

Tabela 4.6 – Matriz de Petersen com os processos de redução de sulfato, formação e volatilização de H<sub>2</sub>S e decaimento de BRS.

Composto/componente →		SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	BRS <sub>Prop</sub>	BRS <sub>Acet</sub>	BRS <sub>Hidro</sub>	Taxa [g s <sup>-1</sup> ]
↓ Mecanismo/Processo							
Redução de sulfato	Consumo de propionato	$-\frac{(1-Y_{Prop})}{Y_{Prop}} f_{SO_4,Prop}$	$+\frac{(1-Y_{Prop})}{Y_{Prop}} f_{H_2S,Prop}$	+1			$\mu_{max,Prop} \frac{S_{Prop}}{(K_{s,Prop} + S_{Prop})} \frac{S_{SO_4}}{(K_{s,SO_4,Prop} + S_{SO_4})} X_{Prop} V$
	Consumo de acetato	$-\frac{(1-Y_{Acet})}{Y_{Acet}} f_{SO_4,Acet}$	$+\frac{(1-Y_{Acet})}{Y_{Acet}} f_{H_2S,Acet}$		+1		$\mu_{max,Acet} \frac{S_{Acet}}{(K_{s,Acet} + S_{Acet})} \frac{S_{SO_4}}{(K_{s,SO_4,Acet} + S_{SO_4})} X_{Acet} V$
	Consumo de hidrogênio	$-\frac{(1-Y_{Hidro})}{Y_{Hidro}} f_{SO_4,Hidro}$	$+\frac{(1-Y_{Hidro})}{Y_{Hidro}} f_{H_2S,Hidro}$			+1	$\mu_{max,Hidro} \frac{S_{Hidro}}{(K_{s,Hidro} + S_{Hidro})} \frac{S_{SO_4}}{(K_{s,SO_4,Hidro} + S_{SO_4})} X_{Hidro} V$
Volatilização			-1				$\left(\frac{1}{k_L} + \frac{RT_L}{Hk_G}\right)^{-1} CA$
Decaimento de BRS <sub>Prop</sub>				-1			$k_{d,Prop} X_{Prop} V$
Decaimento de BRS <sub>Acet</sub>					-1		$k_{d,Acet} X_{Acet} V$
Decaimento de BRS <sub>Hidro</sub>						-1	$k_{d,Hidro} X_{Hidro} V$

↑ Constante de proporcionalidade: sinal (-) indica remoção, sinal (+) indica formação.

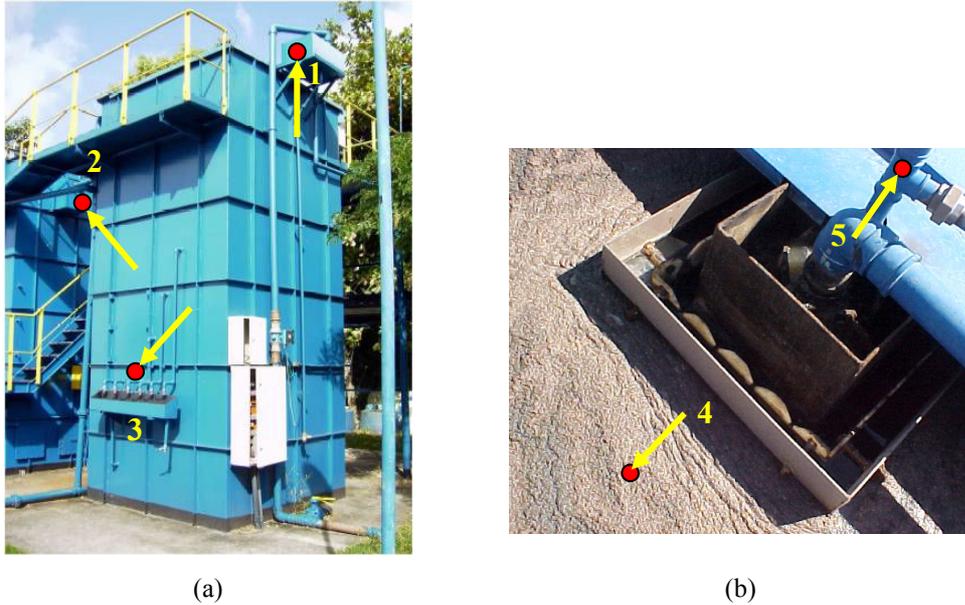


Figura 4.4 – Perspectiva (a) e vista superior (b) do reator UASB, com indicação dos pontos de amostragem: (1) entrada; (2) saída; (3) torneiras das zonas de digestão e decantação; (4) interface líquido-gás; (5) biogás.  
Fonte: (a) adaptado de Subtil (2007); (b) adaptado de Sá (2004).

#### 4.4.3 Medidas nas fases sólida, líquida e gasosa do reator UASB

Para municiar os modelos de formação e emissão de  $H_2S$  bem como validar a modelagem realizada, foram monitorados os seguintes parâmetros físico-químicos nas fases sólida, líquida e gasosa do reator UASB da ETE-UFES:

(i) fase líquida:

- Entrada e saída do reator – sulfeto total,  $H_2S$  dissolvido, sulfato, DQO total e DQO filtrada, pH, temperatura, condutividade elétrica.
- Efluente líquido da zona de decantação – propionato e acetato.
- Efluente líquido da interface líquido-gás (coletado na superfície do líquido) – sulfeto total,  $H_2S$  dissolvido, sulfato, pH, temperatura, condutividade elétrica.

(ii) fase sólida:

- Lodo da zona de digestão (lodo bruto) – propionato e acetato, sulfeto metálico.

(iii) fase gasosa:

- Efluente gasoso da interface líquido-gás – concentração de  $H_2S$  e temperatura no gás enclausurado na câmara de fluxo (os detalhes dos experimentos com câmara de fluxo são apresentados na seção 4.4.4).
- Biogás coletado do separador trifásico – concentração de  $H_2S$  no biogás.

As campanhas de monitoramento desses parâmetros foram realizadas entre 13 de agosto e 04 de novembro de 2010, e entre 04 de março e 27 de maio de 2011. As amostras foram coletadas nos pontos indicados na Figura 4.4 e na Tabela 4.7, entre 08:00h e 12:00h. Entretanto, algumas medidas da concentração de H<sub>2</sub>S e temperatura do gás realizadas nos experimentos com câmara de fluxo foram ocasionalmente realizadas entre 12:00h e 17:00h. A Tabela 4.7 sumariza os métodos empregados nas análises e medidas, e indica o modelo matemático para o qual esses parâmetros são providos.

Tabela 4.7 – Parâmetros monitorados e métodos de medição.

Modelo	Fase/Ponto de amostragem	Parâmetro	Método/ Equipamento	Referência/ Modelo
<b>Formação de H<sub>2</sub>S</b>	<b>Líquida</b> Entrada (1) Saída (2) Interface (4)	Sulfato	Turbidimétrico (4500-E-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	APHA (2005)
	<b>Líquida</b> Entrada (1) Saída (2)	DQO <sub>Total</sub> DQO <sub>filtrada</sub>	Colorimétrico (5220-D)	APHA (2005)
	<b>Líquida</b> Torneiras da zona decantação (3) <b>Sólida</b> Torneiras da zona de digestão (3)	Acetato e Propionato	<i>headspace</i> SPME/GC/FID	Abalos, Bayona, Pawliszyn (2000)
	<b>Sólida</b> Torneiras da zona de digestão (3)	Sulfeto metálico	<i>Acid-volatile sulfide</i> (4500-J-S <sup>2-</sup> )	APHA (2005)
<b>Emissão de H<sub>2</sub>S</b>	<b>Líquida</b> Entrada (1) Saída (2) Interface (4)	Sulfeto total	Iodométrico (4500-B-S <sup>2-</sup> /4500-F-S <sup>2-</sup> )	APHA (2005)
		H <sub>2</sub> S dissolvido	(4500-H-S <sup>2-</sup> )	APHA (2005)
	<b>Líquida</b> Entrada (1) Saída (2) Interface (4)	pH Temperatura Condutividade elétrica	<i>Combo Tester</i>	HI 98129 (Hanna Instruments)
	<b>Líquida</b> Saída (2)	Vazão efluente de esgoto	Cronômetro e vaso graduado	-
	<b>Gasosa</b> Interface (4)	H <sub>2</sub> S gasoso  Emissão de H <sub>2</sub> S	Analizador eletroquímico Câmara de fluxo	4170-19,99 (Interscan Corporation) Kienbusch (1986)
		Temperatura do gás	Termômetro	-
<b>Gasosa</b> Biogás (5)	Volume de biogás  H <sub>2</sub> S no biogás	Medidor de gás tipo tambor Lavagem em solução zinco alcalina (4500-J-S <sup>2-</sup> - adaptado)	TG 5 (Ritter) APHA (2005)	

Alguns parâmetros operacionais foram também monitorados, como o volume diário de biogás produzido no reator UASB e a vazão efluente de esgoto na saída do decantador secundário.

Os métodos empregados nas medições desses parâmetros estão também mostrados na Tabela 4.7.

#### 4.4.3.1 Medidas de sulfeto total e H<sub>2</sub>S dissolvido

Amostras de esgoto foram coletadas na entrada, saída e próxima à superfície do reator UASB. O sulfeto solúvel foi separado da matéria insolúvel da amostra através da adição de solução de cloreto de alumínio. O sobrenadante clarificado foi, então, imediatamente analisado pelo método iodométrico para determinação da concentração de sulfeto total (H<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup> + S<sup>2-</sup>) e de H<sub>2</sub>S dissolvido. O sulfeto total da amostra reagiu com solução de iodo 0,025N, cujo excesso foi neutralizado titulando-se com tiosulfato de sódio 0,025N e solução de amido indicador. A concentração de sulfeto total ( $S_T$ ) na amostra foi determinada pela Equação (4.39):

$$S_T = \frac{(V_{\text{iodo}} C_{\text{iodo}} - V_{\text{tio}} C_{\text{tio}})}{V_{\text{amostra}}} \times 16000 \quad (4.39)$$

onde  $S_T$  é a concentração de sulfeto total [mg L<sup>-1</sup>];  $V_{\text{iodo}}$  é o volume gasto [mL] de solução de iodo;  $C_{\text{iodo}}$  é a normalidade [N] da solução de iodo;  $V_{\text{tio}}$  é o volume gasto [mL] da solução de tiosulfato de sódio;  $C_{\text{tio}}$  é a normalidade [N] da solução de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);  $V_{\text{amostra}}$  é o volume da amostra [mL].

Em seguida, a concentração de sulfeto não ionizado (H<sub>2</sub>S) na amostra foi determinada como função do pH, através da Equação (4.40):

$$[H_2S] = \frac{S_T}{10^{pH-pK_1} + 1}, \quad (4.40)$$

onde  $S_T$  é a concentração de sulfeto total e  $pK_1 = 7,0 \pm 0,3$  (APHA, 2005).

#### 4.4.3.2 Medida de H<sub>2</sub>S no biogás

A metodologia de análise de H<sub>2</sub>S no biogás foi adaptada do método 4500-J-S<sup>2-</sup> (APHA, 2005), de forma semelhante àquela realizada por Souza (2010) na análise de H<sub>2</sub>S de biogás de reatores UASB em escala piloto e de demonstração. A análise consiste em borbulhar diretamente o biogás gerado no reator UASB em 50 mL de solução zinco alcalina durante 2 min, para precipitar H<sub>2</sub>S na forma de sulfeto de zinco que é, então, filtrado em membrana de fibra de vidro, transferido juntamente com o filtro para um erlenmeyer e adicionada água destilada. Esta análise é, finalmente, processada do mesmo modo que no método iodométrico

descrito anteriormente, e a concentração de sulfeto total obtida pela Equação (4.39). A concentração de H<sub>2</sub>S no biogás pode então ser determinada em ppm pela Equação (4.41):

$$[H_2S]_{bio} = \frac{S_T \times V_{sol}}{\rho_{H_2S} \times V_{bio}} \quad (4.41)$$

onde  $S_T$  é a concentração de sulfeto total na amostra [mg L<sup>-1</sup>];  $V_{sol}$  é o volume de solução zinco alcalina utilizada [mL];  $\rho_{H_2S}$  é a massa específica do H<sub>2</sub>S na fase gasosa [1,393 g L<sup>-1</sup>];  $V_{bio}$  é o volume [L] de biogás produzido durante a lavagem, medido com medidor de gás tipo tambor TG 5 (Ritter, Alemanha), com 5 L de capacidade de medida do tambor.

#### 4.4.3.3 Medida de sulfeto metálico no lodo

A concentração de sulfeto metálico amorfo presente em amostras de lodo do reator UASB foi também mensurada de acordo com o método 4500-J-S<sup>2-</sup> (APHA, 2005). A análise consiste em reagir uma amostra fresca de lodo, de massa conhecida, em solução de cloreto de estanho e ácido clorídrico sob atmosfera neutra (N<sub>2</sub>) durante 3 h a temperatura de (25±3)°C. O gás liberado na reação é arrastado pelo nitrogênio e lavado em solução zinco alcalina para precipitar H<sub>2</sub>S na forma de sulfato de zinco que é então, filtrado em membrana de fibra de vidro, transferido juntamente com o filtro para um erlenmeyer e adicionada água destilada. Essa amostra é também processada do mesmo modo que no método iodométrico descrito anteriormente, e finalmente a concentração de sulfeto metálico pode ser determinada pela Equação (4.42).

$$S_M = \frac{(V_{iodo} C_{iodo} - V_{tio} C_{tio})}{m_{amostra}} \times 16000 \quad (4.42)$$

onde  $S_M$  é a concentração de sulfeto metálico na amostra de lodo [mg kg<sup>-1</sup>];  $V_{iodo}$  é o volume gasto [mL] de solução de iodo;  $C_{iodo}$  é a normalidade [N] da solução de iodo;  $V_{tio}$  é o volume gasto [mL] da solução de tiosulfato de sódio;  $C_{tio}$  é a normalidade [N] da solução de tiosulfato de sódio;  $m_{amostra}$  é a massa da amostra [g].

#### 4.4.3.4 Medida de sulfato

A concentração de sulfato foi determinada em amostras de esgoto coletadas na entrada, saída e próxima à superfície do reator UASB pelo método turbidimétrico. Neste método, os íons sulfato presentes na amostra reagem com cloreto de bário para formar sulfato de bário

causando turbidez, que é medida com espectrofotômetro em 420 nm. A concentração de sulfato é determinada através da curva de calibração construída usando solução padrão de sulfato, conforme preconizado por APHA (2005).

#### 4.4.3.5 Medidas da demanda química de oxigênio e parâmetros físico-químicos

A demanda química de oxigênio (DQO) total e filtrada em membrana de 0,45µm foram determinadas nas amostras de esgoto coletadas na entrada e saída do reator UASB, através do método colorimétrico de acordo com APHA (2005). Temperatura, pH e condutividade elétrica foram medidas na entrada, saída e próxima à superfície do reator UASB usando o aparelho portátil Combo Tester (modelo HI 98129, Hanna Instruments, SP), calibrado com soluções padrão de calibração.

#### 4.4.3.6 Medidas da concentração de acetato e propionato

O método escolhido para analisar acetato e propionato é baseado no estudo de Ábalos, Bayona e Pawliszyn (2000). Foram empregados os métodos de micro-extração na fase sólida (*headspace* SPME) e cromatografia gasosa (GC/FID) para quantificar as concentrações de acetato e propionato em amostras de esgoto/lodo de diferentes alturas do reator UASB. A extração dos compostos da matriz é feita usando fibra de sílica fundida revestida com filme absorvente de polidimetilsiloxano/Carboxen (Supelco, USA) de 75 µm de espessura, que apresenta afinidade aos ácidos graxos voláteis.

A etapa de pré-tratamento da amostra de esgoto/lodo do reator UASB, coletada no mesmo dia da análise, consiste em transferir uma alíquota de 20 mL da amostra para um *vial* de 40 mL que é, então, saturada com NaCl ( $\pm 7,5$  g) e acidificada com HCl para pH = 1,5, para que os ácidos graxos permaneçam presentes na forma neutra para facilitar a extração. O *vial* é selado com septo PTFE, imerso em banho-maria, e a temperatura do banho monitorada com termohigrômetro digital (modelo MTH-1380, Minipa, SP). Finalmente, a fibra é espetada no septo e exposta a fase gasosa (*headspace*) do *vial* (Figura 4.5) enquanto a amostra é agitada com barra de agitação magnética ( $\pm 500$  rpm) durante 40 min.

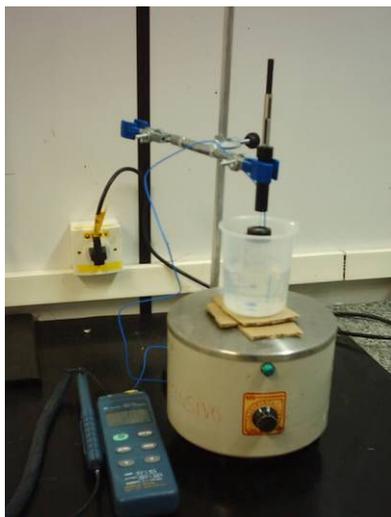


Figura 4.5 – Extração (SPME) de ácidos graxos voláteis com fibra absorvente.



Figura 4.6 – Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-14B.

A desorção, separação e quantificação dos compostos adsorvidos na fibra foram realizadas diretamente no cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo GC-14B (Figura 4.6), com detector de ionização de chama (FID). A desorção foi feita no injetor do cromatógrafo pelo gás de arraste à temperatura de 250°C, espetando a fibra no septo do injetor durante 1 min. Os compostos desorvidos da fibra são carreados pelo gás de arraste para a coluna cromatográfica, onde são separados, e finalmente quantificados no detector do cromatógrafo. A coluna cromatográfica selecionada foi capilar DB-FFAP (Agilent J&W, USA) com 30 m de comprimento  $\times$  0,25 mm diâmetro interno, revestida com filme de polietileno glicol (fase estacionária polar) com espessura de 0,25  $\mu\text{m}$ . O gás de arraste (fase móvel) utilizado foi nitrogênio a vazão de 1 mL/min. Para facilitar a separação dos compostos (analito), optou-se por realizar eluição gradiente com a seguinte rampa de temperatura: 70°C por 2 min; 4°C/min até 120°C; 15°C/min até 200°C. A temperatura do injetor e do detector foi regulada em 250°C. A eluição foi feita no modo *splitless* durante o primeiro 1 min da corrida, e no modo *split* no restante da corrida.

A preparação da mistura padrão de calibração para construção da curva de calibração desse método cromatográfico foi realizada como segue: inicialmente foi preparada uma mistura *stock* padrão de ácido acético e ácido propiônico a concentração de 1,0 g L<sup>-1</sup>, e armazenada no escuro a temperatura aproximada de 4°C (em geladeira). Uma alíquota dessa solução *stock* padrão foi transferida diretamente para o *vial*, previamente preenchido com 20 mL de água Milli-Q saturada com NaCl e acidificada com HCl (35  $\mu\text{L}$ ) para pH = 1,5, para o preparo da mistura padrão de calibração. As concentrações usadas na mistura padrão de calibração

foram: 1,25; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>. As etapas subseqüentes de análise da mistura padrão de calibração (extração, desorção e eluição) foram realizadas da mesma forma que para as amostras.

#### 4.4.4 Medida da taxa de emissão com câmara de fluxo

Medidas diretas da taxa de emissão de H<sub>2</sub>S foram realizadas para validação dos modelos de emissão utilizados no presente trabalho. O método empregado foi o da câmara de fluxo, largamente reportado na literatura (KIENBUSCH, 1986; EKLUND, 1992; BLUNDEN e ANEJA, 2008; CATALAN *et al.*, 2009; HUDSON *et al.*, 2009), que enclausura uma parcela de superfície da fonte emissora, permitindo a injeção de ar limpo e o arraste do gás emitido.

A câmara de fluxo foi fabricada conforme modelo padrão recomendado pela USEPA (KIENBUSCH, 1986). Construída em fibra de vidro, a câmara de fluxo é composta por um cilindro de 0,407 m de diâmetro × 0,22 m de altura, sobreposto por uma calota esférica com 0,10 m de altura. A área enclausurada é de 0,130 m<sup>2</sup> com volume inerte de aproximadamente 25 L acima da superfície quando flutuando na água. O topo da câmara de fluxo (Figura 4.7) possui quatro orifícios, sendo o primeiro para entrada do ar limpo; o segundo para saída do gás (porta de amostragem); o terceiro para permitir a medida da temperatura interna e diferença de pressão entre a câmara e a atmosfera; e o quarto serve de alívio de pressão, permanecendo aberto durante sua operação para evitar elevação da pressão interna da câmara. Dois rotâmetros (modelo VFA-24-SSV, Dwyer Instruments, EUA) são usados para medir o fluxo gasoso na entrada e saída da câmara de fluxo; e um terceiro rotâmetro (modelo VFA-22-SSV, Dwyer Instruments, EUA) mede a vazão de gás na porta de amostragem. A câmara possui ainda um termômetro analógico (Wika, Alemanha) para medida da temperatura do gás no interior da câmara e um manômetro de pressão diferencial modelo Magnehelic (modelo 2000-50MM, Dwyer Instruments, EUA). Um pequeno ventilador é usado para homogeneizar o ar no interior da câmara. Um tubo de teflon perfurado com 0,20 m de comprimento coleta e direciona o gás do interior da câmara para a saída da câmara (porta de amostragem). Instalado na linha de saída da câmara, há um filtro para remover a umidade do gás antes da amostragem. O ar injetado na câmara de fluxo é provido por um compressor odontológico livre de óleo (modelo MSV 6/30, Schulz, SC) e filtrado em dois filtros coalescentes (modelos EF0070-MA e 0050-M20, Metalplan, SP). O ar limpo entra na câmara a vazão de 5 L/min através de um tubo perfurado conectado ao longo do perímetro interno da câmara.

Para monitorar a concentração de  $H_2S$  na fase gasosa foi utilizado um analisador eletroquímico (modelo 4170-19,99, Interscan, Chatsworth, EUA), com faixa de detecção entre 0 e 19,99 ppm, que opera numa vazão de amostragem de  $1 \text{ L min}^{-1}$ . Neste analisador, as moléculas gasosas da amostra são adsorvidas em um eletrodo de detecção eletrocatalítica, depois de passar através de um meio de difusão, e reagem eletroquimicamente no eletrodo. Esta reação gera uma corrente elétrica diretamente proporcional à concentração do gás.

Antes de iniciar as leituras da concentração de  $H_2S$ , a câmara de fluxo foi estabilizada por 6 tempos de residência, que corresponde a 30 min para esta câmara de 25 L “varrida” pelo ar limpo a vazão de 5 L/min. Após a estabilização, iniciou-se o registro da concentração de  $H_2S$  na corrente gasosa que sai da câmara de fluxo. Cada registro foi feito em intervalos de 1 tempo de residência (5 min), durante 30 min, perfazendo um total de 7 registros. O experimento teve duração total de 60 min (30 min de estabilização + 30 min de amostragem). A concentração média de  $H_2S$  foi, então, obtida para o cálculo da taxa de emissão.

Para determinar a taxa de emissão de  $H_2S$  no reator UASB, a interface líquido-gás do compartimento de sedimentação (decantador) do reator foi dividida em 4 setores (A, B, C e D) com áreas idênticas (Figura 4.8). Os experimentos foram realizados posicionando a câmara de fluxo em cada um desses setores.



Figura 4.7 – Câmara de fluxo posicionada sobre a superfície do líquido no decantador do reator UASB.

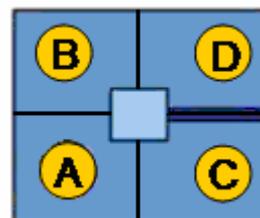


Figura 4.8 – Ilustração esquemática da divisão do decantador e das posições da câmara de fluxo.

O fluxo de  $H_2S$  emitido através da interface líquido-gás enclausurada pela câmara de fluxo posicionada no setor  $i$  da superfície do reator, em cada experimento realizado, foi determinado pela Equação (4.43) (KIENBUSCH, 1986):

$$J_i = \frac{\bar{C}_G \times Q_G}{A_c} \quad (4.43)$$

onde  $J_i$  é o fluxo de  $H_2S$  através da câmara posicionada no setor  $i$  [ $g\ m^{-2}\ s^{-1}$ ]  $\bar{C}_G$  é a concentração média de  $H_2S$  na corrente gasosa que sai da câmara em um determinado experimento [ $g\ m^{-3}$ ],  $Q_G$  é a vazão de ar limpo injetada [ $m^3\ s^{-1}$ ] e  $A_c$  é a área enclausurada pela câmara de fluxo [ $m^2$ ]. A taxa de emissão total ( $E$ ) de  $H_2S$  no reator foi determinada pela Equação (4.44):

$$E = \sum_{i=1}^4 \bar{J}_i A_i \quad (4.44)$$

onde  $E$  é a taxa de emissão total de  $H_2S$  [ $g\ s^{-1}$ ],  $\bar{J}_i$  é o fluxo médio de  $H_2S$  medido em cada setor  $i$  [ $g\ m^{-2}\ s^{-1}$ ],  $A_i$  é a área de cada setor  $i$  do reator [ $m^2$ ]. O fluxo total de  $H_2S$  no reator foi obtido dividindo a taxa de emissão total ( $E$ ) pela área total da interface líquido-gás.

Durante os experimentos com câmara de fluxo, a temperatura, pH e condutividade elétrica foram medidas fora da câmara de fluxo a profundidade de 2 cm da superfície do líquido no reator UASB, usando medidor portátil Combo Tester (modelo HI 98129, Hanna Instruments, SP). A temperatura da fase líquida no interior da câmara foi medida a 2 cm de profundidade com termo-higrômetro digital (modelo MT-241, Minipa, SP).

#### 4.4.5 Medidas dos parâmetros meteorológicos

Parâmetros meteorológicos, como velocidade do vento e temperatura, influenciam a transferência de massa do composto odorante da fase líquida para a fase gasosa (HUDSON e AYOKO, 2008), e estão presentes nas formulações utilizadas nos modelos de emissão. Esses parâmetros foram monitorados na estação meteorológica Vitória-A612 (Figura 4.9), do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e obtidos diretamente do sítio [www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br). Essa estação, iniciou seu funcionamento em 31/10/2006 e está instalada nas imediações da ETE-UFES nas coordenadas Latitude:  $-20,3156^\circ$ ; Longitude:  $-40,3172^\circ$ ; Altitude: 9,00 m.



Figura 4.9 – Estação meteorológica Vitória-A612 do INMET localizada próxima a ETE-UFES.  
Fonte: [www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br).

O anemômetro da estação meteorológica do INMET está posicionado a 10 m de altura do solo, e aproximadamente 5 m acima da interface líquido-gás no decantador do reator UASB. Assim, a velocidade média do vento foi corrigida para a altura desejada de 10 metros acima da interface líquido-gás do reator usando o perfil de vento da lei de potência dada pela Equação (4.45):

$$U_z = U_{ref} \left( \frac{z}{z_{ref}} \right)^p \quad (4.45)$$

onde  $U_z$  é a velocidade do vento na altura vertical  $z$  metros acima do solo [ $\text{m s}^{-1}$ ];  $U_{ref}$  é a velocidade do vento na altura de referência [ $\text{m s}^{-1}$ ];  $z$  é a altura vertical acima do solo [m];  $z_{ref}$  é a altura de referência [m], equivalente a altura do anemômetro;  $p$  é o expoente dependente principalmente da estabilidade atmosférica [adimensional]. O expoente  $p$  foi considerando igual a 0,15, conforme sugerido por Turner (1994) para regiões urbanas com condições de estabilidade atmosférica fraca e moderadamente instável.

Os valores da velocidade do vento e da temperatura ambiente considerados na modelagem da emissão de  $\text{H}_2\text{S}$ , foram obtidos do valor médio de 1h medidos na estação meteorológica do INMET na data e horário em que cada experimento foi realizado.

#### 4.4.6 Implementação do modelo e parâmetros utilizados

Para resolver o balanço de massa representado na Equação (4.1), foi desenvolvido um código computacional em Fortran-90 contendo as formulações apropriadas empregadas em cada modelo para quantificar a volatilização, bem como as taxas cinéticas de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  via

consumo de acetato, propionato e hidrogênio. O balanço de massa para o H<sub>2</sub>S usado no modelo de emissão foi resolvido algebricamente. Primeiramente, é fornecido, como *input*, a concentração de H<sub>2</sub>S medida no afluente do reator. Em seguida, a concentração efluente é estimada mediante o balanço de massa, e então as taxas de formação e volatilização para o H<sub>2</sub>S são quantificadas. O processo é refeito para cada campanha de monitoramento realizada.

A constante de Henry para H<sub>2</sub>S foi descrita como função da temperatura do líquido de acordo com a expressão proposta por Sander (1999) para estudos envolvendo solubilidade. Assim, a equação original foi invertida para obter a constante de Henry para volatilização, dada conforme a Equação (4.23), apresentada na seção 4.3.6, assim como a constante adimensional da lei de Henry ( $H_c$ ) para o H<sub>2</sub>S, representada pela Equação (4.24).

As difusividades moleculares do H<sub>2</sub>S no ar e na água são corrigidas com a temperatura de acordo com as equações propostas no modelo WATER9 (USEPA, 2001), dadas respectivamente pelas Equações (4.25) e (4.26), apresentadas na seção 4.3.6.

Os parâmetros construtivos do reator UASB, e os parâmetros cinéticos, estequiométricos e físico-químicas, considerados no modelo cinético de formação de H<sub>2</sub>S e também no balanço de massa do modelo de emissão, são relacionados Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Parâmetros de projeto, meteorológicos, físico-químicos, coeficientes cinéticos e estequiométricos considerados na modelagem.

	<b>Parâmetro</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>	<b>Referência</b>
<b>Construtivo</b>	Comprimento do reator UASB	$L$	2,3	m	Projeto do reator UASB
	Profundidade do reator UASB	$D$	5,0	m	
	Razão comprimento/profundidade do reator UASB	$L/D$	0,46	-	
	Área da superfície livre (interface líquido-gás) do reator UASB	$A$	4,8	m <sup>2</sup>	
	Volume do reator UASB	$V$	26,45	m <sup>3</sup>	
<b>Físico-químico</b>	Viscosidade dinâmica da água	$\mu_L$	$8,93 \times 10^{-3}$	g cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	USEPA (1994)
	Viscosidade dinâmica do ar	$\mu_G$	$1,81 \times 10^{-4}$	g cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
	Massa específica da água	$\rho_L$	1,0	g cm <sup>-3</sup>	
	Massa específica do ar	$\rho_G$	$1,2 \times 10^{-3}$	g cm <sup>-3</sup>	
	Difusividade do éter na água	$D_{L,eter}$	$8,5 \times 10^{-6}$	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
	Constante universal dos gases	$R$	$8,21 \times 10^{-5}$	atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	
	Massa molecular do H <sub>2</sub> S	$M_c$	34	g mol <sup>-1</sup>	
	Massa específica do H <sub>2</sub> S na fase líquida	$\rho_c$	1,41	g cm <sup>-3</sup>	
<b>Cinético</b>	Coefficiente de produção de BRS devido ao consumo de acetato	$Y_{Acet}$	0,04373	g biomassa g <sup>-1</sup> substrato	Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998)
	Coefficiente de produção de BRS devido ao consumo de propionato	$Y_{Prop}$	0,0530	g biomassa g <sup>-1</sup> substrato	
	Coefficiente de produção de BRS devido ao consumo de hidrogênio	$Y_{Hidro}$	0,616	g biomassa g <sup>-1</sup> substrato	
	Taxa específica máxima de crescimento de BRS que consomem acetato	$\mu_{max,Acet}$	$5,903 \times 10^{-6}$	s <sup>-1</sup>	
	Taxa específica máxima de crescimento de BRS que consomem propionato	$\mu_{max,Prop}$	$9,375 \times 10^{-6}$	s <sup>-1</sup>	
	Taxa específica máxima de crescimento de BRS que consomem hidrogênio	$\mu_{max,Hidro}$	$5,787 \times 10^{-5}$	s <sup>-1</sup>	
	Constante de meia saturação para o acetato	$K_{s,Acet}$	22,5	g substrato m <sup>-3</sup>	
	Constante de meia saturação para o propionato	$K_{s,Prop}$	194,9	g substrato m <sup>-3</sup>	
	Constante de meia saturação para o hidrogênio	$K_{s,Hidro}$	$6,25 \times 10^{-3}$	g substrato m <sup>-3</sup>	
	Constante de meia saturação para o sulfato com consumo de acetato	$K_{s,SO4,Acet}$	19,2	g SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> m <sup>-3</sup>	
Constante de meia saturação para o sulfato com consumo de propionato	$K_{s,SO4,Prop}$	7,4	g SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> m <sup>-3</sup>		
Constante de meia saturação para o sulfato com consumo de hidrogênio	$K_{s,SO4,Hidro}$	0,9	g SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> m <sup>-3</sup>		
<b>Estequiométrico</b>	Coefficiente estequiométrico de produção de H <sub>2</sub> S devido ao consumo de acetato	$f_{H2S,Acet}$	0,5667	g H <sub>2</sub> S g <sup>-1</sup> substrato	Esta pesquisa
	Coefficiente estequiométrico de produção de H <sub>2</sub> S devido ao consumo de propionato	$f_{H2S,Prop}$	0,3446	g H <sub>2</sub> S g <sup>-1</sup> substrato	
	Coefficiente estequiométrico de produção de H <sub>2</sub> S devido ao consumo de hidrogênio	$f_{H2S,Hidro}$	4,25	g H <sub>2</sub> S g <sup>-1</sup> substrato	
<b>Biomassa</b>	Concentração de BRS que utilizam acetato como substrato	$X_{Acet}$	1,19	g BRS m <sup>-3</sup>	Esta pesquisa
	Concentração de BRS que utilizam propionato como substrato	$X_{Prop}$	2,61	g BRS m <sup>-3</sup>	
	Concentração de BRS que utilizam hidrogênio como substrato	$X_{Hidro}$	4,04	g BRS m <sup>-3</sup>	
<b>Substrato</b>	Concentração de acetato	$S_{Acet}$	7,15	g m <sup>-3</sup>	Esta pesquisa
	Concentração de propionato	$S_{Prop}$	2,74	g m <sup>-3</sup>	
	Concentração de hidrogênio	$S_{Hidro}$	$3,39 \times 10^{-5}$	g m <sup>-3</sup>	
<b>Meteorológico</b>	Expoente do perfil da lei de potência da velocidade do vento	$p$	0,15	-	Spanjers, Weijma e Abusam (2002) Turner (1994)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Influência do mecanismo de remoção de $H_2S$ por oxidação química na taxa de emissão no biofiltro aerado submerso

#### 5.1.1 Concentração efluente de $H_2S$ no BF

A Figura 5.1 mostra a concentração efluente de  $H_2S$  no biofiltro medida nas 18 campanhas realizadas e predita pelos quatro modelos de oxidação química usados neste estudo.

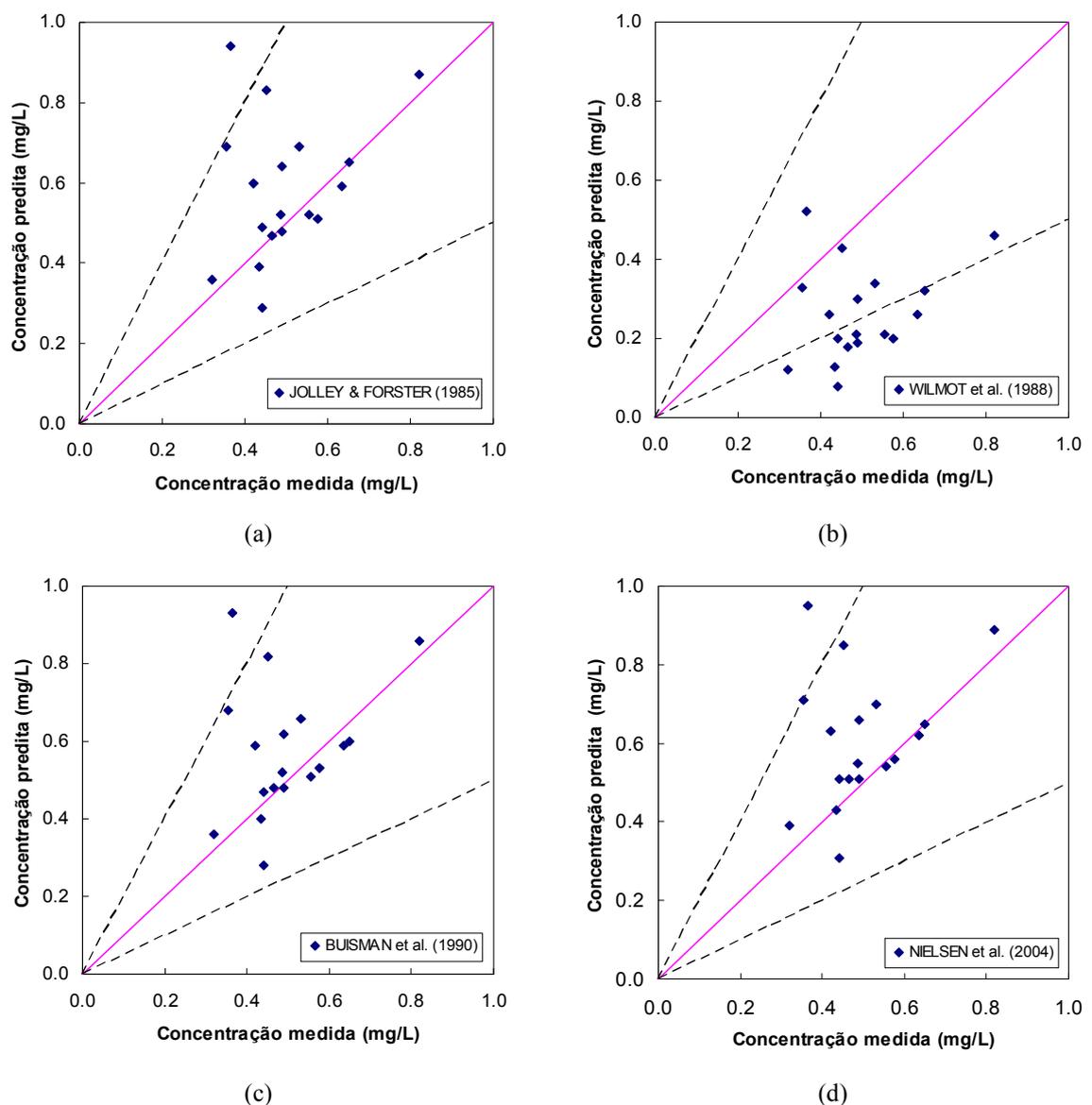


Figura 5.1 – Resultados para a concentração de  $H_2S$  predita pelo modelo implementado com quatro formulações para a oxidação química: (a) Jolley e Forster (1985), (b) Wilmot *et al.* (1988), (c) Buisman *et al.* (1990), (d) Nielsen *et al.* (2004) versus concentrações de  $H_2S$  determinadas experimentalmente.

As concentrações foram calculadas usando o modelo de emissão descrito na Equação (4.1) incluindo os mecanismos de remoção de H<sub>2</sub>S por volatilização, *stripping*, biodegradação e oxidação química, conforme descrito na seção 4.2.1. Dos quatro modelos para oxidação química do H<sub>2</sub>S selecionados: Jolley e Forster (1985), Wilmot *et al.* (1988), Buisman *et al.* (1990), Nielsen *et al.* (2004), os modelos propostos por Jolley e Forster (1985), Buisman *et al.* (1990) e Nielsen *et al.* (2004) foram aqueles que apresentaram melhores resultados. O modelo sugerido por Wilmot *et al.* (1988) significativamente subestimou a concentração de H<sub>2</sub>S na saída do BF. Isso ocorreu porque o modelo de Wilmot *et al.* (1988) apresenta maior valor para a constante de proporcionalidade  $k_q$  da taxa de remoção de H<sub>2</sub>S da fase líquida por oxidação química, e assim produz sempre maiores estimativas para a taxa de oxidação química que os demais modelos. Portanto, como a concentração efluente é inversamente dependente da taxa de oxidação química, as predições do modelo de Wilmot *et al.* (1988) são inferiores às dos outros modelos, e suficientes para subestimar a concentração efluente de H<sub>2</sub>S no biofiltro.

Aos resultados para a concentração efluente de H<sub>2</sub>S predita pelo modelo implementado com quatro formulações para a oxidação química foram aplicados subsequentemente os seguintes índices estatísticos (HANNA, 1989): (i) erro quadrático médio normalizado  $\{NMSE = \overline{(O - P)^2} / (\overline{O} \times \overline{P})\}$ ; (ii) coeficiente de correlação  $\{r = \overline{(O - \overline{O}) \times (P - \overline{P})} / (\sigma_O \times \sigma_P)\}$ ; (iii) fator de dois  $\{FA2 = 0,5 \leq P/O \leq 2\}$ ; (iv) viés fracional  $\{FB = 2(\overline{O} - \overline{P}) / (\overline{O} + \overline{P})\}$ ; (v) desvio-padrão fracional  $\{FS = 2(\sigma_O - \sigma_P) / (\sigma_O + \sigma_P)\}$ ; onde  $O$  e  $P$  referem-se às quantidades observada (medida) e predita, respectivamente, e a barra indica uma média. O índice estatístico NMSE representa o erro quadrático da quantidade predita em relação àquela observada. O índice estatístico FB indica se a quantidade predita subestima ou superestima àquela observada. Melhores resultados são indicados por valores próximos a zero em NMSE, FB e FS, e próximos a 1 em  $r$  e FA2. A Tabela 5.1 mostra os valores obtidos desses índices estatísticos.

Tabela 5.1 – Avaliação estatística dos resultados do modelo implementado com quatro formulações para a oxidação química.

<b>Modelo de oxidação química</b>	<b>NMSE</b>	<b><math>r</math></b>	<b>FA2</b>	<b>FB</b>	<b>FS</b>
Jolley and Forster (1985)	0,13	0,282	0,944	-0,161	-0,372
Wilmot <i>et al.</i> (1988)	0,57	0,270	0,389	0,616	0,000
Buisman <i>et al.</i> (1990)	0,13	0,274	0,944	-0,147	-0,344
Nielsen <i>et al.</i> (2004)	0,14	0,284	0,944	-0,202	-0,339

Os índices estatísticos indicam que os modelos de Jolley e Forster (1985), Buisman *et al.* (1990) e Nielsen *et al.* (2004) apresentaram resultados satisfatórios para NMSE, FA2 e FB, em contraste com o modelo de Wilmot *et al.* (1988), que fortemente subestimou a concentração efluente de H<sub>2</sub>S no biofiltro. Todos os modelos apresentaram baixo valor para o coeficiente de correlação (*r*).

### 5.1.2 Taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no BF

A Figura 5.2 mostra as taxas de emissão observada e modelada para o H<sub>2</sub>S. As taxas de emissão previstas por Jolley e Forster (1985), Buisman *et al.* (1990) e Nielsen *et al.* (2004) foram significativamente e consistentemente maiores que aquela previstas por Wilmot *et al.* (1988).

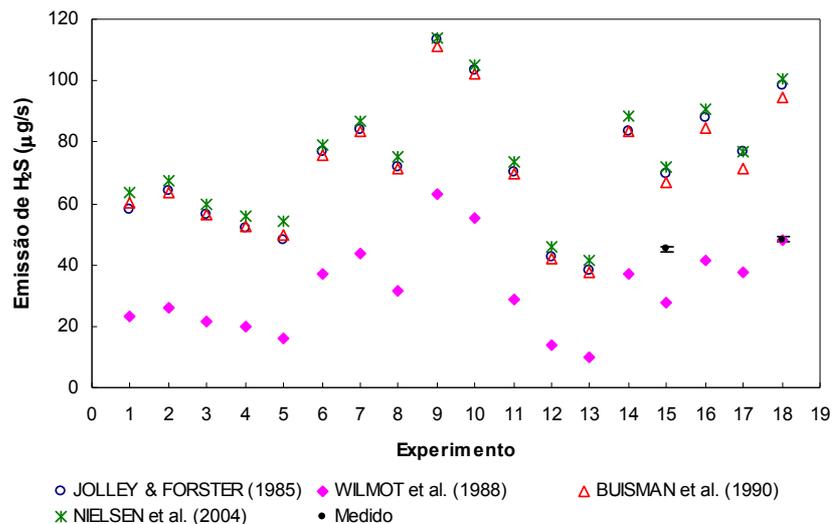


Figura 5.2 – Valores medidos (experimentos 15 e 18) e previstos (todos os experimentos) para as taxas de emissão de H<sub>2</sub>S no BF.

As medidas da taxa de emissão de H<sub>2</sub>S foram feitas somente durante dois experimentos, como mostrado na Figura 5.2. Os resultados mostraram melhor concordância com aqueles obtidos pelo modelo proposto por Wilmot *et al.* (1988), entretanto, nenhuma conclusão pode ser feita desses resultados, pois as medições da taxa de emissão foram realizadas em somente 2 dos 18 experimentos.

A Figura 5.3 apresenta a fração removida [ $100 \times (C_o - C) / C_o$ ] de H<sub>2</sub>S prevista e medida em todos os experimentos. Em geral, o modelo proposto por Wilmot *et al.* (1988) superestimou a

remoção de  $H_2S$ , embora em 3 dos 18 experimentos o modelo mostrou boa concordância com os resultados experimentais. Em contraste, os resultados obtidos pelos modelos propostos por Jolley e Forster (1985), Buisman *et al.* (1990) e Nielsen *et al.* (2004) apresentaram boa concordância com os dados experimentais em 13 experimentos. Isso se deve ao modelo de Wilmot *et al.* (1988) superestimar a taxa de oxidação química do  $H_2S$  em relação aos demais modelos. Assim, a fração removida de  $H_2S$  predita pelo modelo proposto por Wilmot *et al.* (1988) é sempre maior que aquela predita pelos outros modelos, e suficiente para superestimar a remoção de  $H_2S$  no biofiltro.

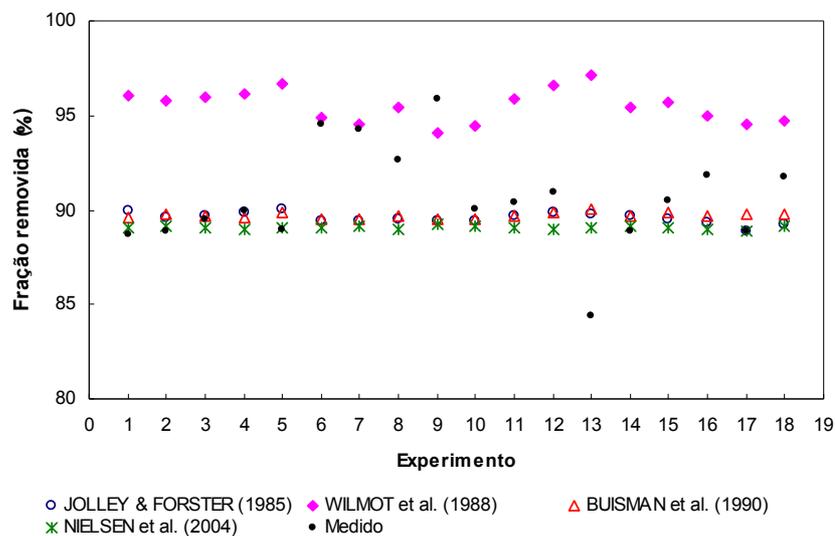


Figura 5.3 – Fração removida de  $H_2S$  medida e modelada.

Todos os modelos significativamente superestimaram a fração removida de  $H_2S$  no experimento número 13. Isso ocorreu porque nesse experimento a concentração de  $H_2S$  afluente ao biofiltro apresentou valor relativamente baixo comparado aos outros experimentos, enquanto a concentração efluente manteve-se no mesmo patamar dos demais experimentos. Assim, a fração removida de  $H_2S$  medida nesse experimento resultou em um valor menor que aqueles obtidos nos demais experimentos, e desse modo os modelos não produziram estimativas acuradas para essa fração removida de  $H_2S$ .

### 5.1.3 Contribuição da oxidação química na remoção de $H_2S$ no BF

A Figura 5.4 apresenta a fração removida média predita para cada mecanismo de remoção incluído no modelo de emissão (volatilização, *stripping*, biodegradação e oxidação química).

A biodegradação foi o principal mecanismo responsável pela remoção de  $H_2S$  da fase líquida (~85%) quando a oxidação química foi modelada como proposto por Jolley e Forster (1985), Buisman *et al.* (1990) e Nielsen *et al.* (2004). Entretanto, a biodegradação foi estimada como o segundo mais importante mecanismo (~37%) quando a oxidação química foi determinada conforme sugerido por Wilmot *et al.* (1988), que estimou a oxidação química como o principal mecanismo de remoção (~60%).

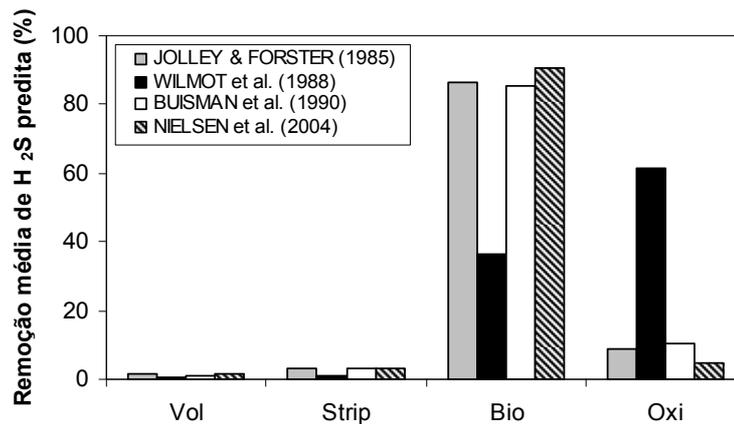


Figura 5.4 – Resultado médio percentual para as contribuições dos mecanismos de volatilização, *stripping*, biodegradação e oxidação química para a remoção de  $H_2S$  da fase líquida.

Os resultados obtidos indicam que *stripping* e volatilização são responsáveis por remover até 3,1% e 1,4%, respectivamente, do  $H_2S$  no BF. Esses percentuais de remoção correspondem a emissões de  $H_2S$  por *stripping* e por volatilização de 52,1 e 23,0  $\mu g s^{-1}$ , respectivamente, perfazendo uma emissão total de 75,1  $\mu g s^{-1}$ , que equivale a emissão específica (por unidade de área) de 133,5  $\mu g m^{-2} s^{-1}$ . Embora seja pequena a contribuição dos mecanismos de volatilização e *stripping* no processo de remoção de  $H_2S$  da fase líquida, esses dois mecanismos são aqueles considerados no cálculo da real taxa de emissão de  $H_2S$  do BF, e dessa forma, mesmo uma baixa concentração de  $H_2S$  pode ainda ser capaz de causar incômodo olfativo.

## 5.2 Efeito da velocidade de fricção na taxa de emissão de $H_2S$ em superfícies quiescentes

### 5.2.1 Coeficiente global de transferência de massa para o $H_2S$

A Tabela 5.2 apresenta as condições de velocidade do vento usadas no interior do túnel de vento durante os 14 experimentos de volatilização de H<sub>2</sub>S. Cinco diferentes velocidades de fricção, variando entre 0,11 e 0,27 m s<sup>-1</sup>, foram selecionadas neste estudo, representando uma variação da velocidade de vento na camada limite de 2,30 a 5,75 m s<sup>-1</sup>, respectivamente. As temperaturas médias do líquido ( $\bar{T}_L$ ) e do ar ( $\bar{T}_G$ ), determinadas para cada experimento (Tabela 5.2), tiveram variação aproximada de 8°C e 12°C, respectivamente, enquanto a umidade relativa média ( $\bar{UR}$ ) e a umidade absoluta média ( $\bar{UA}$ ) do ar apresentaram variação de 36% e 0,0077 kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>ar</sub>, respectivamente. A difusividade molecular do H<sub>2</sub>S na água ( $D_L$ ), calculada em função da temperatura do líquido de acordo com USEPA (2001), está também apresentada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Condições experimentais durante a volatilização do H<sub>2</sub>S no túnel de vento.

Número do experimento	$U^*$ [m/s]	$U_\infty$ [m/s]	$\bar{T}_L$ [°C]	$\bar{T}_G$ [°C]	$\bar{UR}$ [%]	$\bar{UA}$ [ $\times 10^{-3}$ kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / kg <sub>ar</sub> ]	$D_L$ [ $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s]
1	0,11	2,30	17,7	25,7	34,0	6,97	2,190
2	0,11	2,30	17,5	21,4	29,1	4,60	2,188
3	0,11	2,30	17,1	19,1	39,9	4,60	2,185
4	0,16	3,45	18,0	24,6	45,4	8,71	2,192
5	0,16	3,45	18,8	18,9	55,3	7,52	2,198
6	0,16	3,45	17,7	19,2	44,7	6,16	2,190
7	0,16	3,45	17,4	19,2	33,4	4,60	2,187
8	0,16	3,45	17,3	19,7	36,8	5,22	2,187
9	0,16	3,45	17,2	21,1	19,0	2,69	2,186
10	0,16	3,45	17,3	19,7	35,8	4,64	2,187
11	0,16	3,45	17,5	22,0	37,3	5,69	2,188
12	0,21	4,60	21,5	29,8	38,8	1,01	2,218
13	0,21	4,60	19,9	27,0	46,5	1,04	2,206
14	0,27	5,75	13,7	17,8	54,7	6,88	2,160

A concentração de H<sub>2</sub>S na fase líquida foi observada decrescer exponencialmente com o tempo em todas as velocidades do vento testadas neste estudo, e pode ser descrita pela Equação (4.22). Essas concentrações de H<sub>2</sub>S foram usadas para calcular os apropriados valores experimentais de  $K_L$  para o H<sub>2</sub>S (Tabela 5.3), os quais mostraram uma fraca dependência com a velocidade de fricção, variando por um fator de 3 quanto a velocidade de fricção varia de 0,11 a 0,27 m s<sup>-1</sup> (ou quando  $U_\infty$  varia de 2,30 a 5,75 m s<sup>-1</sup>). Isso é consistente com a interpretação da constante de Henry para esse composto, a qual sugere que a volatilização do H<sub>2</sub>S depende majoritariamente da resistência à transferência de massa na fase líquida (CARD, 1998; HUDSON e AYOKO, 2008). Arogo *et al.* (1999) também notou que  $K_L$  parece ser independente da velocidade do vento, embora Schmidt e Bicudo (2002) tenham

considerado que  $K_L$  para o sulfeto de hidrogênio possui dependência exponencial com a velocidade do vento, onde o expoente varia entre 0,3 e 0,5.

Valores empíricos para  $K_L$  foram também calculados por três modelos para permitir a comparação entre os resultados experimentais e modelados (Tabela 5.3). O modelo WATER9 trata  $K_L$  como aproximadamente constante com valor de  $5,23 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  para todos os experimentos. Contrariamente, os modelos TOXCHEM+ e Gostelow, Parsons e Cobb (2001) resultaram em valores mais elevados para  $K_L$ , que aumentam à medida que a velocidade do vento aumenta (Tabela 5.3). Essa diferença no comportamento dos modelos se deve as formulações empregadas para o cálculo de  $k_L$ , uma vez que a transferência de massa do  $\text{H}_2\text{S}$  é controlada pela fase líquida, e desse modo,  $k_L$  exerce forte influência sobre o valor de  $K_L$ . Enquanto os modelos TOXCHEM+ e Gostelow, Parsons e Cobb (2001) levam em conta a velocidade de fricção na estimativa de  $k_L$  em todas as velocidades de vento, o modelo WATER9 usa uma equação que é independente da velocidade de fricção quando  $U_{10}$  é menor que  $3,25 \text{ m s}^{-1}$  (Equação 4.4a), exceto no experimento com maior velocidade de fricção ( $U^* = 0,27 \text{ m s}^{-1}$ ), para o qual é empregada a Equação (4.4b) que é dependente de  $U_{10}$ .

Tabela 5.3 – Influência da velocidade do vento sobre o valor de  $K_L$  para o  $\text{H}_2\text{S}$  determinado experimentalmente comparado com valores preditos por três modelos de emissão.

Número do experimento	$K_L [10^{-6} \text{ m s}^{-1}]$				
	Experimental	TOXCHEM+	WATER9 ( $Z_r=200 \text{ m}$ )	WATER9 ( $Z_r=1000 \text{ m}$ )	Gostelow, Parsons e Cobb (2001)
1	1,28	5,99	5,23	5,23	17,1
2	2,79	5,98	5,23	5,23	17,0
3	2,18	5,95	5,23	5,23	16,9
4	2,03	12,4	5,24	5,24	24,9
5	6,23	12,5	5,25	5,25	25,2
6	5,20	12,4	5,23	5,24	24,8
7	3,66	12,3	5,23	5,23	24,7
8	2,23	12,3	5,23	5,23	24,7
9	4,69	12,3	5,23	5,23	24,7
10	3,15	12,3	5,23	5,23	24,7
11	1,98	12,3	5,23	5,23	24,8
12	2,74	22,8	5,28	5,28	34,3
13	3,86	22,3	5,26	5,26	33,6
14	3,93	34,9	5,19	4,60	39,6

O modelo WATER9 é o único que usa valores para a velocidade do vento a 10 m e assim é necessário escalonar a altura da camada limite ( $Z_r$ ) dentro do túnel de vento. Assim, a simulação foi realizada com duas alturas arbitrárias para a camada limite (200 m e 1000 m), como descrito na Tabela 5.3. Entretanto, isso não produziu mudanças significativas exceto para a velocidade de fricção igual a  $0,27 \text{ m s}^{-1}$ , que corresponde a uma velocidade na altura da

camada limite de  $5,75 \text{ m s}^{-1}$  (Tabela 5.2). Nesse caso, o modelo WATER9 emprega a Equação (4.4b), dependente de  $U_{10}$  e da razão  $(L/D)$ , e a influência do vento é considerada.

### 5.2.2 Influência da velocidade de fricção no coeficiente global de transferência de massa para o $\text{H}_2\text{S}$

A diferença entre os resultados dos modelos TOXCHEM+ e Gostelow, Parsons e Cobb (2001) mostrada na Figura 5.5 pode ser explicada pelas formulações utilizadas para calcular  $k_L$ , uma vez que volatilização do  $\text{H}_2\text{S}$  é dominada pela transferência de massa da fase líquida. O modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001) calcula  $k_L$  como uma função linear da velocidade de fricção (Equação 4.11), enquanto o modelo TOXCHEM+ considera  $k_L$  uma função exponencial da velocidade de fricção com expoente igual a 2,2 (Equação 4.9a). Conseqüentemente, para velocidade de fricção menor que  $1,0 \text{ m s}^{-1}$ , o modelo TOXCHEM+ obtém um valor mais baixo para  $k_L$ .

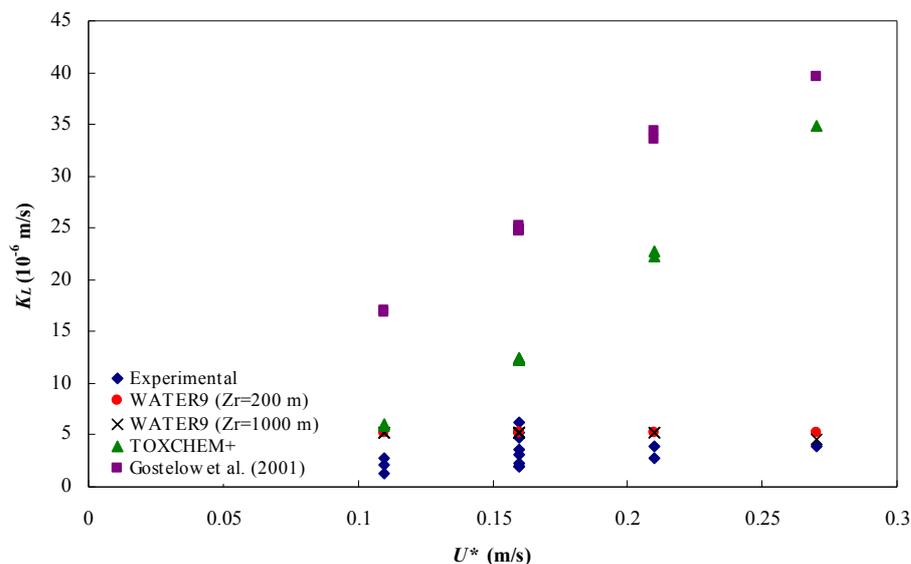


Figura 5.5 – Efeito da velocidade de fricção sobre o coeficiente global de transferência de massa para o  $\text{H}_2\text{S}$ .

Os baixos resultados de  $K_L$  observado no modelo WATER9 em comparação com os outros modelos conflitam com outros resultados encontrados na literatura. Ferro e Pincince (1996a, 1996b) e Gostelow, Parsons e Cobb (2001) avaliaram as taxas de emissão de tolueno e  $\text{H}_2\text{S}$  em um clarificador primário e tanque de sedimentação, respectivamente, usando três diferentes modelos de emissão e encontraram que o modelo WATER8 estimou taxas de emissão maiores que os outros dois modelos. De acordo com os autores, o WATER8 utiliza

uma formulação para  $k_L$  dependente da velocidade média do líquido e da profundidade da corrente. Assim, como a superfície do líquido em clarificadores e tanques de sedimentação é quiescente, esta correlação é inapropriada e superestima as taxas de emissão em processos de tratamento com superfícies quiescentes. Esse problema foi confirmado neste estudo através da consulta ao código numérico do modelo WATER9 (USEPA, 2001), o qual modela clarificadores públicos usando uma correlação para  $k_L$  indicada para canais. Entretanto, neste presente trabalho não foi utilizado nem o *software* do modelo WATER8, nem o do modelo WATER9. Todos os cálculos foram realizados independentemente usando as reais equações para superfícies quiescentes nas quais os modelos são baseados. Assim, como neste estudo  $U_{10}$  é menor que  $3,25 \text{ m s}^{-1}$ , o modelo WATER9 estima  $k_L$  usando uma equação independente da velocidade do vento (Equação 4.4a). Desse modo, as estimativas para  $k_L$  são aproximadamente constantes.

### 5.2.3 Comparação entre os coeficientes de transferência de massa obtidos experimentalmente e pelos modelos investigados

A Figura 5.6 mostra a comparação entre o coeficiente global de transferência de massa para o  $\text{H}_2\text{S}$  determinado experimentalmente com túnel de vento e modelado.

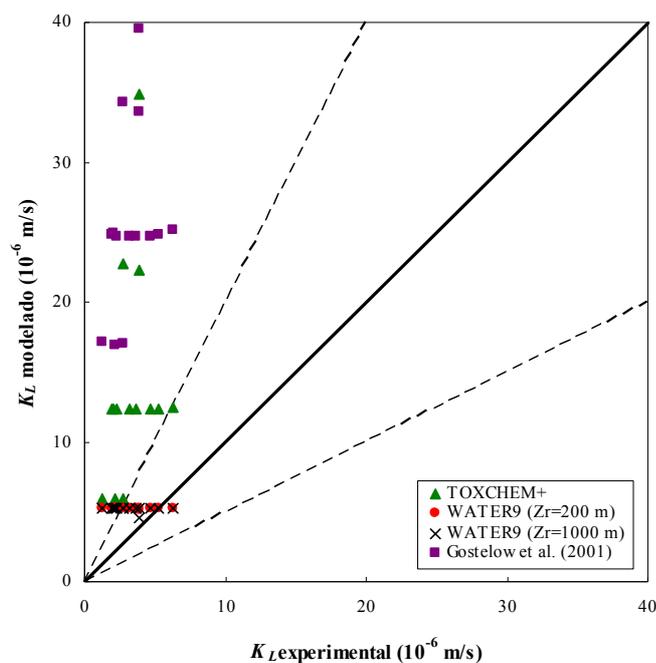


Figura 5.6 – Coeficiente global de transferência de massa para o  $\text{H}_2\text{S}$  medido e modelado.

O modelo proposto por Gostelow, Parsons e Cobb (2001) superestimou a transferência de massa do H<sub>2</sub>S em uma ordem de grandeza em todos os experimentos. Isso porque o modelo emprega uma função linear da velocidade de fricção para calcular o coeficiente de transferência de massa da fase líquida para todas as velocidades do vento (Equação 4.11). Essa equação foi obtida por Mackay e Yeun (1983) para velocidades de fricção maiores que 0,3 m s<sup>-1</sup> e superestima  $k_L$  quando usada em baixas velocidades do vento, como neste presente estudo. Diferentemente do modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001), o modelo TOXCHEM+ calcula  $k_L$  usando equação recomendada para  $U^* < 0,3$  m s<sup>-1</sup>, que é mais apropriada para as condições experimentais empregadas neste estudo. Assim, o modelo TOXCHEM+ apresenta valores para  $K_L$  em melhor concordância com os dados experimentais que aqueles preditos pelo modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001), especialmente nos três experimentos com baixa velocidade de fricção ( $U^* = 0,11$  m s<sup>-1</sup>), que melhor se ajustaram à reta da Figura 5.6. Os coeficientes de transferência de massa calculados usando o modelo WATER9 mostraram razoável concordância com os resultados experimentais. Esta melhor concordância pode ser devida a dois fatores: (1) o modelo WATER9 calcula o coeficiente de transferência de massa da fase líquida para baixas velocidades do vento ( $U_{10} < 3,25$  m s<sup>-1</sup>) usando uma equação que inclui a razão entre as difusividades moleculares do H<sub>2</sub>S e do éter na água, e é independente da velocidade do vento; (2) a fraca dependência de  $K_L$  com a velocidade de fricção obtida nos experimentos, como encontrado por Arogo *et al.* (1999).

Os índices estatísticos NMSE,  $r$ , FA2, FB e FS (HANNA, 1989), definidos na seção 5.1.1, foram subsequentemente aplicados aos resultados encontrados para o coeficiente global de transferência de massa do H<sub>2</sub>S preditos pelos modelos investigados. A Tabela 5.4 mostra os valores obtidos para esses índices estatísticos, os quais indicam que o modelo WATER9 apresentou melhores resultados para NMSE, FA2 e FB que os demais modelos investigados. Todavia, de modo geral, os resultados dos modelos apresentaram índices estatísticos pouco satisfatórios.

Tabela 5.4 – Avaliação estatística dos resultados dos modelos para o coeficiente global de transferência de massa.

<b>Modelo</b>	<b>NMSE</b>	<b><math>r</math></b>	<b>FA2</b>	<b>FB</b>	<b>FS</b>
TOXCHEM+	3,67	0,268	0,000	-1,243	-1,395
WATER9 ( $Z_r = 200$ m)	0,33	0,030	0,643	-0,459	1,944
WATER9 ( $Z_r = 1000$ m)	0,33	-0,113	0,643	-0,451	1,563
Gostelow, Parsons e Cobb (2001)	6,33	0,322	0,000	-1,544	-1,299

É importante notar que as formulações empregadas pelos modelos para calcular  $k_L$  e  $k_G$  foram obtidas sob condições experimentais diferentes das deste estudo, exceto a constante de Henry, que está dentro do intervalo investigado por Mackay e Yeun (1983). Neste presente estudo, a velocidade de fricção variou de 0,11 a 0,27  $\text{m s}^{-1}$  e o número de Schmidt da fase líquida ( $Sc_L$ ) entre 452 e 564. No trabalho de Mackay e Yeun (1983), a velocidade de fricção variou entre 0,27 e 0,9  $\text{m s}^{-1}$  e o número de Schmidt da fase líquida entre 939 e 1340. Ou seja, os valores de  $U^*$  neste estudo são até 2,5-8 vezes menor que aqueles dos experimentos de Mackay e Yeun (1983) e os valores de  $Sc_L$  são 1,7-3 vezes menor. Assim, para as condições de vento e compostos investigados por Mackay e Yeun (1983), a velocidade de fricção teve forte influência sobre a volatilização, enquanto para o sulfeto de hidrogênio em baixas velocidades do vento, a velocidade de fricção não teve influência significativa sobre a taxa de emissão.

A forte influência da velocidade de fricção sobre o coeficiente global de transferência de massa do  $\text{H}_2\text{S}$  estimado pelos modelos TOXCHEM+ e Gostelow, Parsons e Cobb (2001) foi responsável pelo agrupamento de pontos na Figura 5.6. Para cada um desses dois modelos, quatro separados agrupamentos de pontos, correspondendo às quatro diferentes velocidades de fricção investigadas, são observados na Figura 5.6. O número de pontos em cada agrupamento é equivalente ao número de experimentos realizados com a mesma velocidade de fricção. Para pequenos valores da velocidade de fricção ( $U^* = 0,11 \text{ m s}^{-1}$ ), as predições dos modelos estão em melhor concordância com os resultados experimentais. Por outro lado, para altos valores da velocidade de fricção (0,21 e 0,27  $\text{m s}^{-1}$ ), os resultados dos modelos foram até 12,5 vezes superiores àqueles obtidos nos experimentos. O modelo WATER9 produziu apenas um agrupamento de pontos, devido a sua independência da velocidade do vento quando calcula  $k_L$  no intervalo de velocidade de fricção investigado. Os agrupamentos de pontos (experimentos com mesma velocidade de fricção) são apresentados na Figura 5.6 ao longo de uma linha reta, que pode indicar que as temperaturas do líquido e do ar tiveram fraca influência sobre o valor de  $K_L$  calculado pelos modelos em comparação com aqueles obtidos nos experimentos, isto é, a influência real da temperatura pode ser mais forte que aquelas incorporadas nos modelos através das propriedades do líquido e do gás. Ademais, a temperatura do líquido pode ter uma influência mais forte que aquela prevista pelos modelos, pois a volatilização do  $\text{H}_2\text{S}$  é dominada pela transferência de massa da fase líquida. O coeficiente de transferência de massa da fase líquida modelado para o  $\text{H}_2\text{S}$  foi aproximadamente 100 a 1000 vezes menor que o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, dependendo do modelo. Assim, os resultados deste trabalho indicam que a

volatilização do H<sub>2</sub>S em baixas velocidades de fricção pode ser considerada independente da velocidade do vento e que os modelos TOXCHEM+ e Gostelow, Parsons e Cobb (2001) superestimaram o coeficiente global de transferência de massa para o H<sub>2</sub>S.

### 5.3 Avaliação do mecanismo de formação de H<sub>2</sub>S por redução de sulfato no reator UASB

#### 5.3.1 Avaliação de parâmetros monitorados nas fases sólida, líquida e gasosa no reator UASB

##### 5.3.1.1 Fase líquida

Os parâmetros sulfeto dissolvido não ionizado (H<sub>2</sub>S), sulfato, DQO, DQO<sub>filtrada</sub>, pH, temperatura e condutividade elétrica foram monitorados nesta pesquisa no afluente e efluente do reator UASB da ETE-UFES. A Tabela 5.5 apresenta um sumário estatístico desses parâmetros.

Tabela 5.5 – Estatística descritiva dos parâmetros monitorados na fase líquida afluente e efluente do reator UASB ( $23 \leq n \leq 32$ ).

Parâmetro	Entrada				Saída			
	média	mínimo	máximo	$\sigma$	média	mínimo	máximo	$\sigma$
Sulfato [mg L <sup>-1</sup> ]	<b>37,9</b>	0,1	102,5	34,2	<b>17,8</b>	0,9	63,3	14,3
Sulfeto total [mg L <sup>-1</sup> ]	<b>16,7</b>	8,4	30,8	6,9	<b>19,9</b>	8,0	47,6	8,2
H <sub>2</sub> S dissolvido [mg L <sup>-1</sup> ]	<b>6,08</b>	2,55	12,59	3,16	<b>8,12</b>	2,96	17,64	3,35
Condutividade [ $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ]	<b>1479</b>	850	> 4000	542	<b>1706</b>	889	> 4000	612
pH [-]	<b>7,3</b>	6,9	7,5	0,1	<b>7,2</b>	7,0	7,3	0,1
Temperatura [°C]	<b>26,7</b>	24,0	27,9	1,0	<b>26,5</b>	23,8	28,3	0,9
DQO [mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ]	<b>482</b>	267	1026	209	<b>296</b>	84	604	127
DQO <sub>filtrada</sub> [mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ]	<b>243</b>	115	437	57	<b>125</b>	81	205	27

$n$  = número de medidas;  $\sigma$  = desvio-padrão.

Uma acentuada variação na concentração de sulfato foi observada no afluente do reator UASB durante os experimentos. Essa variação está, provavelmente, associada a infiltração de água salina na rede coletora de esgotos que abastece a ETE, localizada em uma região aterrada e ladeada por manguezais. A concentração média de sulfato de 37,9 mg L<sup>-1</sup> no afluente do reator reduziu para 17,8 mg L<sup>-1</sup> no efluente do reator. Ao mesmo tempo, a concentração média de sulfeto total de 16,7 mg L<sup>-1</sup> na entrada do reator, aumentou para 19,9 mg L<sup>-1</sup> na saída do UASB, enquanto a concentração média o sulfeto de hidrogênio não ionizado (H<sub>2</sub>S) apresentou aumento de 6,08 mg L<sup>-1</sup> na entrada para 8,12 mg L<sup>-1</sup> na saída do reator. A redução da concentração média de sulfato através do reator UASB (Tabela 5.5) com conseqüente aumento das concentrações médias de sulfeto total e H<sub>2</sub>S, é provavelmente

devida ao processo de redução de sulfato pela ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou sulforedutoras. Este processo leva a formação de H<sub>2</sub>S na fase líquida no reator durante a decomposição da matéria orgânica no reator anaeróbico, devido a habilidade das BRS em competir com as bactérias do consórcio metanogênico por substratos comuns (acetato, propionato, etc.), elevando a concentração média efluente de sulfeto total e H<sub>2</sub>S, como observado na Tabela 5.5. A eficiência média de remoção de DQO total e filtrada apresentada pelo reator durante o período investigado foi de 38,6% e 48,5%, respectivamente. A relação média DQO/sulfato observada no afluente do reator foi de 12,7 mg O<sub>2</sub>/mg SO<sub>4</sub>, considerada apropriada para evitar demasiada formação de H<sub>2</sub>S dissolvido, que poderia inviabilizar o processo de tratamento. Os valores médios para a temperatura e pH apresentaram ligeiro declínio ao longo do reator, em contraste com o valor médio da condutividade elétrica que aumentou aproximadamente 15%.

### 5.3.1.2 Fase gasosa

#### Concentração e taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no biogás e na superfície livre do reator UASB

A concentração de H<sub>2</sub>S no biogás coletado no separador trifásico do reator UASB foi monitorada em 18 experimentos e apresentou variação entre 587 e 5600 ppm, com média de 3081 ppm (Tabela 5.6). No gás, que volatiliza na superfície livre do decantador, a concentração de H<sub>2</sub>S foi determinada com auxílio da câmara de fluxo em 39 experimentos, e apresentou variação de 0,29 a 19,20 ppm, com média de 5,45 ppm.

Tabela 5.6 – Concentração e taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no biogás e na superfície livre do reator UASB.

Estatística descritiva	Biogás		Decantador		Reator UASB
	Concentração de H <sub>2</sub> S [ppm]	Taxa de emissão de H <sub>2</sub> S [ $\mu\text{g s}^{-1}$ ]	Concentração de H <sub>2</sub> S [ppm]	Taxa de emissão de H <sub>2</sub> S [ $\mu\text{g s}^{-1}$ ]	Taxa de emissão total de H <sub>2</sub> S [ $\mu\text{g s}^{-1}$ ]
Média	<b>3081</b>	<b>65,2</b>	<b>5,45</b>	<b>22,9</b>	<b>88,1</b>
Mediana	3111	66,3	2,8	27,7	
Mínimo	597	6,3	0,29	1,2	7,5
Máximo	5600	129,7	19,20	82,4	212,1
Desvio-padrão	1498	32,8	5,80	24,6	
Número de medidas	18	18	39	39	

Esses resultados foram compatíveis com os valores obtidos por Souza (2010) para reatores UASB construídos em escala piloto ( $V = 340$  L) e em escala demonstrativa ( $V = 14$  m<sup>3</sup>), cujas

concentrações de H<sub>2</sub>S variaram entre 300 e 2400 ppm no biogás e entre 5 e 75 ppm no decantador.

Essas concentrações de H<sub>2</sub>S na fase gasosa foram usadas para calcular a taxa de emissão de emissão de H<sub>2</sub>S no biogás e na superfície livre do decantador. A taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no biogás é obtida multiplicando a concentração e a taxa de produção de biogás. A taxa de emissão de H<sub>2</sub>S na superfície livre do decantador foi determinada conforme descrito na seção 4.4.4. Esses resultados estão apresentados na Tabela 5.6, na qual se observa que a taxa de emissão média de H<sub>2</sub>S no biogás foi aproximadamente 3 vezes maior que a taxa de emissão no decantador. A taxa de emissão total de H<sub>2</sub>S no reator UASB (Tabela 5.6), é obtida somando a parcela de H<sub>2</sub>S que volatiliza na superfície livre do decantador, com aquela parcela que volatiliza juntamente ao biogás no interior do separador trifásico. Nesta pesquisa, a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no reator UASB apresentou valor médio de 88,1 µg s<sup>-1</sup>, que equivale a emissão específica (por unidade de área) de 18,4 µg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

A taxa de emissão de H<sub>2</sub>S pode ser utilizada como *input* em um modelo de dispersão atmosférica para determinar a concentração de H<sub>2</sub>S na atmosfera no entorno da fonte. Assim, usando um modelo de dispersão gaussiano e assumindo condições meteorológicas não favoráveis a dispersão, a emissão média de 88,1 µg s<sup>-1</sup> e a emissão máxima de 212,1 µg s<sup>-1</sup> produzem a 500 m da fonte, respectivamente, concentrações de 0,15 ppb e 0,34 ppb de H<sub>2</sub>S na atmosfera. Como a concentração limite de percepção olfativa desse gás é 0,5 ppb, a emissão de H<sub>2</sub>S no reator UASB não é suficiente para produzir incômodo olfativo a 500 m do reator nesse cenário considerado.

### 5.3.1.3 Fase sólida (amostra de lodo bruto da zona de digestão)

#### Concentração de acetato e propionato nas fases sólida e líquida do reator UASB

Amostras de lodo/esgoto coletadas nas torneiras de amostragem posicionadas em três diferentes alturas do reator UASB foram submetidas à micro-extração na fase sólida (*headspace* SPME), seguida de cromatografia gasosa (GC/FID) para quantificação das concentrações de acetato e propionato. Os resultados são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Concentração de acetato e propionato no reator UASB.

Altura do ponto de amostragem [m]	Data	Fase <sup>(a)</sup>	Acetato [mg L <sup>-1</sup> ]	Propionato [mg L <sup>-1</sup> ]
2,25	13/5/2011	L	16,39	1,54
	17/5/2011	L	8,52	1,26
	18/5/2011	L	7,47	1,29
	24/5/2011	S*	6,31	2,98
	25/5/2011	L	8,03	4,72
	26/5/2011	S*	7,28	3,96
	27/5/2011	L	7,79	4,97
1,75	13/5/2011	L	11,45	1,41
	17/5/2011	L	8,89	1,31
	18/5/2011	L	7,76	1,29
	24/5/2011	S*	7,33	4,22
	25/5/2011	S*	5,41	3,42
	26/5/2011	S*	4,68	1,89
	27/5/2011	S*	5,11	3,36
1,25	13/5/2011	S*	7,02	4,42
	17/5/2011	S	1,06	2,46
	18/5/2011	S	1,08	2,01
		Média	7,15	2,74
		Mediana	7,33	2,46
		Mínimo	1,06	1,26
		Máximo	16,39	4,97
		Desvio-padrão	3,52	1,35
		Número de medidas	17	17

<sup>(a)</sup> L – líquida (esgoto), S – sólida (amostra de lodo bruto), S\* – sólida (amostra de lodo bruto com acentuada fluidez).

Foram analisadas no total 17 amostras, sendo 8 amostras da fase líquida (esgoto) e 9 amostras da fase sólida (lodo), das quais 7 apresentaram acentuada fluidez, provavelmente por terem sido amostradas na faixa de transição entre a manta de lodo e a fase líquida no reator. A concentração de propionato foi maior nas amostras da fase sólida, em contraste com a concentração de acetato, que apresentou maior magnitude nas amostras da fase líquida. Valores mais elevados para acetato foram obtidos para as amostras coletadas a 2,25 m de altura, próximo à parte inferior do separador trifásico. Entretanto, isso provavelmente foi devido as amostras serem predominantemente da fase líquida nesse ponto de amostragem. A concentração de propionato apresentou resultados aproximadamente equivalentes nos três pontos de amostragem. Os resultados indicaram concentrações médias de acetato e propionato, respectivamente, iguais a  $S_{Acet} = 7,15 \text{ mg L}^{-1}$  e  $S_{Prop} = 2,74 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### Concentração de sulfeto metálico no lodo do reator UASB

A concentração de sulfeto metálico (*acid-volatile sulfide*) foi medida no lodo do reator UASB em três experimentos. As amostras foram retiradas da torneira situada a 0,75 m de altura da base do reator. Foi respeitado um intervalo de 14 dias entre as análises para avaliar a taxa de precipitação de sulfeto metálico no lodo. A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.8 – Concentração de sulfeto metálico no lodo do reator UASB.

Data	Massa da amostra [g]	Volume da amostra [mL]	Densidade da amostra [10 <sup>3</sup> g L <sup>-1</sup> ]	Concentração de sulfeto metálico [mg kg <sup>-1</sup> ]	Taxa de precipitação de sulfeto metálico [μg s <sup>-1</sup> ]
04/03/2011	8,50	9	0,94	404,7	4618,0
18/03/2011	4,80	5	0,96	1266,7	
01/04/2011	4,16	4	1,04	365,4	

Entre a primeira e a segunda medida, foi observado em aumento na concentração de sulfeto metálico no lodo. Entretanto, entre o segundo e terceiro experimento, o reator experimentou um período de inoperância que pode ter influenciado no resultado do terceiro experimento. Assim, a taxa de precipitação de sulfeto metálico no lodo do reator  $R_p$  [g s<sup>-1</sup>] foi determinada com base nos resultados das duas primeiras medidas através da expressão:

$$R_p = \left( \frac{S_{M,t} - S_{M,t_0}}{t - t_0} \right) \times m_{lodo} = \left( \frac{S_{M,t} - S_{M,t_0}}{t - t_0} \right) \times (\bar{\rho}_{amostra} \times Ah) \quad (5.1)$$

onde  $S_{M,t}$  e  $S_{M,t_0}$  representam as concentrações de sulfeto metálico [mg kg<sup>-1</sup>] no lodo nos tempos  $t$  e  $t_0$  [s], respectivamente;  $m_{lodo}$  é a massa total de lodo no reator [kg];  $\bar{\rho}_{amostra}$  é a densidade média das amostras de lodo [g L<sup>-1</sup>];  $A$  é a área da seção transversal do reator [m<sup>2</sup>] e  $h$  é a altura total [m] da camada de lodo no reator (leito + manta) considerada igual a 1,25 m, equivalente a altura da torneira onde foram retiradas amostras de lodo para determinação da concentração de AGV no reator UASB, em data relativamente próxima às destas análises de sulfeto metálico (Tabela 5.7). Assim, a taxa de precipitação de sulfeto metálico no lodo foi estimada em 4618,0 μg s<sup>-1</sup>, que equivale a precipitação específica (por unidade de área) de 873,0 μg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

### 5.3.2 Balanço de massa para o enxofre no reator UASB

O enxofre entra sob a forma de sulfato, sulfeto (HS<sup>-</sup>), H<sub>2</sub>S dissolvido no esgoto afluente do reator UASB. Sob a forma de sulfato, sulfeto (HS<sup>-</sup>), H<sub>2</sub>S dissolvido, o enxofre sai no esgoto efluente do reator UASB. Na forma de H<sub>2</sub>S, ele volatiliza na interface líquido-gás dentro do separador trifásico, e é capturado na corrente de biogás. O enxofre também volatiliza na superfície livre do reator UASB na forma de H<sub>2</sub>S, e eventualmente, em pontos de emissões fugitivas. O enxofre pode ainda precipitar no lodo na forma de sulfeto metálico volátil em ácido (*acid-volatile sulfide*), e acumular no leito do reator. Na forma elementar (ou mineral), o enxofre também se acumula nas células bacterianas (assimilação).

Neste balanço de massa para o enxofre foram considerados os seguintes compostos afluentes e efluentes do reator UASB: (i) Afluente: Fase líquida – sulfato,  $H_2S$ ,  $HS^-$ ; (ii) Efluente: Fase líquida – sulfato,  $H_2S$ ,  $HS^-$ ; Fase gasosa –  $H_2S$  no biogás,  $H_2S$  no gás que volatiliza no decantador; Fase sólida – sulfeto metálico que precipita no lodo. As concentrações desses compostos são mostradas nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.8, com exceção da concentração de  $HS^-$ , que foi determinada pela diferença entre a concentração de sulfeto total ( $S_T$ ) e a concentração de  $H_2S$ , pois a concentração do íon  $S^{2-}$  em esgotos pode ser negligenciada para todos os valores de pH (APHA, 2005).

Assim, o balanço de massa foi obtido como descrito a seguir. Inicialmente, foram determinadas as taxas afluente e efluente dos compostos na fase líquida, multiplicando a concentração média de cada composto pela vazão média de esgoto medida no reator UASB ( $Q = 0,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  – Tabela 5.9). As taxas efluentes dos compostos nas fases gasosa e sólida estão mostradas nas Tabelas 5.6 e 5.8, respectivamente. Em seguida foram calculadas as taxas afluente e efluente de enxofre no reator multiplicando as taxas dos compostos pela fração de enxofre em cada composto. A fração de enxofre no sulfeto metálico foi estimada considerando o sulfeto metálico no lodo formado por  $FeS$  e  $Fe_3S_4$ , conforme descrito em APHA (2005). Dessa maneira, foi calculado o valor médio de 0,40 para a fração de enxofre no sulfeto metálico precipitado no lodo. Finalmente, foi determinada a taxa total de enxofre afluente e efluente do reator UASB somando, respectivamente, as parcelas afluentes e as efluentes. A Figura 5.7 apresenta o resultado do balanço de massa para o enxofre no reator UASB.

O balanço de massa mostra que o enxofre afluente do reator UASB está percentualmente distribuído nas formas sulfato (44,1%),  $H_2S$  dissolvido (20,0%) e  $HS^-$  (35,9%); enquanto o enxofre efluente está percentualmente distribuído como sulfato (20,7%),  $H_2S$  dissolvido (26,7%),  $HS^-$  (39,9%),  $H_2S_{\text{biogás}}$  que volatiliza com o biogás (0,36%),  $H_2S_{\text{decantador}}$  que volatiliza na superfície líquida no decantador (0,13%) e sulfeto precipitado no lodo (10,7%), onde esses percentuais são calculados em relação a carga afluente total de enxofre no reator. O resultado do balanço de massa indica que 98,47% da massa total de enxofre afluente foi recuperada/identificada nas diversas parcelas efluentes, e ainda aponta uma parcela efluente faltante de  $263,0 \mu\text{g s}^{-1}$  de enxofre, que corresponde a 1,53% da carga total de enxofre afluente do reator UASB. Essa parcela pode ser atribuída ao enxofre que: (i) acumula nas

células bacterianas no lodo retido no reator, (ii) acumula nas células bacterianas contidas nos sólidos do esgoto efluente, (iii) precipita nos sólidos da corrente efluente de esgoto, (iv) volatiliza em emissões fugitivas no reator (vertedores).

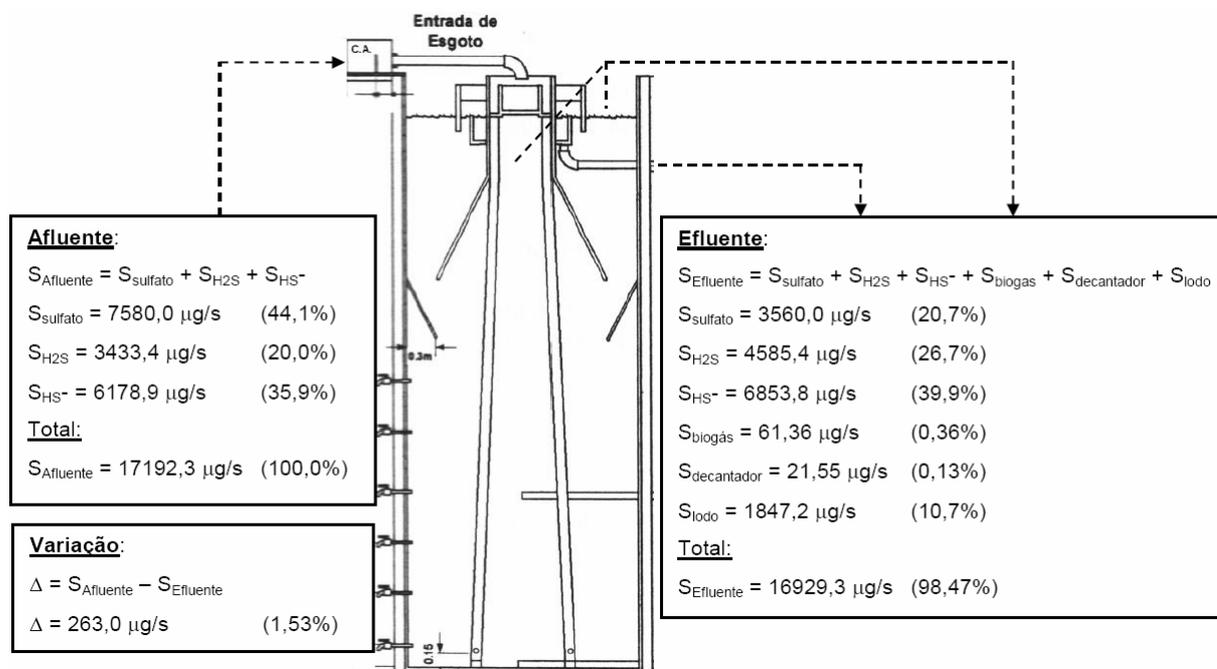


Figura 5.7 – Balanço de massa para enxofre, considerando os compostos: sulfato,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  na fase líquida,  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás,  $\text{H}_2\text{S}$  no gás que volatiliza no decantador e sulfeto metálico precipitado no lodo do reator UASB. Fonte: adaptado de Subtil (2007).

Em pesquisa recente conduzida em dois reatores UASB construídos em escala piloto ( $V = 340$  L) e demonstrativa ( $V = 14 \text{ m}^3$ ) tratando esgotos domésticos, Souza (2010) obteve via balanços de massa os seguintes resultados para a distribuição percentual do enxofre: sulfato efluente (15-18%), sulfeto efluente (57-64%), sulfeto precipitado no lodo retido no reator (3-4,5%), sulfeto celular retido no lodo (4-5%), sulfeto precipitado no lodo efluente (2-4%), sulfeto celular no lodo efluente (2-5%),  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás (1%). Esses valores obtidos por Souza (2010) são equivalentes aos resultados encontrados neste estudo, com exceção da parcela de enxofre precipitada no lodo retido, para a qual Souza (2010) obteve um valor aproximadamente 2,4 vezes menor. Isso, possivelmente, foi devido ao fato da medida de sulfeto metálico no lodo deste presente estudo ter sido feita em um período distinto das medidas dos demais compostos, resultando em taxa de remoção divergente daquela que seria obtida caso as medidas fossem realizadas conjuntamente. Outro aspecto a ser considerado é o número limitado de medidas realizadas na determinação da concentração de sulfeto metálico

no lodo. Portanto, diante do exposto, pode-se considerar que o balanço de massa para o enxofre no reator UASB apresentou resultados satisfatórios.

### 5.3.3 Formação de H<sub>2</sub>S no reator UASB

#### 5.3.3.1 Estimativa da concentração de hidrogênio e de BRS no reator UASB

A modelagem da formação de H<sub>2</sub>S é feita através de uma dual cinética de Monod, sugerida por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) que considera dois substratos limitantes: sulfato e propionato, acetato e hidrogênio (seção 4.4.1). Entretanto, alguns parâmetros usados nesse modelo cinético não foram diretamente medidos nesta pesquisa. Assim, foi necessário estimar o valor desses parâmetros, e a maneira como essas estimativas foram feitas é descrita a seguir.

A concentração do gás hidrogênio dissolvido (H<sub>2</sub>) na fase líquida do reator não foi monitorada nesta pesquisa devido à indisponibilidade de equipamento de medida e ao elevado custo de aquisição. Ademais, o equipamento de medida menos expensivo encontrado (micro-sensor amperométrico, AMT-GmbH, Alemanha) pode apresentar erro de medição e/ou redução no tempo de vida útil do equipamento quando usado em ambientes contendo H<sub>2</sub>S. Assim, foi assumido o valor de  $S_{Hidro} = 3,39 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-3}$  para a concentração de H<sub>2</sub> na fase líquida do reator UASB. Esse valor, sugerido por Spanjers, Weijma e Abusam (2002), representa a mínima concentração de H<sub>2</sub> dissolvido na fase líquida necessária ao crescimento de BRS, isto é, em concentrações inferiores a essa, as BRS param de crescer. Portanto, o modelo de formação de H<sub>2</sub>S usado neste estudo considera as concentrações dos substratos acetato, propionato e hidrogênio, na fase líquida do reator UASB, respectivamente iguais a:  $S_{Acet} = 7,15 \text{ g m}^{-3}$  e  $S_{Prop} = 2,74 \text{ g m}^{-3}$ ,  $S_{Hidro} = 3,39 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-3}$ , onde as duas primeiras concentrações foram medidas nesta pesquisa.

A concentração de BRS presente no reator UASB foi estimada com base no método proposto por Münch e Pollard (1997). O método consiste em estimar a concentração de células bacterianas como o produto do número de células presente na amostra e o peso seco de uma célula bacteriana (Equação 5.2):

$$X = C_{cel} \times i_{biomassa/cel} \quad (5.2)$$

onde  $X$  é a concentração de biomassa [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $C_{\text{cel}}$  representa o número de células na amostra [ $\text{células L}^{-1}$ ],  $i_{\text{biomassa/cel}}$  é o peso seco de uma célula bacteriana [ $\text{mg célula}^{-1}$ ]. De acordo com Münch e Pollard (1997), o peso seco de uma célula bacteriana em ambiente de esgotos é aproximadamente  $i_{\text{biomassa/cel}} = 14 \times 10^{-11} \pm 3 \times 10^{-11} \text{ mg célula}^{-1}$  (média  $\pm$  intervalo de confiança de 95%).

O número de células de BRS no reator foi obtido do estudo conduzido por Lima (2006), que quantificou o número mais provável (NMP) de células de BRS no reator UASB da ETE-UFES e encontrou o valor máximo de  $C_{\text{cel}} = 5,6 \times 10^7 \text{ NMP células mL}^{-1}$ . Portanto, a concentração total de BRS no reator UASB foi estimada em  $X = 7,84 \text{ mg L}^{-1}$ . Assim, a concentração total de BRS estimada no reator UASB foi arbitrariamente fracionada entre as BRS que consomem acetato ( $X_{\text{Acet}}$ ), propionato ( $X_{\text{Prop}}$ ) e hidrogênio ( $X_{\text{Hidro}}$ ), respectivamente, como:  $X_{\text{Acet}} = 1,19 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $X_{\text{Prop}} = 2,61 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $X_{\text{Hidro}} = 4,04 \text{ mg L}^{-1}$ , que corresponde a relação  $X_{\text{Acet}}:X_{\text{Prop}}:X_{\text{Hidro}} = 5:11:17$ . Esse fracionamento foi equivalente àquele adotado por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) na modelagem da competição entre redução de sulfato e metanogênese em dois reatores anaeróbios (UASB) em escala piloto, inoculados com lodo de sementeira 80% granular e 20% adaptado a sulfato.

### 5.3.3.2 Estimativa da formação de $\text{H}_2\text{S}$ no reator UASB

A taxa de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  na fase líquida do reator UASB através do processo de redução de sulfato ( $F$ ) foi estimada para 24 dos 39 experimentos realizados com câmara de fluxo. Esses experimentos foram selecionados por terem sido realizados em concomitância com as medidas dos parâmetros físico-químicos na fase líquida do reator. As características desses experimentos são dadas na Tabela 5.9, e as taxas de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  obtidas estão mostradas na Figura 5.8.

A variação da taxa de formação está relacionada a concentração afluyente de sulfato, pois esse é o único parâmetro inserido no modelo de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  que varia entre um experimento e outro. Assim, nos experimentos com baixa concentração afluyente de sulfato (1, 6, 7 e 11), as taxas de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  preditas apresentaram valores menores, enquanto naqueles experimentos com alta concentração afluyente de sulfato, as taxas de formação estimadas apresentaram valores maiores.

Tabela 5.9 – Características dos experimentos selecionados para a estimativa da formação de H<sub>2</sub>S no reator UASB.

Experimento	Horário	Data	Entrada		Saída			Ambiente			
			$S_{SO_4}$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$C_o$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$S_{SO_4}$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$C$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$Q$ [L s <sup>-1</sup> ]	$T_L$ [°C]	$T_G$ [°C]	$U_{10}$ [m s <sup>-1</sup> ]	$U^*$ [m s <sup>-1</sup> ]
1	16h	20/08/10	1,35	8,66	1,93	2,96	1,0	24,8	24,8	4,3	0,13
2	16h	23/08/10	28,93	5,74	1,45	7,53	1,0	24,9	24,9	3,2	0,09
3	12h	25/08/10	102,50	9,71	0,96	8,00	1,0	28,2	29,5	3,4	0,10
4	11h	27/08/10	102,31	9,41	0,87	7,02	1,0	29,3	29,5	3,1	0,09
5	12h	30/08/10	58,24	6,15	0,87	6,62	1,0	29,1	29,1	3,6	0,10
6	11h	02/09/10	0,10	4,06	1,25	8,00	0,7	28,9	28,4	3,4	0,10
7	11h	03/09/10	1,35	4,02	2,02	6,02	0,7	29,4	28,5	2,4	0,07
8	15h	09/09/10	93,92	12,59	1,83	13,80	0,3	26,1	24,8	2,4	0,07
9	11h	13/09/10	23,10	3,08	20,48	6,20	0,6	29,3	26,7	4,1	0,12
10	12h	14/09/10	20,97	2,92	20,23	5,42	0,6	28,2	29,0	4,7	0,14
11	15h	15/09/10	0,75	3,83	1,32	5,34	0,6	27,7	27,5	5,1	0,16
12	11h	16/09/10	17,53	3,64	19,82	6,37	0,6	30,7	29,0	3,3	0,09
13	12h	20/09/10	16,38	7,73	21,71	6,22	0,55	25,3	23,4	0,9	0,02
14	12h	23/09/10	24,41	6,28	20,39	8,22	0,5	28,7	30,1	4,5	0,13
15	11h	24/09/10	18,43	4,11	22,69	8,63	0,3	28,2	28,3	3,7	0,11
16	15h	28/09/10	17,77	3,26	20,56	7,17	0,3	27,0	23,7	1,1	0,03
17	09h	29/09/10	17,69	3,19	20,64	7,3	0,3	28,5	26,5	2,0	0,05
18	11h	30/09/10	17,28	2,55	20,31	5,89	0,42	29,3	31,2	3,0	0,08
19	13h	04/10/10	27,36	4,59	18,67	6,21	0,5	27,4	23,9	2,0	0,05
20	11h	06/10/10	77,89	12,27	22,52	7,49	0,5	27,4	26,5	2,0	0,05
21	10h	07/10/10	74,29	11,66	21,46	7,96	0,5	28,5	27,7	3,4	0,10
22	12h	14/10/10	20,31	4,30	20,56	4,48	0,9	26,2	24,3	2,2	0,06
23	11h	19/10/10	57,83	10,03	20,89	6,52	0,3	27,2	26,6	4,3	0,13
24	12h	20/10/10	98,94	10,25	29,24	10,19	0,3	28,0	25,8	2,7	0,07

$S_{SO_4}$  = concentração de sulfato,  $C$  = concentração de H<sub>2</sub>S,  $Q$  = vazão de esgoto,  $T_L$  = temperatura do líquido,  $T_G$  = temperatura do ar,  $U_{10}$  = velocidade do vento a 10 m de altura da fonte,  $U^*$  = velocidade de fricção.

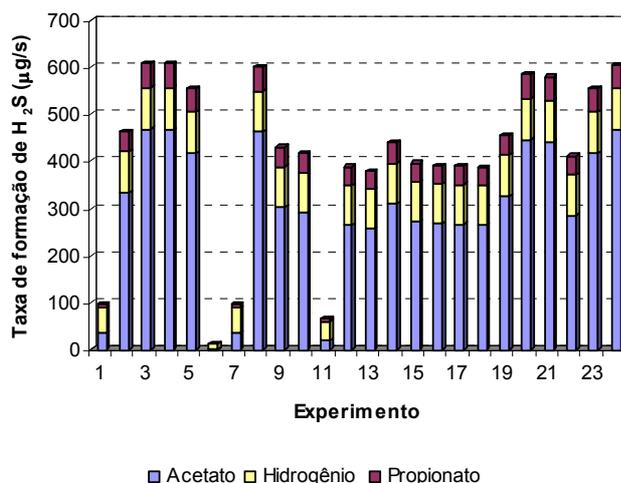


Figura 5.8 – Taxas de formação de H<sub>2</sub>S no reator UASB e contribuição de cada substrato.

A taxa de formação de H<sub>2</sub>S predita pelo modelo nos 24 experimentos apresentou valor médio de 412,5 µg s<sup>-1</sup> (ou 35,6 g d<sup>-1</sup>), que corresponde a formação média específica (por unidade de volume) de 15,6 µg m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S no reator UASB devido às reações de redução de sulfato.

O consumo de substratos pelas BRS produziu diferentes taxas médias de formação de H<sub>2</sub>S no reator UASB. A taxa média de formação de H<sub>2</sub>S devido ao consumo de acetato foi estimada em 296,5 µg s<sup>-1</sup>, enquanto que para o consumo de propionato e hidrogênio os valores estimados foram iguais a 38,1 e 77,9 µg s<sup>-1</sup>, respectivamente. Essas taxas equivalem à produção média de 35,6, 3,3 e 6,7 g d<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S no reator devido ao consumo de acetato, propionato e hidrogênio, respectivamente. A formação de H<sub>2</sub>S foi predita ser majoritariamente devido ao consumo de acetato (BRS acetotrófica), com contribuição média de 66%. O consumo de hidrogênio foi o segundo mais importante caminho para a formação de H<sub>2</sub>S, com contribuição média de 25%, enquanto a degradação de propionato contribuiu em média com apenas 9% da formação total de H<sub>2</sub>S no reator. A contribuição do hidrogênio foi majoritária nos experimentos com baixa concentração afluente de sulfato (1, 6, 7 e 11), devido ao menor valor da concentração de saturação de sulfato ( $K_{s,SO_4,Hidro}$ ) para as BRS hidrogenotróficas.

#### 5.3.4 Concentração de H<sub>2</sub>S no efluente do reator UASB

A concentração de H<sub>2</sub>S no efluente do reator UASB foi obtida resolvendo o balanço de massa da Equação 4.1 para a concentração efluente (C) do composto. A Figura 5.9 mostra a concentração de H<sub>2</sub>S no efluente do reator UASB predita por três modelos de emissão

(WATER9; TOXCHEM+; GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001) em comparação com os valores medidos. Os modelos superestimaram a concentração efluente de H<sub>2</sub>S em 7 experimentos, e subestimaram em 13 experimentos. Entretanto, os modelos foram capazes de estimar a concentração efluente de H<sub>2</sub>S no intervalo entre 0,5 e 2,0 vezes a concentração efluente de H<sub>2</sub>S medida (Figura 5.9), com exceção de um experimento.

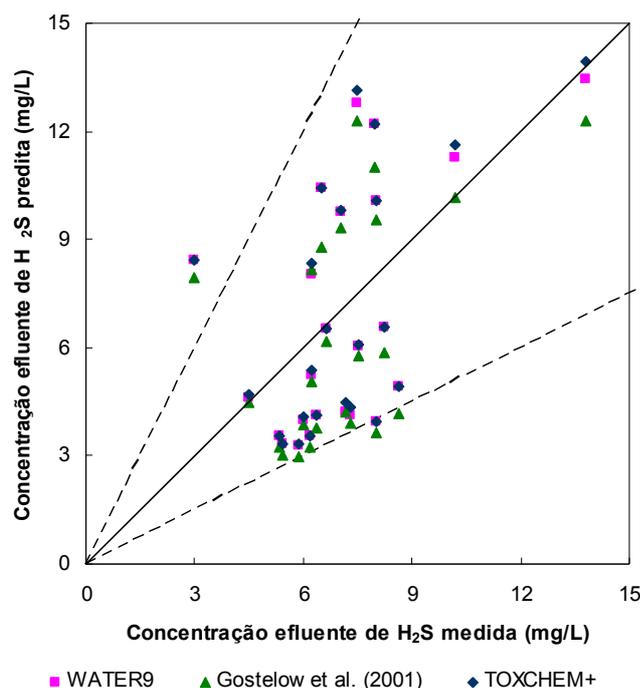


Figura 5.9 – Concentração efluente de H<sub>2</sub>S no reator UASB medida e predita por três modelos de emissão.

As estimativas do modelo proposto por Gostelow, Parsons e Cobb (2001) foram sistematicamente menores que as predições dos outros dois modelos. Isso ocorreu porque esse modelo estima valores maiores para o coeficiente de transferência de massa da fase líquida ( $k_L$ ), e também para a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S, que os outros modelos. Assim, como a concentração efluente de H<sub>2</sub>S é inversamente dependente de  $k_L$ , e também da taxa de emissão, o modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001) produz estimativas para a concentração efluente do H<sub>2</sub>S menores que os demais modelos. As concentrações efluentes de H<sub>2</sub>S preditas pelos modelos WATER9 e TOXCHEM+ apresentaram resultados semelhantes, pois esses dois modelos utilizam a mesma expressão para o cálculo de  $k_L$  em 12 dos 24 experimentos.

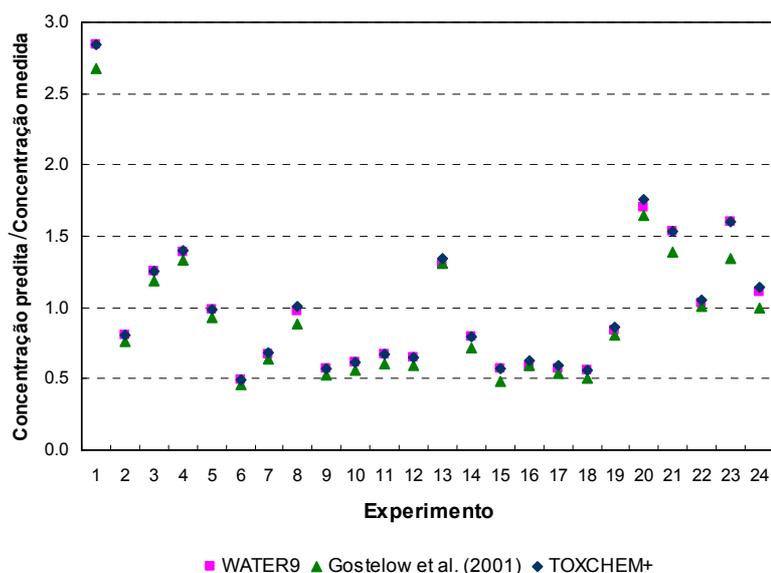
Aos resultados da concentração efluente de H<sub>2</sub>S predita pelos modelos foram aplicados subsequentemente os índices estatísticos NMSE,  $r$ , FA2, FB e FS (HANNA, 1989). A Tabela 5.10 mostra os valores obtidos para esses índices.

Tabela 5.10 – Avaliação estatística dos resultados dos modelos de emissão.

Modelo de emissão	NMSE	$r$	FA2	FB	FS
WATER9	0,17	0,519	0,917	0,031	-0,484
Gostelow, Parsons e Cobb (2001)	0,17	0,495	0,875	0,104	-0,406
TOXCHEM+	0,17	0,533	0,917	0,016	-0,504

A avaliação dos índices estatísticos indica que os modelos WATER9 e TOXCHEM+ apresentaram melhores resultados para  $r$ , FA2 e FB que o modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001), o qual mostrou maior tendência em subestimar a concentração efluente de H<sub>2</sub>S no reator UASB.

A Figura 5.10 mostra que a razão entre as concentrações efluentes preditas e medidas resultou no intervalo entre 0,5 e 2,0 em 23 dos 24 experimentos. A exceção foi o experimento 1, que apresentou a maior diferença entre as concentrações medidas na entrada e na saída do reator, sendo essa diferença igual a 5,70 mg L<sup>-1</sup>. Assim, devido a essa grande diferença observada nesse experimento, os modelos não foram capazes de estimar a concentração efluente próxima do verdadeiro valor medido. Esse experimento teve ainda a peculiaridade de apresentar a menor concentração de H<sub>2</sub>S medida na saída do reator (2,96 mg L<sup>-1</sup> – Tabela 5.9), que também contribuiu para a elevada razão entre as concentrações efluentes predita e medida nesse experimento.

Figura 5.10 – Relação concentração predita/concentração medida de H<sub>2</sub>S no efluente no reator UASB.

### 5.3.5 Taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no reator UASB

A taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no reator UASB foi determinada através do mecanismo de remoção por volatilização ( $R_v$ ), usando formulações para  $k_L$  e  $k_G$  empregadas em três modelos emissão (WATER9; TOXCHEM+; GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001) (Figura 5.11). Como a volatilização do H<sub>2</sub>S é dominada pela fase líquida, as diferenças entre as previsões dos modelos podem ser explicadas pelas formulações usadas para calcular  $k_L$ . O modelo proposto por Gostelow, Parsons e Cobb (2001) apresentou maiores taxas de emissão, em contraste com o modelo TOXCHEM+, que estimou valores mais baixos para emissão de H<sub>2</sub>S no reator. A razão dessa diferença entre esses dois modelos é que o modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001) calcula  $k_L$  usando a Equação (4.11), linearmente dependente da velocidade de fricção ( $U^*$ ), enquanto o modelo TOXCHEM+ usa a Equação (4.9a) em todos experimentos, que é função de  $(U^*)^{2,2}$ . Assim, como a velocidade de fricção é sempre menor que 1 m s<sup>-1</sup>, as estimativas do modelo TOXCHEM+ são sempre menores.

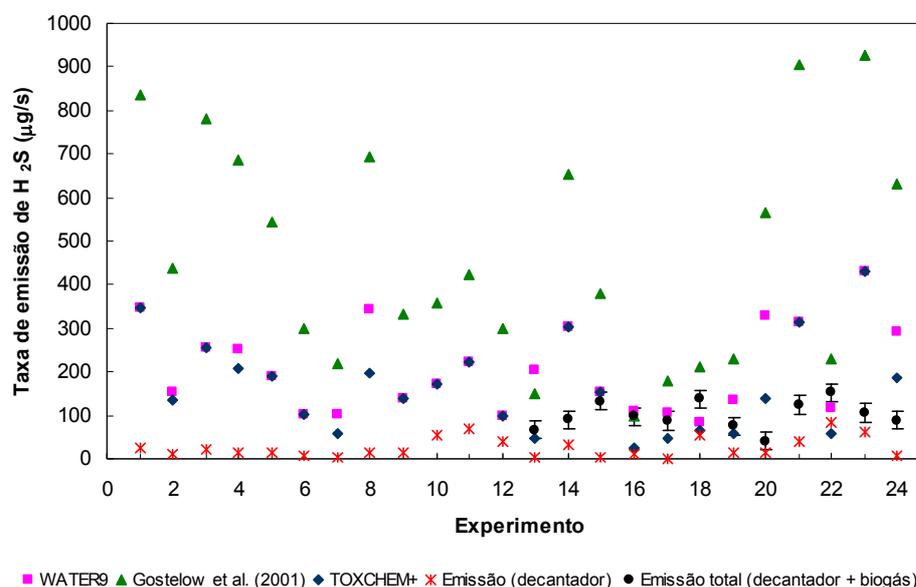


Figura 5.11 – Taxas de emissão de H<sub>2</sub>S previstas pelos modelos e determinadas experimentalmente (a barra vertical representa o intervalo de confiança de 95% para a taxa de emissão total média).

O modelo WATER9 calcula  $k_L$  usando a Equação (4.4a) em 12 dos experimentos (2, 4, 7, 8, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 22 e 24), e usa a Equação (4.4d) nos demais experimentos. Como a Equação (4.4d) é idêntica a Equação (4.9a) usada pelo modelo TOXCHEM+, a taxa de emissão prevista pelos modelos WATER9 e TOXCHEM+ são idênticas em 12 experimentos (1, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 21 e 23). O modelo WATER9 apresentou estimativas

superiores aos demais modelos apenas nos experimentos 13 e 16. Isso ocorreu devido às baixas velocidades do vento (e de fricção) registradas nesses dois casos, com  $U^*$  igual a 0,02 e 0,03  $\text{m s}^{-1}$ , respectivamente. Assim, os modelos TOXCHEM+ e Gostelow, Parsons e Cobb (2001) calculam o coeficiente de transferência de massa da fase líquida ( $k_L$ ) em função da velocidade de fricção  $U^*$ , que leva a valores baixos de  $k_L$ . Em contrapartida, o modelo WATER9 calcula  $k_L$  usando uma expressão independentemente da velocidade do vento (Equação 4.4a), que conduz a valores maiores para  $k_L$ , e conseqüentemente também para a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  nesses dois experimentos.

As taxas de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  previstas pelos modelos foram comparadas às taxas de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  determinadas experimentalmente no decantador e no biogás do reator UASB (Figura 5.11). A taxa de emissão no decantador foi realizada em todos os 24 experimentos, enquanto que a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás foi medida em 12 dos 24 experimentos investigados. A Figura 5.11 mostra que os modelos superestimaram a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  no decantador do reator UASB, com exceção dos experimentos 16 e 18, para os quais as predições do modelo TOXCHEM+ apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Entretanto, as estimativas dos modelos resultaram dentro do intervalo de confiança de 95% da taxa de emissão total média do reator (decantador + biogás) em seis (13, 15, 16, 17, 19 e 22) dos doze experimentos avaliados. Esses experimentos apresentaram a combinação de baixos valores para a velocidade do vento ( $U_{10} < 3,25 \text{ m s}^{-1}$ ) com baixos valores para a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  medida na entrada do reator ( $C_o < 9 \text{ m s}^{-1}$ ), resultando em estimativas de baixa magnitude para as taxas de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  previstas pelos modelos e produzindo melhores ajustes aos dados experimentais. A exceção foi o experimento 15, que apesar de apresentar valor elevado para a velocidade do vento ( $U_{10} = 3,7 \text{ m s}^{-1}$ ), os modelos WATER9 e TOXCHEM+ estimaram a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  em concordância com os experimentos. Portanto, de modo geral, os modelos WATER9 e TOXCHEM+ exibiram melhor habilidade que o modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001) em estimar a taxa de emissão total de  $\text{H}_2\text{S}$  no reator UASB, que representa uma fonte de área estreita ( $L/D < 14$ ), e em condições de baixa velocidade de vento ( $U_{10} < 3,25 \text{ m s}^{-1}$ ).

### 5.3.6 Análise de sensibilidade do modelo de formação de $\text{H}_2\text{S}$

O efeito da variação dos parâmetros empregados no modelo cinético de Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) sobre as taxas de formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , sobre a emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  e sobre a

concentração efluente de H<sub>2</sub>S no reator UASB foi investigado mediante uma análise de sensibilidade. Essa análise de sensibilidade foi realizada considerando um reator com escoamento estacionário e padrão de mistura completa. A vazão afluente de esgoto e a concentração afluente de H<sub>2</sub>S consideradas nessa análise foram iguais aos valores médios obtidos nos experimentos realizados nesta pesquisa, sendo iguais a  $Q = 0,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  e  $C_o = 6 \text{ g m}^{-3}$ , respectivamente. O balanço de massa para o H<sub>2</sub>S foi resolvido algebricamente, e os parâmetros de projeto e estequiométricos usados foram os mesmos mostrados na Tabela 4.8.

Os valores dos parâmetros cinéticos considerados nessa análise de sensibilidade foram selecionados da literatura (ALPHENAAR, VISSER e LETTINGA, 1993; GUPTA *et al.*, 1994; KALYUZHNYI e FEDOROVICH, 1998; KALYUZHNYI *et al.*, 1998; SPANJERS, WEIJMA e ABUSAM, 2002; FEDOROVICH, LENS e KALYUZHNYI, 2003; MEIMA, NARANJO e HAARSTRICK, 2008; ESPOSITO, LENS e PIROZZI, 2009), conforme mostrado na Tabela 3.3 (seção 3.4.2). Para cada constante cinética ( $Y_i$ ,  $\mu_{max,i}$ ,  $K_{s,i}$ ,  $K_{S,SO_4,i}$ ), o próprio valor usado no modelo foi selecionado como valor base (ou intermediário), além de um valor inferior e outro superior, que correspondem aos menores e maiores valores reportados na literatura para cada constante cinética. Para as concentrações de substrato, sulfato e biomassa ( $S_i$ ,  $S_{SO_4}$ ,  $X_i$ ), foram selecionadas cinco ordens de grandeza cobrindo um amplo intervalo de valores para esses parâmetros, sendo que o valor central do intervalo (valor base) tem a mesma ordem de grandeza do verdadeiro valor usado no modelo de formação de H<sub>2</sub>S. Durante a análise de sensibilidade de um determinado parâmetro, os demais parâmetros avaliados são ajustados ao valor base. Os parâmetros analisados e seus valores estão mostrados na Tabela 5.11. Os valores base dos parâmetros analisados e os resultados base para as taxas de formação e de emissão de H<sub>2</sub>S e para a concentração efluente de H<sub>2</sub>S, calculados com esses valores base, estão destacados nas linhas sombreadas. Os percentuais indicados na Tabela 5.11 representam o desvio percentual relativo da estimativa feita usando os valores dos parâmetros, em relação à estimativa feita usando os valores base (resultados base).

Tabela 5.11 – Resultados da análise de sensibilidade do modelo de formação de H<sub>2</sub>S.

Parâmetro	Substrato			Taxa de formação de H <sub>2</sub> S [μg s <sup>-1</sup> ]				Concentração efluente de H <sub>2</sub> S [g m <sup>-3</sup> ]				Taxa de emissão de H <sub>2</sub> S [μg s <sup>-1</sup> ]			
				$F_i = f_{H_2S,i} \frac{(1-Y_i)}{Y_i} \frac{\mu_{max,i} S_i}{(K_{s,i} + S_i)} \frac{S_{SO_4,i} X_i}{(K_{s,SO_4,i} + S_{SO_4,i})} V$				$C = (Q \times C_o + F)/(Q + K_L \times A)$				$E = K_L \times A \times C$			
	Acetato	Propionato	Hidrogênio	$F_{Acet}$	$F_{Prop}$	$F_{Hidro}$	$F = \Sigma F_i$	$K_L=10^{-7}$	$K_L=10^{-6}$	$K_L=10^{-5}$	$K_L=10^{-4}$	$K_L=10^{-7}$	$K_L=10^{-6}$	$K_L=10^{-5}$	$K_L=10^{-4}$
$Y_i$ [g g <sup>-1</sup> ]	0,0352	0,0378	0,2928	+25,3%	+42,2%	+287,7%	+32,9%	+1,9%	+1,7%	+1,9%	+2,0%	+3,3%	+1,7%	+1,9%	+1,9%
	0,04373	0,0529	0,616	203,9	4,48	5,94	214,3	6,35	6,31	5,89	3,53	3,0	30,3	282,5	1695,2
	0,1048	0,182	0,992	-61,0%	-74,8%	-98,7%	-62,3%	-3,5%	-3,5%	-3,6%	-3,4%	-3,3%	-3,6%	-3,5%	-3,5%
$\mu_{max,i}$ [d <sup>-1</sup> ]	0,151	0,29	0,977	-70,4%	-64,3%	-80,5%	-70,6%	-3,9%	-4,0%	-4,1%	-4,0%	-3,3%	-4,0%	-4,0%	-4,0%
	0,510	0,81	5,00	203,9	4,48	5,94	214,3	6,35	6,31	5,89	3,53	3,0	30,3	282,5	1695,2
	1,03	0,89	5,52	+102,0%	+9,8%	+10,4%	+97,5%	+5,5%	+5,4%	+5,4%	+5,7%	+6,7%	+5,3%	+5,5%	+5,5%
$K_{s,i}$ [g m <sup>-3</sup> ]	0,84	9,91	0,004	+199,8%	+1695,1%	+56,2%	+227,1%	+12,8%	+12,7%	+12,7%	+12,7%	+13,3%	+12,5%	+12,8%	+12,8%
	22,5	194,91	0,00625	203,9	4,48	5,94	214,3	6,35	6,31	5,89	3,53	3,0	30,3	282,5	1695,2
	2500	259	0,87	-98,6%	-24,8%	-99,3%	-97,1%	-5,4%	-5,5%	-5,4%	-5,4%	-3,3%	-5,6%	-5,5%	-5,5%
$K_{s,SO_4,i}$ [g m <sup>-3</sup> ]	0,45	0,1	0,45	+179,4%	+72,3%	+4,4%	+172,3%	+9,8%	+9,7%	+9,7%	+9,6%	+10,0%	+9,6%	+9,7%	+9,7%
	19,2	7,4	0,9	203,9	4,48	5,94	214,3	6,35	6,31	5,89	3,53	3,0	30,3	282,5	1695,2
	100	19,2	19,2	-73,5%	-40,4%	-62,6%	-72,5%	-4,1%	-4,1%	-4,1%	-4,0%	-3,3%	-4,3%	-4,1%	-4,1%
$S_i$ [g m <sup>-3</sup> ]	0,1	0,01	0,000001	-98,6%	-98,9%	-99,0%	-98,6%	-5,5%	-5,5%	-5,6%	-5,4%	-3,3%	-5,6%	-5,5%	-5,5%
	1	0,1	0,000001	-86,2%	-90,0%	-89,9%	-86,4%	-4,9%	-4,9%	-4,9%	-4,8%	-3,3%	-5,0%	-4,8%	-4,8%
	10	1	0,00001	203,9	4,48	5,94	214,3	6,35	6,31	5,89	3,53	3,0	30,3	282,5	1695,2
	100	10	0,0001	+165,3%	+855,8%	+886,4%	+199,7%	+11,2%	+11,1%	+11,2%	+11,3%	+13,3%	+11,2%	+11,2%	+11,2%
$S_{SO_4}$ [g m <sup>-3</sup> ]	1000	100	0,001	+217,8%	+6541,7%	+8539,1%	+580,7%	+32,6%	+32,5%	+32,6%	+32,6%	+33,3%	+32,3%	+32,6%	+32,6%
	0,1	0,1	0,1	-98,5%	-97,8%	-89,1%	-98,2%	-5,5%	-5,5%	-5,6%	-5,4%	-3,3%	-5,6%	-5,5%	-5,5%
	1	1	1	-85,5%	-79,2%	-42,6%	-84,2%	-4,7%	-4,8%	-4,8%	-4,8%	-3,3%	-5,0%	-4,7%	-4,7%
	10	10	10	203,9	4,48	5,94	214,3	6,35	6,31	5,89	3,53	3,0	30,3	282,5	1695,2
$X_i$ [g m <sup>-3</sup> ]	100	100	100	+144,9%	+62,1%	+8,1%	+139,4%	+7,9%	+7,8%	+7,8%	+7,9%	+10,0%	+7,6%	+7,9%	+7,8%
	1000	1000	1000	+186,5%	+72,8%	+8,9%	+179,2%	+10,1%	+10,0%	+10,0%	+10,2%	+13,3%	+9,9%	+10,1%	+10,1%
	0,01	0,01	0,01	-99,0%	-99,1%	-99,0%	-99,0%	-5,5%	-5,5%	-5,6%	-5,4%	-3,3%	-5,6%	-5,6%	-5,6%
	0,1	0,1	0,1	-90,0%	-90,0%	-90,1%	-90,0%	-5,0%	-5,1%	-5,1%	-5,1%	-3,3%	-5,3%	-5,0%	-5,1%
$X_i$ [g m <sup>-3</sup> ]	1	1	1	203,9	4,48	5,94	214,3	6,35	6,31	5,89	3,53	3,0	30,3	282,5	1695,2
	10	10	10	+899,9%	+899,8%	+900,5%	+900,0%	+50,6%	+50,6%	+50,4%	+50,7%	+53,3%	+50,5%	+50,6%	+50,6%
	100	100	100	+9898,9%	+9898,2%	+9905,4%	+9900,0%	+556,4%	+555,9%	+555,9%	+556,7%	+566,7%	+555,8%	+556,3%	+556,2%

Para avaliar a dependência da taxa de emissão e da concentração efluente de H<sub>2</sub>S com a variação das constantes cinéticas do modelo de formação, o coeficiente global de transferência de massa  $K_L$  para o H<sub>2</sub>S foi selecionado em um amplo intervalo, abrangendo quatro diferentes ordens de grandeza ( $10^{-7}$ ~ $10^{-4}$  m s<sup>-1</sup>), sendo as duas centrais ( $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  m s<sup>-1</sup>) iguais às ordens de grandeza de  $K_L$  calculada pelos modelos de emissão investigados neste estudo (WATER9; TOXCEHM+; GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001). Cabe ressaltar que esses modelos de emissão não foram usados nessa análise de sensibilidade, pois os valores de  $K_L$  não foram calculados com esses modelos, e sim arbitrados. Os resultados dessa análise de sensibilidade são mostrados na Tabela 5.11.

A primeira constatação obtida dessa análise é a forte dependência da taxa de formação de H<sub>2</sub>S com os parâmetros cinéticos do modelo. A alteração simultânea de uma mesma constante cinética para os três grupos de BRS (que utilizam acetato, propionato e hidrogênio) dentro do intervalo de valores reportados na literatura, influencia significativamente a taxa de formação total de H<sub>2</sub>S ( $F = \sum F_i$ ), afetando o resultado base da taxa de formação de H<sub>2</sub>S entre 33 e 227%. O aumento no coeficiente de produção ( $Y_i$ ) das BRS reduz sensivelmente a taxa de formação de H<sub>2</sub>S. Isso ocorre porque a energia liberada nas reações de degradação da matéria orgânica é majoritariamente destinada ao crescimento de biomassa em detrimento da formação dos produtos. A taxa específica máxima de crescimento das BRS ( $\mu_{max,i}$ ) está diretamente relacionada a formação de H<sub>2</sub>S, pois a sua elevação implica em maior capacidade da biomassa sulfetogênica utilizar rapidamente os substratos disponíveis no meio, favorecendo a redução do sulfato e a produção de H<sub>2</sub>S. A constante de meia saturação ( $K_{s,i}$ ,  $K_{s,SO_4,i}$ ) é indicativa da não afinidade da biomassa pelo substrato (CHERNICHARO, 1997). Assim, quanto maior for o valor dessa constante para um determinado grupo de microrganismos, maior será a dificuldade encontrada na degradação do substrato, que por consequência, reduz a formação dos produtos.

A variação conjunta nas concentrações dos três substratos para as BRS ( $S_{Acet}$ ,  $S_{Prop}$  e  $S_{Hidro}$ ) em uma ordem de grandeza afeta substancialmente a taxa de formação total de H<sub>2</sub>S ( $F = \sum F_i$ ), alterando o resultado base entre 86,4 e 199,7%. As concentrações de sulfato e biomassa sulforedutora ( $S_{SO_4}$ ,  $X_i$ ), também influenciam significativamente a formação de H<sub>2</sub>S. A variação em uma ordem de grandeza na concentração de sulfato afeta a taxa de formação de H<sub>2</sub>S entre 84,2 e 139,4%, enquanto que a variação em uma ordem de grandeza na

concentração de BRS impacta a taxa de formação de H<sub>2</sub>S entre 90 e 900%. Entretanto, essas concentrações de BRS majoradas em uma ou duas ordens de magnitude produzem valores não realísticos para a formação de H<sub>2</sub>S no reator, indicando que essas concentrações são demasiadamente elevadas.

Apesar da forte influência dos parâmetros do modelo sobre a formação de H<sub>2</sub>S, o efeito de suas variações sobre a concentração efluente e sobre a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S não é significativo. A variação conjunta de quaisquer constantes cinéticas ( $Y_i$ ,  $\mu_{max,i}$ ,  $K_{s,i}$ ,  $K_{S,SO_4,i}$ ) para os três grupos de BRS dentro do intervalo de valores reportados na literatura, afeta o resultado base da concentração efluente ( $C$ ) de H<sub>2</sub>S entre 1,7 e 12,8%, e influencia o resultado base da taxa de emissão ( $E$ ) de H<sub>2</sub>S entre 1,7 e 13,5%. Isso se deve à baixa magnitude da taxa de formação de H<sub>2</sub>S ( $F$ ) em comparação a magnitude dos outros parâmetros usados no cálculo da concentração efluente e da taxa de emissão, como a vazão afluente de esgoto ( $Q$ ) e a concentração afluente de H<sub>2</sub>S ( $C_o$ ) no reator UASB. A variação simultânea na concentração dos três substratos para as BRS (acetato, propionato e hidrogênio) em uma ordem de grandeza, afeta o resultado base da concentração efluente de H<sub>2</sub>S entre 4,8 e 11,3%, enquanto que o resultado base da taxa de emissão de H<sub>2</sub>S é influenciado entre 3,3 e 13,3%. Alterando a concentração de sulfato em duas ordens de grandeza em relação à magnitude do valor base de sulfato no modelo, isto implica em uma variação entre 5,4 e 10,2% na concentração efluente de H<sub>2</sub>S, e entre 3,3 e 13,3% na taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no reator UASB. Do mesmo modo, variando a concentração de BRS em uma ordem de magnitude, ambos os resultados base para a concentração efluente e a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S são afetados entre aproximadamente 3,3 e 53,3%. Entretanto, essa variação de 53,3% na taxa de emissão de H<sub>2</sub>S implica em uma taxa de formação de H<sub>2</sub>S dez vezes maior que o resultado base. Isso é um indicativo de que esses valores de concentração de BRS podem não corresponder à realidade e estão superestimados. A concentração de BRS é o parâmetro analisado que exerce mais forte influência sobre a concentração efluente e também sobre a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S. Isso se deve a taxa de formação ( $F$ ) de H<sub>2</sub>S ser linearmente dependente da concentração de BRS, e assim, qualquer variação na concentração de BRS afeta diretamente a taxa de formação de H<sub>2</sub>S. Desconsiderando o efeito da concentração de BRS em valores superiores ao valor base, a variação em duas ordens de grandeza nas concentrações dos substratos e de sulfato, acarreta em um desvio inferior a 33,3% nos resultados base para a concentração efluente e da taxa de emissão de H<sub>2</sub>S.

Portanto, resumindo os resultados dessa análise de sensibilidade, é possível afirmar que variações nas constantes cinéticas do modelo, dentro do intervalo de valores encontrados na literatura, afetam a concentração efluente de  $H_2S$  e a taxa de emissão de  $H_2S$  em um valor máximo 13,3% e que variações em uma ordem de magnitude nas concentrações de substratos, sulfato e BRS, afetam a concentração efluente de  $H_2S$  e a taxa de emissão de  $H_2S$  em um valor máximo de 13,3%, admitindo a concentração das BRS determinadas com exatidão, e em um valor máximo de 53,3%, considerando a concentração das BRS majoradas em uma ordem de magnitude.

Essa análise de sensibilidade permite também avaliar a importância do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) do  $H_2S$  sobre a concentração efluente e sobre a taxa de emissão de  $H_2S$ , sendo que esse último mostrou ser muito mais sensível. Uma variação de quatro ordens de magnitude no valor de  $K_L$  ( $10^{-7}$  para  $10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ), implica numa redução na concentração efluente de  $H_2S$  de 6,35 para  $3,53 \text{ g m}^{-3}$ . Essa mesma variação de magnitude no valor de  $K_L$  resulta num aumento na taxa de emissão de  $H_2S$  de 3,0 para  $1695,2 \text{ } \mu\text{g s}^{-1}$ . Essa maior sensibilidade ocorre porque a taxa de emissão é linearmente dependente do valor de  $K_L$ , enquanto que na expressão que calcula a concentração efluente,  $K_L$  aparece envolvido em uma multiplicação e uma soma no denominador da expressão, reduzindo assim seu impacto sobre o valor da concentração efluente de  $H_2S$ .

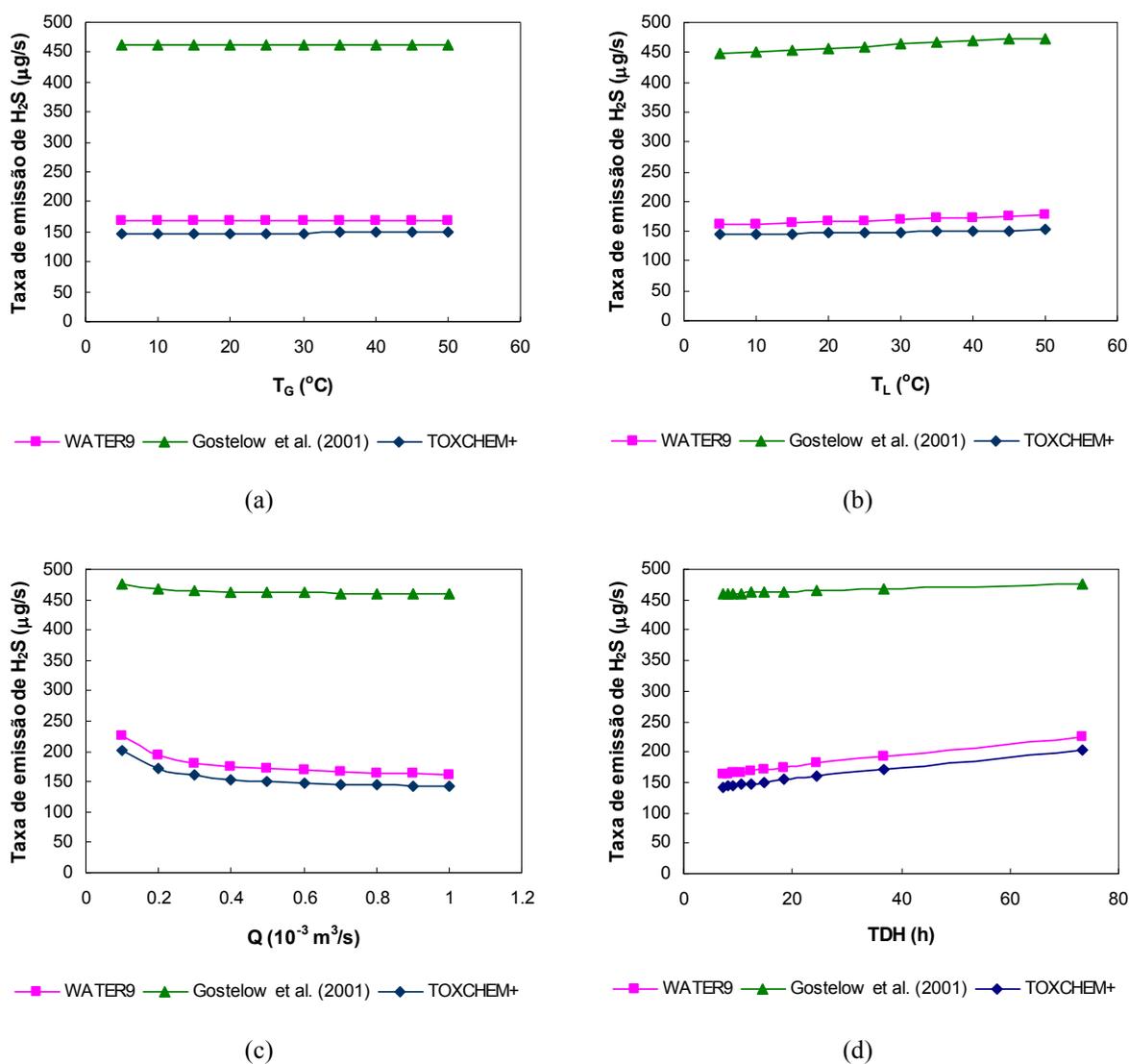
### 5.3.7 Análise de sensibilidade dos modelos de emissão de $H_2S$

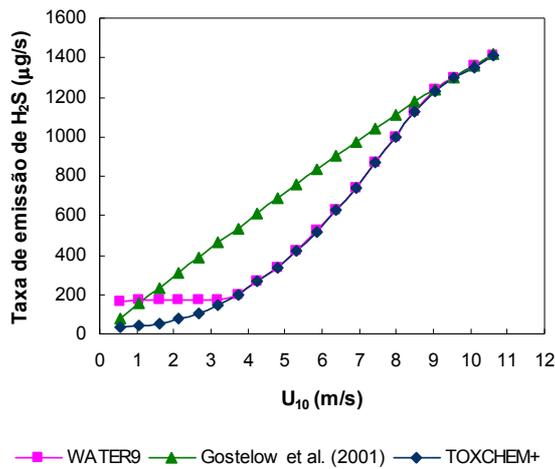
O efeito da variação dos parâmetros operacionais e ambientais sobre a taxa de emissão de  $H_2S$  predita pelos modelos de emissão usados neste estudo (WATER9; TOXCHEM+; GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001) foi investigado mediante análise de sensibilidade. Essa análise de sensibilidade foi realizada considerando o reator UASB com escoamento estacionário e padrão de mistura completa. O balanço de massa do modelo de emissão de  $H_2S$  foi resolvido algebricamente. A formação de  $H_2S$  foi incluída no balanço de massa e os parâmetros usados no modelo de formação são dados na Tabela 4.8 (seção 4.4.6), assim como os parâmetros de projeto do reator. A concentração de sulfato foi considerada igual a  $S_{SO_4} = 38 \text{ g m}^{-3}$ , equivalente ao valor médio obtido para a concentração afluente de sulfato no reator UASB nos experimentos realizados neste estudo. Os parâmetros operacionais e ambientais avaliados nessa análise de sensibilidade estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Valores dos parâmetros para análise de sensibilidade do modelo de emissão de H<sub>2</sub>S.

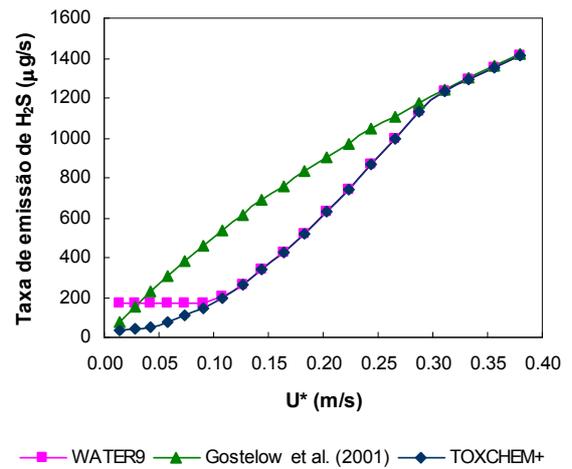
Parâmetro	Símbolo	Mínimo	Base	Máximo	Unidade
Temperatura do ar	$T_G$	5	27,1	50	°C
Temperatura do líquido	$T_L$	5	26,4	50	°C
Vazão de afluente esgoto	$Q$	$0,1 \times 10^{-3}$	$0,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Tempo de detenção hidráulica	$TDH$	7,3	12	73	h
Velocidade do vento a 10 m de altura	$U_{10}$	0,5	3,0	10	$\text{m s}^{-1}$
Velocidade de fricção	$U^*$	0,001	0,10	0,40	$\text{m s}^{-1}$
Taxa de formação de H <sub>2</sub> S no reator	$F$	$1 \times 10^0$	$5 \times 10^2$	$1 \times 10^4$	$\mu\text{g s}^{-1}$
Concentração afluente de H <sub>2</sub> S	$C_o$	1	6	20	$\text{g m}^{-3}$

Durante a análise de sensibilidade de um determinado parâmetro, os demais parâmetros avaliados são ajustados ao valor base dado na Tabela 5.12. Os resultados da análise de sensibilidade são mostrados na Figura 5.12.

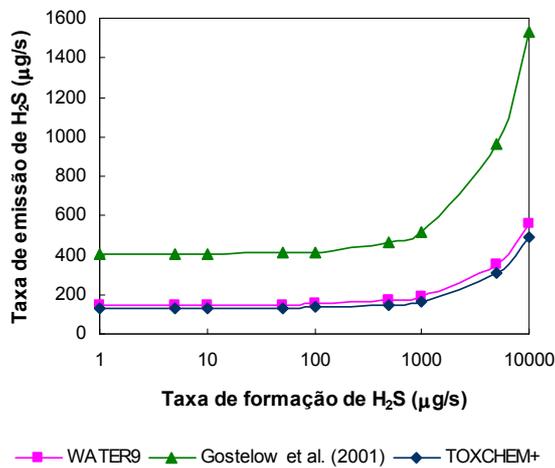




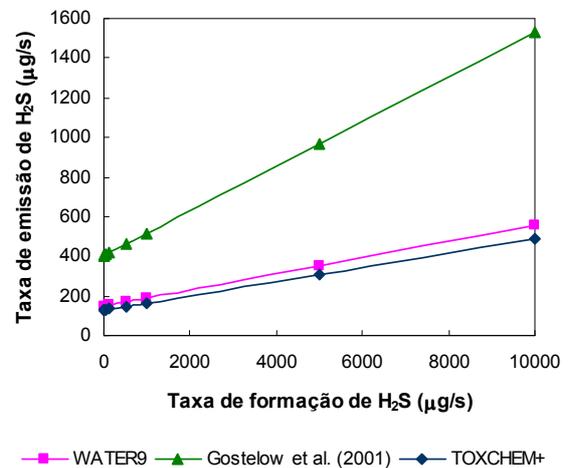
(e)



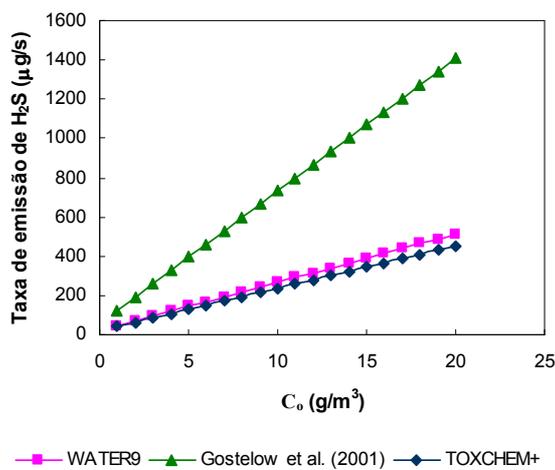
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 5.12 – Resultados da análise de sensibilidade dos modelos de emissão: (a) temperatura do ar; (b) temperatura do líquido; (c) vazão afluente de esgoto; (d) tempo de detenção hidráulica; (e) velocidade do vento a 10 m de altura; (f) velocidade de fricção; (g) e (h) taxa de formação de H<sub>2</sub>S; (i) concentração afluente de H<sub>2</sub>S.

A primeira constatação imediata dessa análise de sensibilidade é a tendência do modelo proposto por Gostelow, Parsons e Cobb (2001) em estimar taxas de emissão de H<sub>2</sub>S maiores que os outros dois modelos. Os modelos de emissão são menos sensíveis às variações nos parâmetros temperatura do ar, temperatura do líquido e vazão afluyente de esgoto, e são mais sensíveis aos parâmetros taxa de formação de H<sub>2</sub>S, concentração afluyente de H<sub>2</sub>S, velocidade do vento a 10 m de altura e velocidade de fricção.

A variação da temperatura do ar tem influência insignificante sobre as predições dos modelos (Figura 5.12a), podendo ser negligenciada. Ela está inserida na expressão usada nos modelos de emissão para o cálculo da difusividade do H<sub>2</sub>S no ar, que por sua vez está incluída no cálculo de  $k_G$ . Assim, como  $k_L \ll k_G$  para o H<sub>2</sub>S, a transferência de massa do H<sub>2</sub>S é controlada pela fase líquida e a influência da temperatura do ar na taxa de emissão predita pelos modelos é desprezível.

A temperatura do líquido tem influência de 0,355, 0,581 e 0,180 [ $\mu\text{g s}^{-1}/^\circ\text{C}$ ], sobre a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S predita, respectivamente, pelos modelos WATER9, Gostelow, Parsons e Cobb (2001) e TOXCHEM+ (Figura 5.12b). Ela está inserida nas expressões usadas nos modelos de emissão para o cálculo da constante de Henry e da difusividade do H<sub>2</sub>S na água. A constante de Henry participa do cálculo do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) do H<sub>2</sub>S, e a difusividade do H<sub>2</sub>S na água está incluída no cálculo do coeficiente de transferência de massa do H<sub>2</sub>S na fase líquida ( $k_L$ ). Assim, como a transferência de massa do H<sub>2</sub>S é controlada pela fase líquida, a influência da temperatura do líquido afeta a taxa de emissão do H<sub>2</sub>S predita pelos modelos.

A influência da vazão afluyente de esgoto sobre a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S é maior para vazões inferiores a  $0,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , e pouco significativa no intervalo entre  $0,5 \times 10^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Figura 5.12c). Em contrapartida, a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S tem dependência aproximadamente linear com o tempo de detenção hidráulica ( $TDH = V/Q$ ) no intervalo de valores investigados de  $TDH$  (Figura 5.12d). O modelo proposto por Gostelow, Parsons e Cobb (2001) é menos afetado pela vazão afluyente de esgoto e pelo  $TDH$  que os demais modelos investigados.

As velocidades do vento e de fricção exercem, conforme esperado, influências semelhantes sobre a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S predita pelos modelos (Figuras 5.12e e 5.12f). Apenas para

valores de  $U_{10}$  entre 0,5 e 1,0  $\text{m s}^{-1}$  ou  $U^*$  entre 0,001 e 0,026  $\text{m s}^{-1}$ , o modelo WATER9 produz maiores estimativas para a emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  que os demais modelos. Para valores de  $U_{10} > 1,0 \text{ m s}^{-1}$  ou  $U^* > 0,026 \text{ m s}^{-1}$ , o modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001) calcula taxas de emissão para o  $\text{H}_2\text{S}$  maiores que os demais modelos. Entre  $1,0 < U_{10} < 3,25 \text{ m s}^{-1}$  ou  $0,001 < U^* < 0,093 \text{ m s}^{-1}$ , o modelo WATER9 produz maiores estimativas para a emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  que o modelo TOXCHEM+. Para valores de  $U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1}$  e  $U^* > 0,093 \text{ m s}^{-1}$ , as previsões dos modelos WATER9 e TOXCHEM+ são idênticas. Para valores de  $U_{10} > 8,8 \text{ m s}^{-1}$  ou  $U^* > 0,30 \text{ m s}^{-1}$ , os três modelos apresentam estimativas equivalentes para a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$ .

A dependência da taxa de emissão com as velocidades do vento e de fricção decorre das expressões usadas pelos modelos no cálculo dos coeficientes de transferência de massa do  $\text{H}_2\text{S}$  nas fases líquida ( $k_L$ ) e gasosa ( $k_G$ ), que são ambos dependentes das velocidade do vento ou de fricção. Entretanto, como a volatilização do  $\text{H}_2\text{S}$  é dominada pela fase líquida ( $k_L \ll k_G$ ), a dependência das taxas de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  previstas pelos modelos, com as velocidades do vento e fricção, é majoritariamente devida a  $k_L$ . A taxa de emissão prevista pelo modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001) tem dependência aproximadamente linear com as velocidades do vento e de fricção, pois ele estima a emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  usando uma única expressão para  $k_L$  (seção 4.3.1), que é linearmente dependente da velocidade de fricção. O modelo TOXCHEM+ usa uma expressão para  $k_L$  dependente de  $(U^*)^{2,2}$ , quando a velocidade de fricção é menor que  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ , e uma expressão dependente de  $U^*$ , quando a velocidade de fricção é maior que  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ . Esse é o motivo pelo qual as curvas do modelo TOXCHEM+ mudam de inflexão em  $U_{10} \approx 8,8 \text{ m s}^{-1}$  e  $U^* = 0,3 \text{ m s}^{-1}$ , nas Figuras 5.12e e 5.12f, respectivamente. O modelo WATER9 é o mais afetado pelas velocidades do vento e de fricção, devido a forma como esse modelo calcula  $k_L$ . Para as condições dessa análise de sensibilidade, isto é, razão  $L/D = 0,46$ , e intervalos de velocidades do vento ( $0,5$  a  $10 \text{ m s}^{-1}$ ) e velocidade de fricção ( $0,001$  a  $0,40 \text{ m s}^{-1}$ ) utilizados, o modelo WATER9 emprega três diferentes expressões para o cálculo de  $k_L$ . Para  $U_{10}$  no intervalo entre  $0,5$  e  $3,25 \text{ m s}^{-1}$  ou para  $U^*$  entre  $0,001$  e  $0,093 \text{ m s}^{-1}$ , o modelo WATER9 usa a Equação (4.4a), que é dependente da difusividade do composto na fase líquida, e independe das velocidades do vento e de fricção. Por isso as curvas do modelo WATER9 nas Figuras 5.12e e 5.12f são constantes para esses intervalos de velocidades do vento e de fricção. Nesse intervalo, as estimativas do modelo WATER9 são maiores que as do modelo TOXCHEM+. Para  $U_{10}$  no intervalo entre  $3,25$  e  $8,5 \text{ m s}^{-1}$  ou para  $U^*$  entre  $0,093$  e  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ , o modelo WATER9 usa a Equação (4.4d), que é

dependente de  $(U^*)^{2,2}$ , e as estimativas dos modelos WATER9 e TOXCHEM+ são iguais. Para valores de  $U_{10} > 8,8 \text{ m s}^{-1}$  ou  $U^* > 0,30 \text{ m s}^{-1}$ , o modelo WATER9 usa a Equação (4.4e), dependente de  $U^*$ . Assim, as curvas do modelo WATER9 mudam de inflexão nesses pontos (Figuras 5.12e e 5.12f), resultando em estimativas equivalentes para a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  em todos os modelos.

A taxa de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  no reator UASB também afeta a taxa de emissão  $\text{H}_2\text{S}$  predita pelos modelos investigados (Figuras 5.12g e 5.12h). Entre  $1 \times 10^0$  e  $5 \times 10^2 \text{ } \mu\text{g s}^{-1}$ , a formação de  $\text{H}_2\text{S}$  não exerce influência sobre a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  predita pelos modelos (Figura 5.12g). Entretanto, para valores da taxa de formação maiores que  $10^2 \text{ } \mu\text{g s}^{-1}$ , a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  predita pelos modelos passa a depender linearmente da taxa de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  no reator (Figura 5.12h). Isto porque para determinar a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $E = K_L \times A \times C$ ) é necessário calcular primeiro a concentração efluente ( $C$ ) de  $\text{H}_2\text{S}$ , dada neste caso por  $C = (Q \times C_o + F) / (Q + K_L \times A)$ . Assim, taxa de formação ( $F$ ) passa a influenciar a taxa de emissão ( $E$ ) quando a magnitude de  $F$  é equiparada à do produto  $Q \times C_o$ , que nesta análise de sensibilidade é igual a  $3,6 \times 10^3 \text{ } \mu\text{g s}^{-1}$ . Portanto, para valores de  $F$  com magnitude equivalente ou superior a  $3,6 \times 10^3 \text{ } \mu\text{g s}^{-1}$ , a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  depende linearmente da taxa de formação de  $\text{H}_2\text{S}$ .

A taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  predita pelos modelos tem dependência linear com a concentração afluente de  $\text{H}_2\text{S}$  (Figura 5.12i). Entretanto, o modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001) é o mais sensível a variações na concentração afluente de  $\text{H}_2\text{S}$ , com sensibilidade de  $67,5 \text{ } [\mu\text{g s}^{-1} / (\text{g m}^{-3})]$ , enquanto os modelos WATER9 e TOXCHEM+ apresentam sensibilidade iguais a  $24,6$  e  $21,7 \text{ } [\mu\text{g s}^{-1} / (\text{g m}^{-3})]$ , respectivamente.

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 6.1 Conclusões

Este presente trabalho alvejou três pontos principais:

(1) Comparar quatro diferentes expressões empíricas propostas por Jolley e Forster (1985), Wilmot *et al.* (1988), Buisman *et al.* (1990) e Nielsen *et al.* (2004) para estimar a remoção de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) por oxidação química no esgoto tratado em um biofiltro aerado submerso, e indicar a importância relativa desse processo de remoção no balanço de massa proposto no modelo de emissão. A seguir, estão apresentadas as principais conclusões:

- A fração removida de  $H_2S$  predita pelos modelos Jolley e Forster (1985), Buisman *et al.* (1990) e Nielsen *et al.* (2004) mostraram melhor concordância com os experimentos do que aqueles preditos pelo modelo de Wilmot *et al.* (1988), que de forma geral, superestimou a fração removida de  $H_2S$  no biofiltro. Entretanto, apenas os modelos de Jolley e Forster (1985) e Buisman *et al.* (1990) foram capazes de estimar a fração removida média de  $H_2S$  no biofiltro aerado submerso dentro do intervalo de confiança de 95%.
- Os principais mecanismos de remoção de  $H_2S$  no biofiltro foram a biodegradação e a oxidação química. A biodegradação foi o principal mecanismo responsável pela remoção de  $H_2S$  da fase líquida quando a oxidação química foi considerada conforme sugerido por Jolley e Forster (1985), Buisman *et al.* (1990) e Nielsen *et al.* (2004). Entretanto, a biodegradação foi predita como o segundo mecanismo de remoção mais importante quando a oxidação química foi estimada como proposto por Wilmot *et al.* (1988), sendo a oxidação química o mais importante deles. *Stripping* e volatilização apresentaram contribuições minoritárias para a remoção de  $H_2S$  no biofiltro, todavia ainda podem ser significativas quando as taxas de emissão são calculadas, pois o  $H_2S$  pode causar incômodo olfativo mesmo em baixas concentrações.

(2) Investigar a volatilização do  $H_2S$  em um túnel de vento sob diferentes velocidades de fricção e comparar os valores do coeficiente global de transferência de massa para o  $H_2S$  obtidos experimentalmente e preditos por três diferentes modelos de volatilização. Foram obtidas as seguintes conclusões:

- A velocidade de fricção apresentou fraca influência sobre o coeficiente global de transferência de massa para o sulfeto de hidrogênio nos experimentos realizados com túnel de vento, indicando que a volatilização do H<sub>2</sub>S pode ser considerada independente da velocidade do vento quando a velocidade de fricção é menor que 0,3 m s<sup>-1</sup>. Para elevadas velocidades do vento, o H<sub>2</sub>S pode exibir volatilização dependente da velocidade de fricção, como sugerido nos modelos de volatilização.
- Os modelos de volatilização existentes, originalmente desenvolvidos para compostos orgânicos voláteis, podem prover estimativas realísticas para o coeficiente global de transferência de massa quando são adaptados para modelar H<sub>2</sub>S. O modelo WATER9 apresentou melhor concordância com os resultados experimentais que os outros modelos, embora tenha superestimado o coeficiente global de transferência de massa para o H<sub>2</sub>S por um fator de 4,0. Os modelos TOXCHEM+ e Gostelow, Parsons e Cobb (2001) superestimaram o coeficiente global de transferência de massa para o H<sub>2</sub>S, devido as formulações empregadas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa  $k_L$  apresentar dependência com a velocidade de fricção.

(3) Estimar a taxa de formação de H<sub>2</sub>S em um reator UASB devido ao processo de redução biológica de sulfato usando modelo cinético reportado na literatura, analisar a sensibilidade dos parâmetros usados no modelo de formação de H<sub>2</sub>S sobre as taxas de formação e de emissão, e sobre a concentração de H<sub>2</sub>S efluente, avaliar a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S em um reator UASB predita por três diferentes modelos de emissão considerando os mecanismos de formação e volatilização de H<sub>2</sub>S, e compará-las com taxas de emissão de H<sub>2</sub>S determinadas experimentalmente. As seguintes conclusões são apresentadas:

- A taxa de formação de H<sub>2</sub>S no reator UASB apresentou média de 412,5 µg s<sup>-1</sup>, que equivale à formação média específica de 15,6 µg m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, e mostrou ser majoritariamente devida ao consumo de acetato (BRS acetotrófica), com contribuição média de 66%, seguida do consumo de hidrogênio com contribuição média de 25% e da degradação de propionato que contribuiu em média com apenas 9% da formação total de H<sub>2</sub>S no reator. A contribuição do hidrogênio foi majoritária nos experimentos com baixa concentração afluente de sulfato, devido ao menor valor da concentração de saturação de sulfato para as BRS hidrogenotróficas.

- O modelo de formação de  $H_2S$  exibiu forte sensibilidade aos parâmetros cinéticos usados no modelo. As alterações nas constantes cinéticas das BRS dentro do intervalo de valores da literatura, e as alterações em uma ordem de magnitude nas concentrações dos três substratos das BRS, nas concentrações de sulfato e da biomassa sulforedutora, afetam os resultados base da taxa de formação de  $H_2S$  entre 33 e 900%. Entretanto, o efeito dessas variações sobre a concentração efluente e sobre a taxa de emissão de  $H_2S$  é relativamente baixo. A variação nas constantes cinéticas do modelo, dentro do intervalo de valores encontrados na literatura, afeta a concentração efluente de  $H_2S$  e a taxa de emissão de  $H_2S$  em um valor máximo 13,3%. A variação em uma ordem de magnitude nas concentrações dos substratos, sulfato e BRS, afetam a concentração efluente de  $H_2S$  e a taxa de emissão de  $H_2S$  em um valor máximo de 13,3%, admitindo as concentrações das BRS estimadas com exatidão, e em um valor máximo de 53,3%, considerando as concentrações das BRS majoradas em uma ordem de magnitude. A taxa de formação de  $H_2S$  afeta linearmente a taxa de emissão de  $H_2S$  a partir de valores com magnitude equivalente ou superior ao produto  $Q \times C_o$ .
- O modelo proposto por Gostelow, Parsons e Cobb (2001) apresentou maiores taxas de emissão, em contraste com o modelo TOXCHEM+, que estimou valores mais baixos para a taxa de emissão de  $H_2S$  no reator. Os modelos TOXCHEM+ e WATER9 exibiram melhor habilidade em estimar a taxa de emissão total de  $H_2S$  no reator UASB que o modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001). As diferenças entre as predições dos modelos pode ser explicada pelas formulações usadas para calcular  $k_L$ , uma vez que a volatilização do  $H_2S$  é dominada pela fase líquida. Os modelos de emissão investigados superestimaram a taxa de emissão de  $H_2S$  no decantador do reator UASB. Entretanto, a predição dos modelos resultou dentro do intervalo de confiança de 95% para a taxa de emissão total média (decantador + biogás) do reator em seis de doze experimentos.
- Os modelos de emissão de gases em estações de tratamento de esgotos (WATER9; TOXCHEM+; GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001) utilizados neste estudo para quantificar a volatilização e a emissão de  $H_2S$  em processos de tratamento de esgotos, apresentaram melhores resultados quando os experimentos reuniram baixos valores para a velocidade do vento (e de fricção) e para a concentração afluente de  $H_2S$ . O modelo WATER9 apresentou melhor habilidade em estimar a volatilização de  $H_2S$  nos

experimentos com túnel de vento, e os modelos WATER9 e TOXCHEM+ forneceram melhores resultados nos processos de tratamento de esgotos investigados. Em contraste, o modelo proposto por Gostelow, Parsons e Cobb (2001) superestimou a volatilização do  $H_2S$  em ambos os casos. Portanto, o modelo WATER9 é recomendado para estudos envolvendo volatilização de  $H_2S$  em fontes de área extensas ( $14 < L/D < 51,2$ ) e baixa velocidade de fricção ( $U^* < 0,3 \text{ m s}^{-1}$ ), e os modelos WATER9 e TOXCHEM+ são recomendados em estudos envolvendo volatilização de  $H_2S$  em fontes de área estreitas ( $L/D < 14$ ) e baixa velocidade de vento ( $U_{10} < 3,25 \text{ m s}^{-1}$ ).

## 6.2 Recomendações para trabalhos futuros

- Realizar maior número de medidas da taxa de emissão de  $H_2S$  no biofiltro aerado submerso para validação do modelo de emissão acrescido da remoção por oxidação química.
- Considerar o processo de remoção de  $H_2S$  por biodegradação ocorrendo somente no biofilme aderido ao meio suporte no biofiltro aerado submerso.
- Estimar um valor mais acurado para o coeficiente global de transferência de massa para o oxigênio no biofiltro aerado submerso.
- Investigar a volatilização do  $H_2S$  em um túnel de vento sob velocidades de fricção superiores a  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ .
- Determinar experimentalmente a concentração de hidrogênio dissolvido na fase líquida e a concentração de BRS no reator UASB.
- Resolver o balanço de massa do modelo de emissão de  $H_2S$  considerando outros modelos hidráulicos para o escoamento no reator UASB (fluxo em pistão, fluxo disperso).
- Investigar a formação de  $H_2S$  em um reator anaeróbio em escala de bancada sob condições controladas de aporte de nutrientes (esgoto sintético) para o crescimento das BRS.
- Resolver o balanço de massa do modelo de emissão de  $H_2S$  considerando o escoamento transiente no reator anaeróbio em escala de bancada.

## 7 REFERÊNCIAS

ÁBALOS, M.; BAYONA, J. M.; PAWLISZYN, J. Development of a headspace solid-phase microextraction procedure for the determination of free volatile fatty acids in waste waters. **Journal of Chromatography A**, v. 873, n. 1, p. 107–115. 2000.

ALPHENAAR, P. A.; VISSER, A.; LETTINGA G. The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating waste water with a high sulphate content. **Bioresource Technology**, v. 43, n. 3, p. 249-258. 1993.

AROGO, J; ZHANG, R. H.; RISKOWSKI, G. L.; DAY, D. L. Mass transfer coefficient for hydrogen sulfide emission from aqueous solutions and liquid swine manure. **Transactions of the ASAE**, v. 42, n. 5, p. 1455-1462. 1999.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Washington, DC: APHA, 1995.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th ed. Washington, DC: APHA, 2005.

BAILLOD, C. R.; CRITTENDEN, J. C.; MIHELICIC, J. R.; ROGERS T. N.; GRADY Jr., C. P. L. **Critical evaluation of the state of technologies for predicting the transport and fate of toxic compounds in wastewater facilities**. Alexandria: Water Pollution Control Federation Research Foundation – Project 90-1, 1990.

BAJWA, K. S.; ANEJA, V. P.; ARYA, S. P. Measurement and estimation of ammonia emissions from lagoon–atmosphere interface using a coupled mass transfer and chemical reactions model, and an equilibrium model. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. S275–S286. 2006.

BATSTONE, D. J. Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 5, n.1, p. 57-71. 2006.

BLUNDEN, J.; ANEJA, V. P. Characterizing ammonia and hydrogen sulfide emissions from a swine waste treatment lagoon in North Carolina. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 14, p. 3277–3290. 2008.

BLUNDEN, J.; ANEJA, V. P.; OVERTON, J. H. Modeling hydrogen sulfide emissions across the gas– liquid interface of an anaerobic swine waste treatment storage system. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 22, p. 5602– 5611. 2008.

BOON, A. Septicity in sewers: causes, consequences and containment. **Water Science and Technology**, v.31, n.7, p. 237-253. 1995.

BUISMAN, C.; IJSPEERT, P.; JANSSEN, A.; LETTINGA, G. Kinetics of chemical and biological sulphide oxidation in aqueous solutions. **Water Research**, v. 24, n. 5, p. 667– 671. 1990.

CARD, T. R. Fundamentals: Chemistry and Characteristics of Odors and VOCs. In: RAFSON, H. J. (Ed.). **Odor and VOC Control Handbook**. New York: McGraw-Hill Handbooks, 1998. Chap. 2, p. 4.1-2.36.

CATALAN, L.; LIANG, V.; JOHNSON, A.; JIA, C.; O'CONNOR, B.; WALTON, C. Emissions of reduced sulphur compounds from the surface of primary and secondary wastewater clarifiers at a Kraft Mill. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 156, n. 1-4, p. 37-49. 2009.

CHAO, H-P.; LEE, J-F.; LEE, C-K.; HUANG, H-C. An alternative method for predicting organic solute volatilization rates under gas and liquid turbulence. **Chemosphere**, v. 59, n. 5, p. 711-720. 2005.

CHEN, K. Y.; MORRIS, J. C. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O<sub>2</sub>. **Environmental Science and Technology**, v. 6, n. 6, p. 529-537. 1972.

CHEN Y.; CHENG J. J.; CREAMER K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044-4064. 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 245 p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5).

CORSI, R. L.; CARD, T. R. Estimation of VOC emissions using the Baste Model. **Environmental Progress**, v. 10, n. 4, p. 290-299. 1991.

CORSI, R. L.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER, E. D. A Modeling Approach for VOC Emissions from Sewers. **Water Environment Research**, v. 64, n. 5, p. 734-741. 1992.

CORSI, R. L.; OLSON, D. A. Emission Models. In: RAFSON, H. J. (Ed.). **Odor and VOC Control Handbook**. New York: McGraw-Hill Handbooks, 1998. chap. 5, p. 5.11-5.25.

EKLUND, B. Practical guidance for flux chamber measurements of fugitive volatile organic emission rates. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 42, p. 1583-1591. 1992.

ENVIROMEGA **Toxchem+**: **Fate of Toxics in Wastewater**. Version 3.30, 2004. Disponível em <<http://www.hydromantis.com/software/demos.html>>. Acesso em 31 out. 2007.

ESPOSITO G.; LENS P.; PIROZZI, F. User-friendly mathematical model for the design of sulfate reducing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> fed bioreactors. **Journal of Environmental Engineering**, v. 135, n. 3, p. 167-175. 2009.

FEDOROVICH, V.; LENS, P.; KALYUZHNYI, S. Extension of anaerobic digestion model No. 1 with processes of sulfate reduction. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 109, n. 1-3, p. 33-45, APR-JUN. 2003.

FERRO, A. R.; PINCINCE, A. B. **Comparison of computer programs for estimating emissions of volatile organic compounds from wastewater treatment facilities**. 69<sup>th</sup> Water Environment Federation's Technical Exhibition and Conference, Dallas, Texas, USA, 1996a.

FERRO, A. R.; PINCINCE, A. B. Estimating VOC emissions from primary clarifiers. **Water Environment & Technology**, v. 8, n. 6, p. 47-52. 1996b.

FREUDENTHAL, K.; KOGLATIS, J.; OTTERPOHL, R.; BEHRENDT J. Prediction of sulfide formation in sewer pressure mains based on the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, v. 52, n. 10-11, p. 13-22. 2005.

GONÇALVES, R. F.; VERONEZ, F. A.; KISSLING, C. M. S.; CASSINI, S. T. A. Using a UASB reactor for thickening and digestion of discharged sludge from submerged aerated biofilters. **Water Science and Technology**, v.45, n. 10, p. 299–304. 2002.

GOSTELOW, P. **The modelling of odours from sewage treatment works**. 2002. 391 f. Thesis (Eng.D. of Engineering) - Cranfield University, School of Water Sciences, Cranfield, 2002.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A. Sewage treatment works odour measurement. **Water Science & Technology**, v. 41, n. 6, p. 33-40. 2000.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; COBB, J. Development of an odorant emission model for sewage treatment works. **Water Science & Technology**, v. 44, n. 9, p. 181-188. 2001.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. Odour Measurements for Sewage Treatment Works. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 579-597. 2001.

GOVIND, R.; LAI, L.; DOBBS, R. Integrated model for predicting the fate of organics in wastewater treatment plants. **Environmental Progress**, v. 10, n. 1, p. 13-23. 1991.

GUPTA, A.; FLORA, J. R. V.; SAYLES, G. D.; SUIDAN, M. T. Methanogenesis and sulfate reduction in Chemostats – II. Model Development and Verification. **Water Research**, v. 28, n. 4, p. 795-803. 1994.

HANNA, S. R. Confidence limits for air quality model evaluations, as estimated by bootstrap and jackknife resampling methods. **Atmospheric Environment**, v. 23, n. 6, p. 1385-1398. 1989.

HUDSON, N.; AYOKO, G. A. Odour sampling 1: Physical chemistry considerations. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3982–3992. 2008.

HUDSON, N.; AYOKO, G.A.; DUNLOP, M.; DUPEROUZEL, D.; BURRELL, D.; BELL, K.; GALLAGHER, E.; NICHOLAS, P.; HEINRICH, N. Comparison of odour emission rates measured from various sources using two sampling devices. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 118–124. 2009.

HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P. N. L.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**, v. 9, n. 3-4, p. 213-224. 1998.

HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P. N. L.; WEIJMA, J.; STAMS, A. J. M. New developments in reactor and process technology for sulfate reduction. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 67-76. 2001.

HVITVED-JACOBSEN, T.; VOLLERTSEN, J.; TANAKA, N. An integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of sulfide formation in sewers. **Water Science & Technology**, v. 44, n. 6, p. 107-115. 2000.

JIANG, K.; BLISS, P. J.; SCHULZ, T. J. The development of sampling system for determining odor emission rates from areal surfaces: Part I. Aerodynamic Performance. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 45, n. 11, p. 917-922. 1995.

JOLLEY, R. A.; FORSTER, C. F. The kinetics sulphide oxidation. **Environmental Technology Letters** v. 6, p. 1-10. 1985.

KALYUZHNYI, S.; FEDOROVICH, V. Integrated mathematical model of UASB reactor for competition between sulphate reduction and methanogenesis. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 6-7, p. 201-208. 1997.

KALYUZHNYI, S.; FEDOROVICH, V.; LENS, P.; HULSHOFF POL, L.; LETTINGA, G. Mathematical modeling as a tool to study population dynamics between sulphate reducing and methanogenic bacteria. **Biodegradation**, v. 9, n. 3-4, p. 187-199. 1998.

KALYUZHNYI, S.; FEDOROVICH, V. Mathematical modeling of competition between sulphate reduction and methanogenesis in anaerobic reactors. **Bioresource Technology**, v. 65, n. 3, p. 227-242. 1998.

KATO, M.; HANAFUSA, T. Wind tunnel simulation of atmospheric turbulent flow over a flat terrain. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 16, p. 2853-2858. 1996.

KIENBUSCH, M. **Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber**. EPA/600/8-86/008, US EPA, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Las Vegas, Nevada, 1986.

KNOBEL, A. N.; LEWIS, A. E. A mathematical model of a high sulphate wastewater anaerobic treatment system. **Water Research**, v. 36, n. 1, p. 257-265. 2002.

KUHN, A. T.; KELSALL, G. H.; CHANA, M. S. A review of the air oxidation of aqueous sulphide solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 33A, n. 8, p. 406-414. 1983.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of gas absorption. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 1215-1220, 1924.

LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A. P. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 5, p. 452-463. 2007.

LIDE, D. R.; KEHIAIAN, H. V. **CRC handbook of thermophysical and thermochemical data**. Boca Raton: CRC, 1994. 518 p.

LIMA, W. B. **Enumeração de bactérias redutoras de sulfato (BRS) em amostras ambientais utilizando microplacas de 96 poços**. 2006. 104 f. Dissertação de Mestrado

(Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.

LOPES, E. S. **Modelagem matemática da emissão de sulfeto de hidrogênio em estações de tratamento de esgotos considerando os mecanismos de remoção por biodegradação e oxidação química.** 2005. 112 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

MACKAY, D.; MATSUGU, R. S. Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 51, p. 434. 1973.

MACKAY, D.; YEUN, A. T. K. Mass-transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water. **Environmental Science & Technology**, v. 17, n. 4, p. 211-217. 1983.

MATTER-MÜLLER, C.; GUJER, W.; GIGER, W. Transfer of volatile substances from water to the atmosphere. **Water Research**, v. 15, n. 11, p. 1271-1279. 1981.

MEIMA, J. A.; NARANJO, N. M.; HAARSTRICK, A. Sensitivity analysis and literature review of parameters controlling local biodegradation processes in municipal solid waste landfills. **Waste Management**, v. 28, n. 5, p. 904–918. 2008.

MELCER, H.; BELL, J. P.; THOMPSON, D. J.; YENDT, C. M.; KEMP, J.; STEEL, P. Modeling volatile organic contaminants fate in wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Engineering-ASCE**, v. 120, n. 3, p. 588-609. 1994.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse.** 2nd edn. New York: McGraw-Hill, 1979.

MILLERO, F.J.; HUBINGER, S.; FERNANDEZ, M.; GARNETT, S. Oxidation of H<sub>2</sub>S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 5, p. 439-443. 1987.

MONOD, J. The growth of bacterial cultures. **Annual Review of Microbiology**, v. 3, p. 371-394. 1949.

MOOSA, S.; NEMATI, M.; HARRISON, S. T. L. A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, part II: Incorporation of temperature effects in the kinetic model. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 13, p. 3517 – 3524. 2005.

MOOSA, S.; NEMATI, M.; HARRISON, S. T. L. A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, part I: Effect of sulphate concentration. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 14, p. 2773 – 2780. 2002.

MORTIMER, R. G. **Physical Chemistry.** 2nd Ed. San Diego: Harcourt/Academic Press, 2000. Chap.12, p. 401-423.

MÜNCH, E. V.; POLLARD, P. C. Measuring bacterial biomass-COD in wastewater containing particulate matter. **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2550-2556. 1997.

MUNZ, C.; ROBERTS, P. V. Gas- and Liquid-Phase Mass Transfer Resistances of Organic Compounds During Mechanical Surface Aeration. **Water Research**, v. 23, n. 5, p. 589-601. 1989.

MUYZER, G.; STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6, n. 6, p. 441-454. 2008.

NAMKUNG, E.; RITTMANN, B. E. Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 59, n. 7, p. 670-678. 1987.

NIELSEN, A. H.; VOLLERTSEN, J.; HVITVED-JACOBSEN, T. Chemical sulfide oxidation of wastewater – effects of pH and temperature. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 4, 185-192. 2004.

PARKER, W. J.; WU G. H. Modifying ADM1 to include formation and emission of odourants. **Water Science & Technology**, v. 54, n. 4, p. 111-117. 2006.

PETERSEN, E. **Chemical Reaction Analysis**. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Clis, 1965.

POULY, F.; TOURAUD, E.; BUISSON J. F.; THOMAS, O. An alternative method for the measurements of mineral sulphide in wastewater. **Talanta**, v. 50, p. 737-742. 1999.

PRESCOTT, L. M.; HARLEY, J. P.; KLEIN, D. A. **Microbiology**. 5th ed. New York: The McGraw-Hill, 2002.

REICHERT, P. **AQUASIM 2.0 - User Manual**. Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic Systems. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Switzerland, 1998. 214 p. Disponível em <<http://www.eawag.ch/forschung/siam/software/aquasim/manualtutorial>> Acesso em: 03 abr. 2008.

RISTOW, N. E.; WHITTINGTON-JONES, K.; CORBETT, C.; ROSE, P.; HANSFORD, G. S. Modelling of a recycling sludge bed reactor using AQUASIM. **Water SA**, v. 28, n. 1, p. 111-120. 2002.

RONG, L.; NIELSEN, P.V.; ZHANG, G. Effects of airflow and liquid temperature on ammonia mass transfer above an emission surface: Experimental study on emission rate. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4654–4661. 2009.

SÁ, L. M. **Avaliação de metodologias para a quantificação da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos**. 2004. 168 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SANDER, R. **Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry**. Air Chemistry Department, Max-Planck

Institute of Chemistry, Germany, 1999. Disponível em <<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>> Acesso em: 16 nov. 2006.

SANTOS, J. M.; KREIM, V.; GUILLOT, J. M.; REIS JR., N. C.; SÁ, L. M. **Models of hydrogen sulphide volatilization from quiescent surfaces**. In: 3rd IWA International Conference on Odour and VOCs, Barcelona. London: IWA, 2008.

SANTOS, J. M.; LOPES, E. S.; REIS JR., N. C.; SÁ, L. M.; HORAN, N. J. Mathematical modelling of hydrogen sulphide emission and removal in aerobic biofilters comprising chemical oxidation. **Water Research**, v. 43, n. 14, p. 3355-3364. 2009.

SANTOS, J. M.; SÁ, L. M.; REIS JR., N. C.; GONÇALVES, R. F.; SIQUEIRA, R. N. Modelling hydrogen sulphide emission in a WWTP with UASB reactor followed by aerobic biofilters. **Water Science & Technology**, v. 54, n. 9, p. 173-180. 2006.

SCHMIDT, D.; BICUDO, J. **Using a wind tunnel to determine odor and gas fluxes from manure surfaces**. Paper No. 024083p. ASAE Annual International Meeting, Chicago. ASAE, St Joseph, Michigan, 2002.

SCHWARZENBACH, R.; GSCHWEND, P.; IMBODEN, D. **Environmental Organic Chemistry**, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. New York: Wiley-Interscience, 1998. 1326 p.

SILVA, H. P. M. **Transformadores do enxofre na fase líquida e gasosa de um biofiltro aerado submerso tratando efluente de um reator anaeróbio do tipo UASB**. 2003. 199 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2003.

SOUZA, C. L. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB**. 2010. 127 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SÖTEMANN, S. W.; VAN RENSBURG, P.; RISTOW, N. E.; WENTZEL, M. C.; LOEWENTHAL, R. E.; EKAMA, G. A. Integrated chemical/physical and biological processes modelling Part 2 – Anaerobic digestion of sewage sludges. **Water SA**, v. 31, n. 4, p. 545-568. 2005.

SPANJERS, H.; WEIJMA, J.; ABUSAM, A. Modelling the competition between sulphate reducers and methanogens in a thermophilic methanol-fed bioreactor. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 93–98. 2002.

SPRINGER, C.; LUNNEY, P. D.; VALSARAJ, K. T. **Emission of Hazardous Chemicals from Surface and Near Surface Impoundments to Air**. U.S. Environmental Protection Agency, Solid and Hazardous Waste Research Division. Cincinnati, Ohio. Project Number 808161-02, 1984.

SUBTIL, E. L. **Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando esgoto sanitário em escala real.** 2007. 100 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.

TRAPP, S.; HARLAND, B. Field test of volatilization models. **Environmental Science & Pollution Research**, v. 2, n. 3, p. 164-169. 1995.

TURNER, D. B. **Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates: An Introduction to Dispersion Modelling.** 2nd ed. Lewis Publishers, 1994.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Air Emission Models for Waste and Wastewater.** EPA-453/R-94-080A. North Carolina: Research Triangle Park, 1994. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/water/>>. Acesso em: 26 set. 2002.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compilation of Air Pollutant Emission Factors.** AP-42, volume I: Stationary Point and Area Sources, 5th ed. Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina, 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/>>. Acesso em: 18 abr. 2002.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **User's Guide for Water9 Software.** Version 2.0.0. Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina, 2001. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/water/index.html>>. Acesso em: 26 set. 2002.

VAN WAGENINGEN, H. S.; SÖTEMANN, S. W.; RISTOW, N. E.; WENTZEL, M. C.; EKAMA, G. A. Development of a kinetic model for biological sulphate reduction with primary sewage sludge as substrate. **Water SA**, v. 32, n. 5, p. 619-626. 2006.

VERONEZ, F. A. **Desempenho de um Reator UASB Tratando Esgoto Sanitário e Realizando Concomitantemente o Adensamento e a Digestão do Lodo de Descarte de Biofiltros Aerados Submersos.** 2001. 151 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.

VISSER, A.; HULSHOFF POL, L. W.; LETTINGA, G. Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 99–110. 1996.

VON SPERLING, M. **Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1996. 211 p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 2).

WATER ENVIRONMENT FEDERATION; AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. **Odor Control in Wastewater Treatment Plants.** U.S.A. WEF-Manual of Practice, n.22 and ASCE-Manuals and Reports on Engineering Practice, n.82, 1995. 282 p.

WHITMAN, W. G. A preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas adsorption. **Chemical & Metallurgical Engineering**, v. 29, p. 146-148. 1923.

WHO. **Air Quality Guidelines for Europe**. 2nd ed. Copenhagen: World Health Organization Regional Publications, European Series, No. 91, 2000.

WHO. **Hydrogen sulfide: human health aspects**. Geneva: World Health Organization, Concise International Chemical Assessment Document, 53, 2003.

WILMOT, P. D.; CADEE, K.; KATINIC, J. J.; KAVANAGH, B. V. Kinetics sulfide oxidation by dissolved oxygen. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 60, n. 7, p. 1264–1270. 1988.

WU, G.-H. **Modelling formation and emission of odourous compounds in anaerobic digesters**. 2004. 275 f. Masters of Applied Science Dissertation - Department of Civil and Environmental Engineering, Carleton University, Ottawa, Canada, 2004.

YONGSIRI, C.; VOLLERTSEN, J.; HVITVED-JACOBSEN, T. Hydrogen sulfide emission in sewer networks: a two-phase modeling approach to sulfur cycle. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 4, p. 161-168. 2004.

ZHANG, J. Z.; MILLERO, F. J. The products from the oxidation of H<sub>2</sub>S in seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 8, p. 1705-1718. 1993.