

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

AUGUSTO CÉSAR RODRIGUES

**ESTIMATIVA DA TAXA DE EMISSÃO DE SULFETO
DE HIDROGÊNIO EM LAGOA ANAERÓBIA NO
TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS**

VITÓRIA

2011

AUGUSTO CÉSAR RODRIGUES

**ESTIMATIVA DA TAXA DE EMISSÃO DE SULFETO
DE HIDROGÊNIO EM LAGOA ANAERÓBIA NO
TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS**

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

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Jane Meri Santos

Co-orientadora: Prof^ª Dr^ª Sandra Paule Beghi

VITÓRIA

2011

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

R696e Rodrigues, Augusto César, 1970-
Estimativa da taxa de emissão de sulfeto de hidrogênio em lagoa anaeróbia no tratamento de esgotos domésticos / Augusto César Rodrigues. – 2011.
80 f. : il.

Orientadora: Jane Meri Santos.
Coorientadora: Sandra Paule Beghi.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Sulfeto de hidrogênio. 2. Odores. I. Santos, Jane Meri. II. Beghi, Sandra Paule. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628

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

Espaço reservado para os dados catálogo de Figuras da obra

**ESTIMATIVA DA TAXA DE EMISSÃO DE SULFETO DE
HIDROGÊNIO EM LAGOA ANAERÓBIA NO TRATAMENTO DE
ESGOTOS DOMÉSTICOS**

AUGUSTO CÉSAR RODRIGUES

Banca examinadora:

Profª Drª Jane Meri Santos
Orientadora – DEA/CT/UFES

Profª Drª Sandra Paule Beghi
Co-orientadora – DEA/CT/UFES

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira
Examinador externo – UFC

Prof. Dr. Neyval Costa Reis Júnior
Examinador interno – DEA/CT/UFES

Coordenadora do PPGEA: Profª Drª Regina de Pinho Keller

Vitória
2011

A Deus e toda a minha família,
especialmente a minha querida
esposa Glice Gusmão Abreu
Rodrigues.

AGRADECIMENTOS

Ao PPGEA, na figura de seu coordenador, Prof^ª Regina Keller, pela oportunidade oferecida.

Aos professores do PPGEA, pela grande e valiosa contribuição à minha formação acadêmica, em especial à Prof^ª Jane Meri Santos, ao Prof. Neyval Costa Reis Jr e à Prof^ª Sandra Paule Beghi, pelo pioneirismo e dedicação ao programa.

Ao amigo Andler Magno, pelo companheirismo e apoio nas noites incansáveis de estudo.

A professora Taciana Toledo de Almeida Albuquerque, ao amigo Alexandre Magalhães Santiago.

Ao prof. Edilson, pelo apoio nos minicursos das aulas do Prof. Neyval e pelos muitos livros emprestados.

Ao amigo Leandro Melo de Sá, pela determinação e apoio.

A todos os que contribuíram direta ou indiretamente para meu crescimento acadêmico.

A CESAN – Companhia Espírito-santense de Saneamento, pelo apoio e empréstimo das instalações da ETE de Porto Canoa – Serra – ES, para coleta de dados.

A empresa em que atuo Pepsico do Brasil, pelo apoio e confiança.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, por meio da bolsa de mestrado e financiamento dos materiais utilizados.

RESUMO

O crescimento das grandes cidades vem aumentando o volume de esgotos domésticos ao longo dos anos. O processo de tratamento desses efluentes domésticos frequentemente pode levar à produção de vários compostos causadores de mau cheiro. Um desses compostos é o gás sulfeto de hidrogênio (H_2S), principal causador de odor nesse tipo de tratamento. O sulfeto de hidrogênio pode ser detectado em concentrações extremamente baixas pelo olfato e em curtos intervalos de tempo e em concentrações superiores pode causar graves danos à saúde e levar até mesmo ao óbito. Nesse contexto, torna-se de grande importância o estudo de tecnologias para predição e controle da emissão desse gás. Neste trabalho utilizou-se uma Câmara de Fluxo Dinâmica (CFD) para determinação da emissão de sulfeto de hidrogênio na lagoa anaeróbia da estação de tratamento de esgotos de Porto Canoa – Serra, ES. A taxa de emissão medida pela CFD mostrou correlação com parâmetros climáticos, físicos e químicos da região: 64% com relação ao sulfeto dissolvido na fase líquida e 34% com a velocidade do vento. Os experimentos quando comparados ao modelo matemático de Springer, Lunney e Valsaraj (1984) e Mackay e Yeun (1983) superestimou as emissões em 3,4 vezes.

Palavras-chave: Odor, Estação de Tratamento de Efluentes, Sulfeto de Hidrogênio, Câmara de fluxo dinâmica, Lagoas anaeróbias, taxa de emissão.

ABSTRACT

The population growth in agglomeration involves the increase of domestic wastewater produced. Treatment processes of domestic effluents often induce the production of malodorous gas. One of these gases is the hydrogen sulphide (H_2S), one of main responsible for bad smell perception in the wastewater treatment processes. The hydrogen sulphide can be detected by human nose even at very low concentrations and at short time intervals. Hydrogen sulphide is toxic and at high concentrations, exposure can induce serious injuries and lead to death. In this context, it is important to study technologies able to control H_2S emission. In this study, a dynamic flux chamber was used to determine H_2S emissions from the anaerobic lagoon of Porta Canoa wastewater treatment plant, Serra-ES, Brazil. The H_2S emission rate measured showed correlation with three meteorological, physico-chemical parameters measured: 64 % correlation with the dissolved H_2S concentration in the lagoon liquid phase, 34 % correlation with the wind velocity. Springer, Lunney and Valsaraj (1984) and Mackay e Yeun (1983) model estimated lagoon H_2S emission 3,4 times higher than the dynamic flux chamber.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1- Mecanismos de remoção dentro de um reator de mistura completa e fluxo contínuo.	28
Figura 3-2 - Condição do esgoto em relação ao oxigênio dissolvido e potencial REDOX.	30
Figura 3-3 - Possível rota de redução desassimilatória de sulfato.....	32
Figura 3-4 - Representação esquemática da Lei de Fick.....	35
Figura 3-5- Representação esquemática dos processos de transferência de massa através dos filmes líquido e gasoso. Fonte:Adaptado de Sá (2011).	36
Figura 3-6- a) Gradiente de concentração em ambas as fases, b) situação de equilíbrio.	37
Figura 3-7 - Câmara de fluxo dinâmica. Fonte: SCHIMER(2004).	39
Figura 3-8 - Esquema da câmara de fluxo. Fonte: Eklund (1992)	40
Figura 3-9 - Modelo de câmara de fluxo. Fonte: REINHART, COOPER e WALKER (1992)	41
Figura 3-10 - Modelo de túnel de vento. Fonte: Jiang, Bliss e Schulz (1995).	42
Figura 3-11 - Estimativa de emissão do túnel de vento versus CFD. Fonte: Hudson <i>et al.</i> (2009)	43
Figura 4-1- Foto da Estação de Tratamento de Esgotos de Porto Canoa, lagoas anaeróbia e facultativa.	45
Figura 4-2 - Fluxograma da ETE de Porto Canoa.....	45
Figura 4-3 - Corte transversal de uma lagoa anaeróbia. Fonte: Adaptado de Von Sperling (1996).	46
Figura 4-4- Foto da câmara de fluxo dinâmica ao fundo e analisador de H ₂ S à frente	48
Figura 4-5- Desenho da câmara de fluxo dinâmica – detalhes de entrada de ar e coleta de amostras ..	48
Figura 4-6- Divisão de regiões e local de posicionamento das medições na primeira campanha.....	52
Figura 4-7- Divisão de regiões e local de posicionamento das medições na segunda campanha	54
Figura 5-1- Evolução temporal da concentração de H ₂ S na saída da CFD para os experimentos a) 1, b) 2, c) 3, d) 4.....	63
Figura 5-2- Variação da concentração de sulfeto de hidrogênio dissolvido entre a entrada e a saída na primeira campanha.	65
Figura 5-3- Fluxo de emissão de H ₂ S em função da posição da cota Y na primeira campanha e segunda campanha.....	65
Figura 5-4- Fluxo de emissão de H ₂ S, medida em função da concentração de sulfeto dissolvido na fase líquida: a) primeira campanha; b) segunda campanha.	66

Figura 5-5- Dissociação do sulfeto de hidrogênio de acordo com pH a 25 °C.	67
Figura 5-6- Fluxo de emissão de H ₂ S medida, em função da velocidade do vento:	70
Figura 5-7- Fluxo de emissão de sulfeto de hidrogênio medido pela câmara de fluxo dinâmica em relação ao fluxo de emissão predita pelo modelo Springer, Lunney e Valsaraj (1984) na segunda campanha.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1- Limites de toxidez para H ₂ S, em ppm, em função do tempo de exposição e efeitos nos seres humanos.....	20
Tabela 3-1 - Valores limites para compostos de enxofre em alguns estados americanos.....	24
Tabela 3-2 - Lista de substâncias e limites de percepção de odor, em ppmv.....	27
Tabela 3-3 - Concentração de compostos odoríferos gerados em processos anaeróbios de tratamento de esgotos e águas residuais em Tóquio, Japão.....	29
Tabela 3-4 - Valores para as constantes de Henry de sulfeto de hidrogênio dissolvido na água, em função da temperatura.....	34
Tabela 4-1- Parâmetros operacionais e meteorológicos da primeira campanha.....	53
Tabela 4-2- Parâmetros operacionais e meteorológicos da segunda campanha.....	54
Tabela 5-1- Parâmetros físico-químicos, dados meteorológicos e emissões medidas - primeira campanha.....	60
Tabela 5-2- Parâmetros físico-químicos, dados meteorológicos e emissões medidas - segunda campanha.....	61
Tabela 5-3- Coeficiente de determinação entre parâmetros físico-químicos.....	64
Tabela 5-4- Coeficiente de determinação entre parâmetros meteorológicos.....	68
Tabela 5-5- Taxa de emissão de H ₂ S medida e modelada nas duas campanhas de medição.....	70

LISTA DE SIGLAS

AFO – Operações de alimentação de animais, do termo inglês *Animal Feeding Operations*

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato

CAA – *Clean Air Act*, resumo das legislações para controle da poluição do ar nos EUA

CESAN – Companhia Espírito-santense de Saneamento

CETESP – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CFD - Câmara de Fluxo Dinâmica

CIM – Fontes Emissoras de Origem Comercial, Industrial ou Municipal

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

CRE – Compostos Reduzidos de Enxofre

DBO – Demanda Bioquímica do Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Esgotos

INOCOOP – Instituto de Orientação as Cooperativas Habitacionais do Espírito Santo

IPC – Controle de População Integrado

LAPPC – Controle e Prevenção da Poluição do Ar Local

MOR – Massa Odorante de Referência

OMS – Organização Mundial da Saúde

OU – Unidade de Odor

OU_E – Unidade de Odor Europeia

SESPC – Sistema de Esgotamento Sanitário Porto Canoa

SLVMY- Springer, Lunney e Valsaraj (1984) e Mackay e Yeun (1983)

TDS – Sólidos Totais Dissolvidos

WST - *Water Science and Technology*

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Romanos

A	área [m ²]
C_0	concentração de entrada [gm ⁻³]
C	concentração de saída, concentração do contaminante na fase líquida [gm ⁻³]
C_A, C_B	concentração da substância A e B, respectivamente [gm ⁻³]
$C_{G,\infty}$	concentração do composto na fase gasosa longe da interface gás-líquido [gm ⁻³]
$C_{G,0}$	concentração do composto na fase gasosa na fronteira superior do filme gasoso [gm ⁻³]
$C_{G,l}$	concentração do composto na fase gasosa da interface gás-líquido [gm ⁻³]
C_i	concentração do composto i [gm ⁻³]
C_{iaq}	Concentração de gás i na água [gm ⁻³]
$C_{L,\infty}$	concentração do composto na fase líquida longe da interface líquido-gás [gm ⁻³]
$C_{L,0}$	concentração do composto na fase líquida na fronteira inferior do filme [gm ⁻³]
$C_{L,i}$	concentração do composto na fase líquida da interface líquido-gás [gm ⁻³]
d_e	diâmetro efetivo da interface ar líquido [m]
d_G	espessura do filme gasoso [m]
d_L	espessura do filme líquido [m]
D	profundidade do reservatório [m]
D_{AB}	coeficiente de difusão molecular de A para B [m ² s ⁻¹]
$D_{c,L}$	Densidade do H ₂ S [gcm ⁻³]
D_G	coeficiente de difusão molecular da substância na fase gasosa [m ² s ⁻¹]
D_L	coeficiente de difusão molecular da substância na fase líquida [m ² s ⁻¹]
$D_{L,\text{éter}}$	coeficientes de difusão molecular do éter na água [cm ² s ⁻¹]
f_T	fator de correção considerado em função da diferença de temperatura
F	taxa de formação de contaminante [gs ⁻¹], comprimento da superfície do reservatório [m]
F_i	fluxo de massa da substância i [μgm ² min ⁻¹]
H	profundidade [m]
H_c	constante da lei de Henry para o contaminante [atmm ³ mol ⁻¹]
I_{inicial}	frequência percentual inicial
J_A	fluxo de massa de substância A [gs ⁻¹ m ⁻²]
J_G	fluxo de massa da substância na fase gasosa [gs ⁻¹ m ⁻²]
J_i	fluxo de massa do composto i [gm ² s ⁻¹]
J_L	fluxo de massa da substância na fase líquida [gs ⁻¹ m ⁻²]
K	fator de correção de concentração de odorante
k_G	coeficiente de transferência de massa na fase gasosa [ms ⁻¹]
K_H	constante da Lei de Henry [atm ⁻¹ m ⁻³ mol]
k_G	coeficiente de transferência de massa na fase gasosa [ms ⁻¹]
k_L	coeficiente de transferência de massa na fase líquida [ms ⁻¹]
K_L	coeficiente global de transferência de massa (ms ⁻¹)
K_H^θ	constante de Henry na temperatura de referência [atm ⁻¹ m ⁻³ mol]
L	distância [m]
M	massa molar [gmol ⁻¹]
N, n	tamanho da amostra
n_v	número de vezes que a concentração é excedida em uma hora
p_i	pressão parcial do gás i na fase gasosa [atm]
P	pressão atmosférica [Pa]
Q	vazão do sistema [m ³ s ⁻¹]
Q_{ar}	vazão de ar puro [m ³ s ⁻¹]

Símbolos Romanos (cont.)

R	constante universal dos gases [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
R_{ab}	taxa de remoção do contaminante por absorção [gs^{-1}]
R_{ad}	taxa de remoção do contaminante por adsorção [gs^{-1}]
R_{bio}	taxa de remoção do contaminante por biodegradação [gs^{-1}]
R_s	taxa de remoção do contaminante por <i>stripping</i> [gs^{-1}]
R_v	taxa de remoção do contaminante por volatilização [gs^{-1}]
Sc_G	número Schmidt para o contaminante na fase gasosa[-]
Sc_L	número Schmidt para o contaminante na fase líquida[-]
t_r	tempo de residência [min.]
T	Temperatura [K]
T_a	temperatura média [°C]
T_c	temperatura no interior da câmara de fluxo [°C]
T^θ	Temperatura de referência [K]
U_{10}	velocidade do vento a 10 metros acima da interface ar-líquido [ms^{-1}]
U^*	velocidade de fricção [ms^{-1}]
V	volume [m^3] ou [L]
\bar{X}	Média das medidas realizadas

Símbolos Gregos

ΔH_{sol}	entalpia da solução [J]
σ_m	Desvio-padrão amostral
μ_G	viscosidade do ar [$\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$]
μ_L	viscosidade da água [$\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$];
ρ_G	massa específica do ar [gcm^{-3}];
ρ_L	massa específica da água [gcm^{-3}]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	LEGISLAÇÃO SOBRE ODORES.....	23
3.1.1	Legislação Internacional sobre Odor.....	23
3.1.2	Legislação no Brasil sobre Odor	25
3.2	MODELOS DE EMISSÃO PARA AS UNIDADES DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	27
3.3	FORMAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM LAGOAS ANAERÓBIAS.....	29
3.4	TRANSPORTE DE MASSA ENTRE AS FASES LÍQUIDA E GASOSA.....	33
3.4.1	Comportamento dos Gases.....	33
3.4.2	Princípios da Transferência de Massa	34
3.5	MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE MEDIÇÃO DA TAXA DE EMISSÃO EM SUPERFÍCIES QUIESCENTES	38
3.5.1	Câmara de Fluxo Estática.....	38
3.5.2	Câmara de Fluxo Dinâmica (CFD)	39
3.5.3	Túnel de Vento.....	41
3.5.4	Comparação entre Túneis de Vento e Câmaras de Fluxo Dinâmicas.....	43
4	METODOLOGIA.....	44
4.1	ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS DE PORTO CANOA	44
4.2	MEDIÇÕES DAS TAXAS DE EMISSÃO COM A CÂMARA DE FLUXO DINÂMICA	47
4.2.1	Descrição da Câmara de Fluxo Dinâmica	47
4.2.2	Protocolo de Medições.....	49
4.3	MODELAGEM MATEMÁTICA	55

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	TAXA DE EMISSÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO MEDIDA POR CÂMARA DE FLUXO DINÂMICA	59
5.1.1	Evolução da concentração de H ₂ S dentro da CFD.....	62
5.1.2	Influência dos parâmetros físico-químicos medidos nas emissões de H ₂ S com a CFD na lagoa	63
5.1.3	Influência de Parâmetros Meteorológicos medidos nas emissões de H ₂ S com a CFD na lagoa.....	68
5.2	COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE EMISSÕES DE SULFETO DE HIDROGÊNIO MEDIDAS COM CFD E AS EMISSÕES MODELADAS	70
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
7	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

O incômodo resultante da emissão de odores é provocado por gases, com composição que varia desde os compostos reduzidos de enxofre ou nitrogênio, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas e ácidos graxos voláteis até uma grande quantidade de hidrocarbonetos clorados, aromáticos e alifáticos chamados de compostos orgânicos voláteis (COV), normalmente gerados por processos de tratamento de esgoto doméstico e industrial, aterros sanitários e industriais, como os provenientes de agroindústria, indústria petroquímica, de papel e celulose, entre outras.

Os odores são sensações provocadas por moléculas de naturezas diversas (orgânicas ou minerais voláteis com propriedades físico-químicas distintas) que interagem com o sistema olfativo, causando impulsos transmitidos ao cérebro, que uma vez processados, relacionam a substância odorífera à memória olfativa dos indivíduos (PROKOP, 1986, p. 234).

Além do incômodo, os gases odorantes podem causar dores de cabeça, enjoos, insônias, vômitos, irritações na epiderme, no sistema nasal e nos olhos. Dependendo da concentração, podem causar também a síndrome do desconforto respiratório, danos neurológicos e até óbito nas comunidades no entorno das fontes emissoras (SCHIFFMAN, BENNET e RAYMER, 2001). Além desses problemas, o incômodo também é parâmetro para caracterizar condições de sujeira em ambientes (SCHIFFMAN e WILLIAMS, 2005).

A percepção dos odores apresenta alguma complexidade, pois é uma resposta subjetiva às reações fisiológicas dos indivíduos às concentrações de compostos odorantes. O tipo de resposta dos seres humanos verifica-se em função de aspectos psicofísicos e condições de exposição (SHERIDAN *et al.*, 2004).

As recepções fisiológicas para diferentes odores trazem sensibilidades diferentes de indivíduo para indivíduo, podendo ser influenciadas por alguns fatores. São fatores de decréscimo da sensibilidade: idade, tabagismo, saúde debilitada e baixa higiene bucal. Os vários tipos de resposta ao odor são também resultado de sua aceitação ou rejeição subjetiva (GOSTELOW, PARSONS e COBB, 2001). Diferentes percepções de odores foram relacionadas ao sexo dos indivíduos e aos hormônios de reprodução (DOTY e CAMERON, 2009).

O nariz humano é um órgão, capaz de sentir vários tipos de substâncias, interpretadas pelo nosso cérebro de diferentes e variados modos. Esse complexo sistema possui mais de 1000 genes envolvidos na percepção de odor que, por sua vez, podem ser de vários grupos químicos diferentes (FIRESTEIN, 2001). O odor é caracterizado por quatro dimensões:

- Limite de percepção, definido como a concentração em que 50% das pessoas que estão em avaliação num painel percebem odor;
- Intensidade do odor (forte, médio, fraco, etc.);
- Tom hedônico, nível de agradabilidade do odor (valores positivos), neutros ou não (valores negativos), fornecidos por meio de escala, que varia de (- 5) a (+ 5) (McGINLEY e McGINLEY, 2006).
- Qualidade (caráter) do odor, atributos de compostos químicos que apresentam cheiros característicos, tais como: floral, fruta, madeira, fétido, dentre outros (GALLEGO *et al.*, 2008).

O parâmetro físico básico que relaciona a sensação de odor à substância odorante é a concentração, expressa como a quantidade da substância odorífera em um volume de ar, dada em partes por milhão em volume ou microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g.m}^{-3}$). Considerando os compostos como uma mistura de várias substâncias, o Comitê Europeu de Normalização (CEN, 2003) exprime a quantificação de odor em Unidades de Odor [UO] em que 1 UO equivale à concentração de um composto odorante em que 50% dos indivíduos constituintes de um painel de medição sensorial de olfatométrica percebam o odor.

O grande incômodo causado por maus odores permite a inclusão desses poluentes na lista de contaminantes típicos que devem ser regulamentados pelos governos. A grande dificuldade está em avaliar a gravidade desse incômodo (JIM e NICELL, 2009).

Nicell (2003) discutiu as abordagens na avaliação do impacto provocado pelo odor na tentativa de avaliar as diferenças nesse impacto, que seriam causadas na liberação de odores, em diferentes níveis de persistência e ofensividade. Dessa forma, Nicell (2003) propõe a avaliação da relação dose-efeito para uso na quantificação do odor, sendo que técnicas de modelagem da dispersão e características da comunidade fornecerão uma base para avaliação do impacto das emissões odorantes nas comunidades circunvizinhas. Ele sugere ainda que a metodologia pode ser útil no desenvolvimento de regulamentação ou de ferramentas de tomada de decisão para a seleção de opções de controle de odor.

As Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) domésticos são fontes de gases odorantes e frequentemente são alvos de denúncias aos órgãos ambientais pelo incômodo que causam aos moradores vizinhos (STUETZ e FRECHEN, 2001). Uma das formas de tratamento de esgotos domésticos alternativas, muito usadas no Brasil, é o consorciamento entre uma lagoa anaeróbia e uma lagoa facultativa, sendo preocupante a existência de uma etapa anaeróbia, principalmente pelo grande potencial de geração de odor, com a possibilidade de formação de sulfeto de hidrogênio composto odorante com limite de percepção muito baixo (VON SPERLING, 1996).

As concentrações maiores no ar atmosférico prejudicam as glândulas olfativas, podendo ocorrer a perda da percepção do odor acima de 150 ppm. Uma vez perdida a sensação do odor, a vítima pode se sentir segura, o que é extremamente perigoso. O nome ácido sulfídrico é frequentemente usado, quando o sulfeto de hidrogênio está dissolvido em água. O sulfeto de hidrogênio é considerado um dos gases mais importantes, no que se refere a odores, pois está frequentemente associado a maus odores (METCALF e EDDY, 2004). Esse gás também pode causar corrosão em metais e sérios problemas de saúde, dependendo de sua concentração, pois seu limite de detecção é de 0.001 ppm. A Tabela 1-1 demonstra os limites para toxidez de sulfeto de hidrogênio, relacionando esses limites com o tempo de exposição e os efeitos na saúde humana. Observa-se que acima de 700 ppm o gás pode levar ao colapso e até à morte.

Tabela 1-1- Limites de toxidez para H₂S, em ppm, em função do tempo de exposição e efeitos nos seres humanos

Concentração de H ₂ S (ppm)	Tempo de exposição	Efeito nos seres humanos
0.05 - 5	1 min.	Detecção do odor
10 - 30	6 - 8 h.	Irritação nos olhos
50 - 100	30 min. - 1 h.	Conjuntivite, dificuldades respiratórias
150 - 200	2 - 15 min.	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min.	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min.	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 - 15 min.	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min.	Colapso, morte

Fonte: MANIER e VIOLA (2005)

Para a determinação da concentração no ambiente de compostos odorantes procedentes de uma estação de tratamento de esgotos domésticos, podem ser utilizados:

- Métodos experimentais (analíticos) químicos, sensores eletrônicos, olfatometria e cromatografia gasosa.
- Modelos matemáticos de dispersão tais como *ISC*, *AERMOD*, *SCREEN* e *ADMS* cujas predições são baseadas em parâmetros físico-químicos que alimentam os modelos (STUETZ e FRECHEN, 2001).

As concentrações encontradas deverão ser comparadas com os limites de percepção do contaminante para verificação da ocorrência do incômodo. Os modelos de dispersão necessitam da taxa de emissão do contaminante como entrada em sua base de dados, sendo essas taxas de emissão também obtidas por intermédio de métodos analíticos ou modelos matemáticos de emissão. Além disso, em alguns países a legislação sobre odor utiliza a taxa de emissão como elemento regulatório. A quantificação das taxas de emissão de sulfeto de hidrogênio em lagoas anaeróbias pode ser realizada por meio de medições diretas, com equipamentos como câmara de fluxo e túnel de vento, ou por intermédio de modelagem matemática (HUDSON e AYOKO, 2008). Os modelos mais comuns para cálculo das taxas de emissão de compostos de enxofre, nitrogênio e orgânicos voláteis em estações de tratamento de esgotos domésticos são *TOXCHEM++* (MELCER *et al.*, 1994), *WATER9* (USEPA, 2001), *GOSTELOW*, *PARSONS* e *COBB* (2001), *AP-42* (USEPA, 1995), conforme indicado por Sá *et al.* (2006) e publicado no *WST* (Water Science and Technology).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho consiste em quantificar as emissões de sulfeto de hidrogênio em uma lagoa anaeróbia utilizando uma câmara de fluxo dinâmica (CFD) e comparar com os fluxos simulados pelo modelo matemático de emissão de Springer, Lunney e Valsaraj (1984) e Mackay e Yeun (1983) doravante denominado de (SLVMY).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Mensurar a taxa de emissão do sulfeto de hidrogênio emitido por uma lagoa de estabilização anaeróbia de um sistema de tratamento de esgotos domésticos, utilizando-se a técnica da câmara de fluxo dinâmica (CFD) e compará-la com a taxa de emissão estimada através das equações empíricas que representa a volatilização em superfícies líquidas quiescentes utilizadas no modelo matemático desenvolvido por Springer, Lunney e Valsaraj (1984) e Mackay e Yeun (1983) (SLVMY).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Medir a taxa de emissão de sulfeto de hidrogênio da lagoa anaeróbia de superfície quiescente da ETE de Porto Canoa, Serra - ES, utilizando a câmara de fluxo dinâmica (CFD) de configuração recomendada pela US-EPA (1999);
- Realizar medições de sulfeto de hidrogênio na fase líquida no sistema de tratamento da lagoa anaeróbia nos seguintes pontos: entrada, saída e nos locais de amostragem. Também serão medidos outros parâmetros físicos e químicos da lagoa, além de dados meteorológicos;
- Estimar a taxa de emissão pelas equações de volatilização SLVMY, utilizando respectivamente dados meteorológicos com datas e horários iguais aos das campanhas realizadas com a CFD e os dados físicos e químicos da fase líquida;
- Comparar os dados experimentais obtidos com a CFD com aqueles estimados pelas equações de SLVMY.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em cinco seções. A Seção 3.1 apresenta uma breve descrição das legislações nacionais e internacionais sobre odor. A Seção 3.2 descreve alguns modelos de emissão para compostos emitidos por esgotos. A Seção 3.3 relata sobre processos de formação de sulfeto de hidrogênio. A Seção 3.4 explica o transporte de massa entre as fases líquida e gasosa. A Seção 3.5 descreve os métodos experimentais de medição da taxa de emissão em superfícies quiescentes.

3.1 LEGISLAÇÃO SOBRE ODORES

3.1.1 Legislação Internacional sobre Odor

Nos Estados Unidos cada estado tem autonomia para legislar, aparecendo com isso várias legislações próprias de cada um. A Tabela 3.1 mostra o valor limite de concentração média para diferentes tipos de medida do odorante sulfeto de hidrogênio em alguns destes estados. Podem-se constatar diferenças consideráveis entre os estados e até entre cidades. Por exemplo, a cidade de Nova York possui um padrão mais avançado e o estado do Texas possui um padrão de emissão 240 vezes maior que o limite de percepção. Outros odorantes também têm suas concentrações limite especificadas em cada jurisdição.

Na Escócia há uma legislação detalhada para a emissão de odores em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). As melhorias ou expansões nessas estações necessitam de uma revisão detalhada do projeto proposto e isso inclui uma justificativa para a seleção da tecnologia dos processos e controles na fase de planejamento e projeto. O projeto deve prever contenção de odores e o tratamento adequado de suas emissões.

A Áustria possui legislação específica para criação de porcos similar à da Alemanha, na qual considera o número de animais, as condições de lançamento, o estoque de dejetos, as condições meteorológicas, etc... para determinar o “número de odor”, índice de concentração máximo tolerado que leva em consideração os parâmetros acima citados (SCHAUBERGER, PIRINGER E PETZ, 2001).

Tabela 3-1 - Valores limites para compostos de enxofre em alguns estados americanos

Estado	Composto	Padrão de odor do ambiente, em ppbv (partes por bilhão em volume)
Califórnia	H ₂ S	30 ppbv – média 1 h
Connecticut	H ₂ S	6,3 µg/m ³
	CH ₄ S	2,2 µg/m ³
Idaho	H ₂ S	10 ppbv – média 24 h, 30 ppbv – média 30 min.
Minnesota	H ₂ S	30 ppbv – média 30 min.*, 50 ppbv – média 30 min. **
Nebraska	TRS ^(***)	100 ppb – média 30 min.
Novo México	H ₂ S	10 ppbv – média 1 h, 30 a 100 ppbv – média 30 min.
Estado de Nova York	H ₂ S	10 ppbv – média 1 h
Cidade de Nova York	H ₂ S	1 ppbv
Dakota do Norte	H ₂ S	50 ppbv – medidas instantâneas, intervalo de 0-15h
Pensilvânia	H ₂ S	100 ppbv – média 1h, 5 ppbv – média 24h
Texas	H ₂ S	80 ppbv – média 30 min. (áreas residencial/comercial)
		120 ppbv – média 30 min (área industrial)

Fonte: MAHIN (2004)

* - Não pode ser excedido por mais de dois dias no período de cinco dias.

** - Não pode ser excedido de duas vezes em um ano.

*** - Compostos reduzidos de enxofre totais.

A Alemanha adotou em sua legislação todos os fatores que compõem e afetam o odor, compilando-os na FIDOL, lista de verificação que facilita o estudo de odores, e cujas iniciais significam: F – Frequência; I – Intensidade; D – Duração; O – Ofensividade; L – Localização. Para definir o valor limite inicial de impacto, esse método utiliza o valor limite de percepção, que varia com a distância do emissor em relação à posição de captação, conforme Eq. 3-1.

$$I_{inicial} = \frac{Kn_v}{N} \quad \text{Eq. 3-1}$$

onde N é o tamanho da amostra (52 ou 104), n_v representa o número de vezes em que a concentração do odorante excede em uma hora o valor limite e K o fator de correção.

$I_{inicial}$ é uma frequência percentual que não deve exceder 10% de 1 OU (Unidade de Odor) em uma hora em zonas residenciais ou mistas, ou ainda, 15% de 1 OU em uma hora em zonas comerciais ou industriais. A Associação de Engenharia Alemã, através da norma VDI 3940

(1993) mensuram os odores tomando como base o valor inicial do impacto do odor ($I_{inicial}$). O grau de desconforto olfativo é considerado, bem como as distâncias mínimas de separação.

Na agricultura alemã, várias normas com padrões práticos são aplicados para limitar o impacto ambiental, incluindo a emissão de odores. Algumas fazem referência à criação de porcos, impondo a distância mínima das instalações em relação às residências. A norma VDI-3471 (1996) leva em consideração o tamanho e a disposição das instalações. No entanto, se a criação de porcos não atender às especificações da norma é possível solicitar uma avaliação técnica, baseada em modelos de dispersão para verificação se as concentrações dos compostos emitidos estão dentro dos limites de tolerância para aquela situação.

Na Inglaterra, o Ato de Proteção Ambiental parte 1 prevê dois regimes de controle de emissões: o Controle de População Integrado (IPC), que abrange o controle integrado para os processos mais complexos que poluem o ar, a água e o solo e o Controle e Prevenção da Poluição do Ar Local (LAPPC), que delega às autoridades locais o controle dos processos com agressão pouco significativa ao ambiente.

Na Nova Zelândia uma série de normas contém recomendações que se enquadram nos conceitos de frequência, intensidade, duração, maior ou menor desagrado, questões culturais e a melhor tecnologia para evitar a emissão de odores, além da recomendação de validar as queixas por um conselho gestor. Essas normas também desestimulam que se tentem justificar queixas de odor feitas pela comunidade com modelos de dispersão, além de sugerir reuniões comunitárias para discutir questões de odor.

3.1.2 Legislação no Brasil sobre Odor

A legislação federal brasileira não trata diretamente do impacto do odor. A Lei 6938/81 da Política Nacional do Meio Ambiente, em seu artigo terceiro, faz referência a atividades que afetam o bem-estar da população, o que pode, indiretamente, incluir o incômodo causado pelos odores.

A resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 382, de 26 de dezembro de 2006, faz referência a odores, quando se trata dos limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de fabricação de celulose.

Alguns estados brasileiros e o Distrito Federal têm legislações específicas sobre odores emanados de algumas atividades industriais e de serviços.

SÃO PAULO - Decreto nº 8468/76, de 08 de setembro de 1986. Dispõe sobre as normas em relação aos odores. Em alguns artigos esse decreto trata do odor em águas para utilização da população. Na emissão de odor, os artigos 33 e 38 são os mais explícitos e têm a seguinte redação:

§33º fica proibida a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera, em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. Parágrafo único – A constatação da percepção de que trata este artigo será efetuada por técnicos credenciados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

§38º As substâncias odoríferas resultantes das fontes a seguir enumeradas deverão ser incineradas em pós-queimadores, operando a uma temperatura mínima de 750°C, em tempo de residência mínima de 0,5 segundos, ou por outro sistema de controle de poluentes, de eficiência igual ou superior:

I - torrefação e resfriamento de café, amendoim, castanha de caju e cevada;

II - autoclaves e digestores utilizados em aproveitamento de matéria animal;

III - estufas de secagem ou cura para peças pintadas, envernizadas ou litografadas;

IV - oxidação de asfalto;

V - defumação de carnes ou similares;

VI - fontes de sulfeto de hidrogênio e mercaptanas;

VII - regeneração de borracha.

Além disso, o decreto 43.397/02 acrescentou: “A renovação da licença ambiental é obrigatória para todos os estabelecimentos que emitem odores”. Isso não era necessário pelo decreto 8.486/76.

Distrito Federal - Projeto de lei número 5631, de 27 de novembro de 1980, que regulamenta a construção e o funcionamento de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE).

PARANÁ - Decreto nº 054/2006 SEMA de 8 de setembro de 2006. Dispõe sobre as seguintes leis:

§ 12º As atividades geradoras de substâncias odoríferas, com taxa de emissão acima de 5.000.000 OU/h, deverão promover a instalação de equipamento, previamente analisado pelo Instituto Ambiental do Paraná, visando à captação e remoção do odor. O tipo de equipamento dependerá das condições locais de dispersão, da proximidade de áreas habitadas e da quantidade de substâncias odoríferas emitidas, que deverá ser quantificada por olfatométrica e expressa em Unidades de Odor lançadas na atmosfera por hora. A eficiência do equipamento de remoção de odor, determinada por olfatométrica, deve ser de, no mínimo, 85%.

SANTA CATARINA - Decreto nº 14.250, de 05 de junho de 1981. Dispõem sobre leis para controle de odor citadas nos artigos abaixo:

§ 31º É proibida a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora.

Parágrafo 1º - A constatação de emissão de que trata este artigo será efetuada:

II - com referência às substâncias a seguir enumeradas, através de sua concentração no ar em comparação com o Limite de Percepção de Odor (LPO).

A Tabela 3-2 referencia os limites de percepção estabelecidos pelo decreto 14.250 do estado de Santa Catarina.

Tabela 3-2 - Lista de substâncias e limites de percepção de odor, em ppmv

Substância	Limite de percepção	Substância	Limite de percepção
Acetaldeído	0,21	Formaldeído	1,0
Acetona	100,00	Fosfina	0,02
Ácido Acético	1,00	Fosfogênio (COCL ₂)	1,0
Ácido butírico	0,001	Metacrilaco de metila	0,21
Ácido clorídrico (gás)	10,00	Metanol	100,00
Ácrilato de etila	0,00047	Metil etil cetona	10,00
Acroleína	0,21	Mercaptanametil	0,0021
Acrilonitrila	21,40	Metilisobutilcetona	0,47
Amônia	46,80	Monoclorobenzeno	0,21
Anilina	1,00	Monometilamina	0,021
Benzeno	4,68	Nitrobenzeno	0,0047
Bromo	0,047	Paracresol	0,001
Cloreto de alila	0,47	Para-xileno	0,47
Cloreto de benzila	0,047	Percloroetileno	4,68
Cloreto de metila	10,00	Piridina	0,21
Cloreto de metileno	214,00	Sulfeto de benzila	0,0021
Cloro	0,311	Sulfeto difenílico	0,0021
Dicloreto de enxofre	0,001	Sulfeto de hidrogênio	0,0047
Dimetilamina Am	0,047	Sulfeto de hidrogênio (gás)	0,00047
Dimetilacetamida	46,8	Tetracloroeto de carbono	21,4
Dimetilformamida	100,00	Tetracloroeto de carbono	100,00
Dissulfeto de carbono	0,21	Tolueno diisocianato	2,142
Dimetilsulfeto	0,001	Tolueno (do coque)	4,68
Estireno	0,1	Tolueno (do petróleo)	2,14
Etanol (sintético)	10,0	Tricloroacetaldeído	0,047
Éter difenílico	0,1	Tricloroetileno	21,4
Etil mercaptana	0,001	Trimetil amina	0,00021
Fenol	0,047	Piridina	0,21

Fonte: Decreto estadual N.º 14.250 de Santa Catarina.

3.2 MODELOS DE EMISSÃO PARA AS UNIDADES DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Existem vários modelos para estimativas de emissão, tais como, *TOXCHEM* (MELCER *et al.*, 1994), *Water9* (USEPA, 2001), GOSTELOW, PARSONS e COBB (2001), *AP-42* (USEPA, 1995), entre outros. Em geral os modelos de emissão efetuam um balanço de massa do composto de interesse na fase líquida para calcular sua emissão em uma determinada fonte.

Nas unidades de tratamento de esgotos, a maioria dos modelos de emissão considera suas etapas como reatores de mistura homogênea. Dentro destes reatores, os contaminantes podem

ser acumulados, formados ou serem removidos por processos de volatilização, bolhas (*stripping*), adsorção por partículas sólidas, absorção por líquidos imiscíveis e biodegradação (CORSI e OLSON, 1998).

Assumindo-se um reator com volume constante, o balanço de massa pode ser dado pela Eq. 3-2.

$$V \frac{\partial C}{\partial t} = (C_0 Q - C Q) + F + (-R) \quad \text{Eq. 3-2}$$

onde V é o volume do reator (m^3), C_0 é a concentração de entrada do contaminante no reator (gm^{-3}), Q é a vazão do sistema ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), C é a concentração de saída do reator (g m^{-3}), F representa os mecanismos de formação do contaminante (g s^{-1}), e R os mecanismos de remoção do contaminante (g s^{-1}). Num reator de mistura homogênea a concentração na saída do reator é igual a concentração no interior do mesmo.

A Figura 3-1 exemplifica o princípio básico do balanço de massa em que a concentração de saída depende da concentração de entrada, dos mecanismos de formação e remoção do composto de interesse. Ainda na Figura 3-1, R_v representa a taxa de remoção do contaminante por volatilização; R_{ad} a taxa de remoção do contaminante por adsorção; R_{ab} por absorção; R_s por *stripping* e R_{bio} por biodegradação.

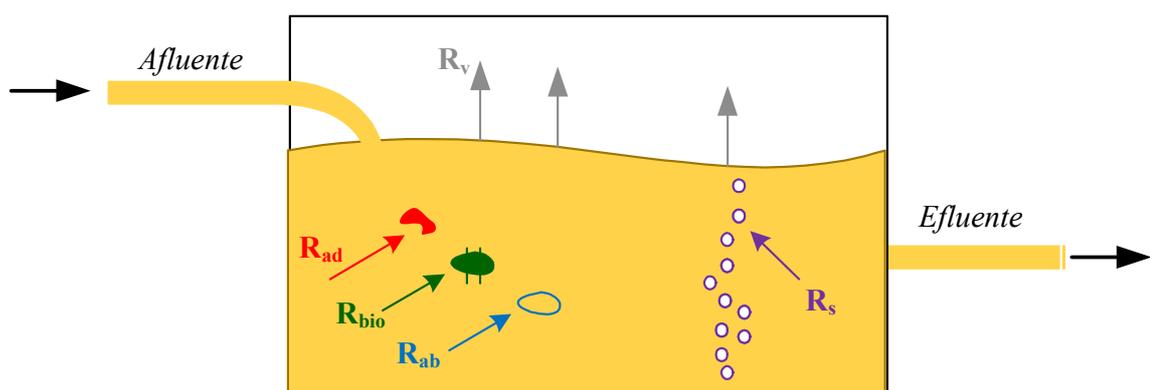


Figura 3-1- Mecanismos de remoção dentro de um reator de mistura completa e fluxo contínuo.

Fonte: Adaptado de: CORSI e OLSON (1998)

Para o caso de lagoa anaeróbica, a remoção é dada através do mecanismo de volatilização evidenciado pela Eq. 3-3 .

$$R_v = -K_L AC \quad \text{Eq. 3-3}$$

onde, R_v é a taxa de remoção do contaminante por volatilização (gs^{-1}), K_L é o coeficiente global de transferência de massa (ms^{-1}), A é a área da interface (m^2) e C é a concentração do contaminante na fase líquida (gm^{-3}).

3.3 FORMAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM LAGOAS ANAERÓBIAS

As lagoas anaeróbias são comumente utilizadas para tratamento de esgotos domésticos, industriais e agropecuários, principalmente pelo fato de reduzirem a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que minimiza em até 40% a área para implantação do sistema de tratamento de esgotos em relação ao uso isolado da lagoa facultativa. As lagoas anaeróbias podem ser utilizadas para vários tipos de águas residuárias. Entretanto, o uso desse tipo de estrutura é limitado principalmente pelos odores emitidos, e entre os componentes liberados por tais lagoas destaca-se, principalmente, o sulfeto de hidrogênio e a amônia (PARSONS *et al.*, 2000). A Tabela 3-3 lista a concentração de outros compostos odorantes gerados em processos anaeróbios de tratamento de esgotos e águas residuais, além do sulfeto de hidrogênio e da amônia, na cidade de Tóquio - Japão.

Para que as superfícies líquidas liberem sulfeto de hidrogênio para a atmosfera, basicamente cinco fatores são importantes: a temperatura do líquido, a concentração do sulfeto de hidrogênio no líquido, a área da superfície do líquido exposta à atmosfera, as condições de escoamento do líquido e o pH (SILVA *et al.*, 2007).

Tabela 3-3 - Concentração de compostos odoríferos gerados em processos anaeróbios de tratamento de esgotos e águas residuais em Tóquio, Japão.

Compostos	Médias de concentração $\mu g/l$ ^a	Limite de percepção ppm ^b	Qualidade do odor ^b
Sulfeto de hidrogenio	23,9	0,00047	Ovo podre
Dissulfeto de carbono	0,8	0,21	Éter
Metil mercaptana	148	0,0021	Alho podre
Dimetil Sulfeto	10,06	0,001	Legume em dec.
Dimetil Dissulfeto	52,9	0,0003	Putrefação
Dimetilamina	210	0,047	Peixe podre
Trimetilamina	78	0,00021	Peixe podre
n-propilamina	33	0,00002	Pungente
Indol	570	0,00014	Fezes
Escatol	700	0,000005	Fezes

Fonte: ^a Hwang *et al.*(1994); ^b Stuetz e Frechen (2001)

Em processos de tratamento de esgotos, a produção de sulfeto de hidrogênio está associada ao efeito de bactérias redutoras de sulfato. Em condições de anaerobiose, estas bactérias reduzem o sulfato produzindo sulfeto de hidrogênio (VON SPERLING, 1996).

Uma das formas para a formação de sulfeto de hidrogênio é a desulfurização bacteriana de compostos reduzidos de enxofre. Outra forma é a redução bacteriana de compostos oxidados de enxofre, entre eles, o sulfato. Chama-se forma assimilativa ao sulfato reduzido com incorporação de proteínas. Desassimilatória é o nome que se dá ao sulfato utilizado como receptor final de elétrons (GOSTELOW, 2002).

O oxigênio e o nitrato são aceptores de elétrons mais eficientes que o sulfato, porém na anaerobiose o sulfato pode atuar como uma fonte aceptora de elétrons, sendo convertido a sulfeto de hidrogênio (HOA, LIAMLEAM e AMNACHHATRE, 2007). A Figura 3-2 mostra que o intervalo de potencial redox do sulfato está na faixa de -200 a -300 mV. Este potencial varia de acordo com o pH em que se encontra o ambiente de oxi-redução - REDOX (STUETZ e FRECHEN, 2001).

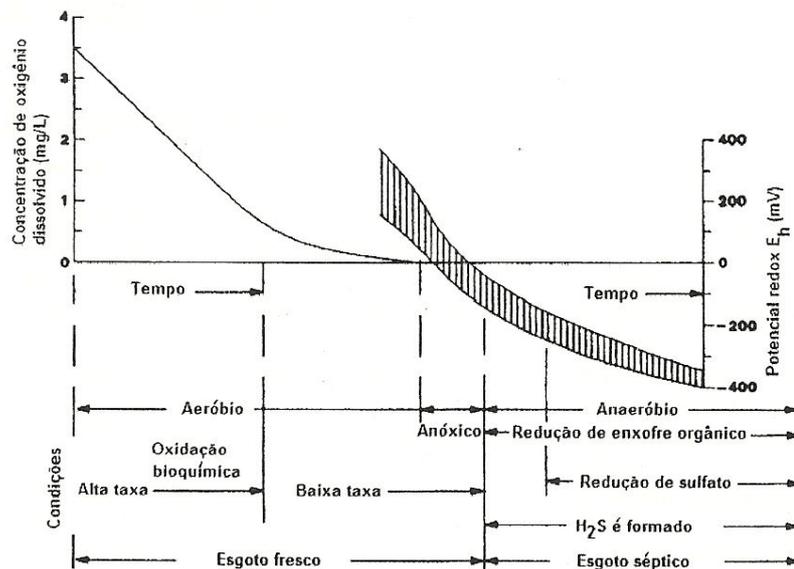


Figura 3-2 - Condição do esgoto em relação ao oxigênio dissolvido e potencial REDOX.
Fonte: STUETZ e FRECHEN (2001).

Um grupo de microorganismos conhecidos como bactérias redutoras de sulfato (BRS) são responsáveis pelo processo de redução biológica do sulfato. Utilizando sulfato, sulfito ou outros compostos sulfurados como aceptores final de elétrons esses microorganismos são

capazes de reduzir compostos de enxofre a sulfeto de hidrogênio (H_2S). Outros substratos também podem ser utilizados pelas BRS, bem como a cadeia de ácido graxos voláteis, como por exemplo, acetatos, propionato, butirato, entre outros (CHERNICHARO, 1997).

Dois grandes grupos de BRS degradam compostos orgânicos. No primeiro grupo estão as BRS que degradam os compostos orgânicos a acetato, conhecidas como bactérias de redução incompleta e são chamadas de *Desulfobulbus*, *Desulfomonas* e a maioria dos gêneros *Desulfotomaculum* e *Desulfoveibrio*. O segundo grupo de BRSs são as que degradam compostos orgânicos a dióxido de carbono, conhecidas como BRS de redução completa - *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina* e *Desulfonema*. Quando as BRS utilizam como substratos ácidos orgânicos, são denominadas *Desulfolobus propionicus*. As BRSs também podem utilizar como substrato o acetato. Nesse caso recebem o nome de acetotróficas - *Desulfobacter postgei*, *Desulfotomaculum acetoxidans*, *Desulfonema linicola*, *Desulfobacter postgei* e *Desulfotomaculum acetoxidans*. Algumas BRS podem utilizar o hidrogênio como substrato e são ditas hidrogênio-troficas, como a *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfovibrio sp* e *Desulfovirio gigans*. (ALPHENAAR, VISSER e LETTINGA, 1993; KALYUZHNYI e FEDOROVICH, 1998).

Na redução desassimilatória o processo bioquímico onde o sulfato é reduzido a sulfeto (S^{2-}) compreende uma série de etapas que não estão bem elucidadas (POSTGATE, 1984). POSTGATE (1984) propõe as seguintes etapas para a conversão do sulfato: o sulfato é convertido a metabissulfito ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) seguido da redução a tritionato ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$). Juntamente com a conversão do metabissulfito, compostos intermediários como o ditionato ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) podem ser formados. Uma proporção do tritionato é convertida a tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e parte se regenera a sulfato. Por fim, o tiosulfato sofre redução, dando origem ao sulfeto, que posteriormente é convertido novamente a sulfato. A Figura 3-3 esquematiza a rota proposta pelo autor.

3.4 TRANSPORTE DE MASSA ENTRE AS FASES LÍQUIDA E GASOSA

3.4.1 Comportamento dos Gases

Numa mistura de compostos gasosos, a pressão de cada gás independe da pressão dos demais, sendo que a pressão total é a soma das pressões parciais desses gases, de acordo com a Lei de Dalton.

Em relação à quantidade de um gás dissolvido em um líquido, o mesmo é diretamente proporcional à pressão parcial desse gás acima do líquido a uma dada temperatura, segundo a Lei de Henry, mostrada na Eq. 3-4.

$$K_H = \frac{C_{iaq}}{p_i} \quad \text{Eq. 3-4}$$

Onde K_H é a constante da Lei de Henry ($\text{atm}^{-1}\text{m}^{-3}\text{mol}$); C_{iaq} , representa a concentração do gás i na água (molm^{-3}); e p_i , a pressão parcial do gás i na fase gasosa (atm).

Pode-se resolver inúmeros problemas de transferência de gases para dentro e para fora de superfícies líquidas conhecendo-se a Lei de Henry e a Lei de Dalton, mesmo sendo tais leis de equilíbrio entre as partes gás-líquido e gás-gás (SAWYER *et al.*, 1994). Conhecendo-se a concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida no equilíbrio, pode-se deduzir a pressão parcial de sulfeto de hidrogênio na superfície desse líquido. Também é importante verificar como K_H varia em função da temperatura. A Eq. 3-5 representa essa relação (SANDER, 1999, p. 3):

$$K_H = K_H^\theta \exp\left(\frac{-\Delta H_{sol}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta}\right)\right) \quad \text{Eq. 3-5}$$

Onde: K_H^θ é o valor da constante de Henry na temperatura de referência [$\text{atm}^{-1}\text{m}^{-3}\text{mol}$]; ΔH_{sol} é a entalpia da solução [J]; T é a temperatura da qual se quer calcular a constante de Henry [K] e T^θ é a temperatura de referência [K].

Considerando-se $T^\theta=298.15$ K e $K_H^\theta = 10^{-3} \text{ atm}^{-1}\text{m}^{-3}\text{mol}$ e $\Delta H_{sol}/R=2000$ K (Edwards et al. [1978] Apude SANDER, 1999, p. 12) e utilizando-se a Eq. 3-5 pode-se calcular K_H em função da temperatura. A Tabela 3-4 mostra os referidos valores:

Tabela 3-4 - Valores para as constantes de Henry de sulfeto de hidrogênio dissolvido na água, em função da temperatura (EDWARDS et al [1978] apud SANDER, 1999)

Temperatura (K)	Constante de Henry (atmm ³ mol ⁻¹)
273	0,04913
278	0,05717
283	0,06617
288	0,07620
293	0,08732
298	0,09961
303	0,11314
308	0,12798
313	0,14419
318	0,16186
323	0,18103

Os valores da constante de Henry normalmente são válidos para gases dissolvidos na água. Diante da presença de outros compostos ou partículas dentro do líquido, a tendência é que haja alterações na solubilidade dos constituintes gasosos (STAUDINGER e ROBERTS, 1996). Os fatores que influenciam a solubilidade dos gases são as misturas complexas, sólidos suspensos, matéria orgânica dissolvida, surfactantes, temperatura e pH (STAUDINGER e ROBERTS, 1996).

3.4.2 Princípios da Transferência de Massa

Pequenas partículas, moléculas e íons transferem-se espontaneamente de regiões muito concentradas para regiões de menor concentração, num fenômeno denominado difusão molecular. O movimento molecular aleatório, ou movimento browniano, que conduz a uma mistura completa de determinado composto, é a causa da difusão molecular em um fluido. Em gases, a difusão desenvolve-se num ritmo de cerca de 10 centímetros por minuto e em líquidos esta velocidade pode ser ainda mais lenta. As agitações ou escoamento do ar ou água produzem efeitos semelhantes ao da difusão molecular, considerados como convecção. A convecção ocorre ainda devido a outras forças físicas, por exemplo, a diferença de densidade entre as porções do fluido empuxo térmico. A existência de gradientes de concentração de uma substância cria um fluxo de massas que tende a uniformizar a concentração, segundo a Lei de Fick. Essa uniformização é uma consequência estatística do movimento aleatório das moléculas (CUSSLER, 1997). O processo de volatilização de compostos na interface gás-líquido em superfícies quiescentes de baixa agitação pode ser modelado através da Lei de

Fick. A Figura 3-4 retrata uma representação esquemática do princípio de funcionamento da lei, juntamente com a Eq. 3-6:

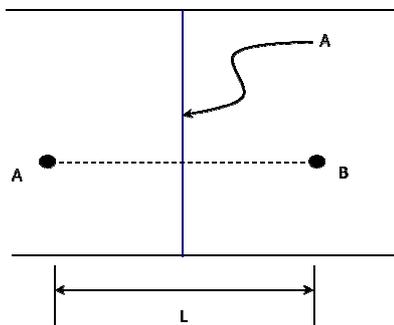


Figura 3-4 - Representação esquemática da Lei de Fick

$$J_A = \frac{-D_{AB}A(C_A - C_B)}{L} \quad \text{Eq. 3-6}$$

onde J_A representa o fluxo de massa da substância A ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$), D_{AB} é o coeficiente de difusão molecular ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), C_A e C_B , as concentrações das substâncias A e B , respectivamente (kg m^{-3}), e L a distância entre as substâncias A e B .

Para que um composto da fase líquida passe para a fase gasosa na interface líquido-gás Whitman (1923) e Lewis e Whitman (1924) explicaram a teoria através da existência de um filme líquido no qual o composto entra via difusão turbulenta e sai unicamente via difusão molecular em um filme gasoso, conforme Figura 3-5. Em seguida o composto se difunde na atmosfera via difusão molecular. Deste modo, a Eq. 3-6 pode ser aplicada ao filme líquido, onde a difusão molecular é considerada dominante. Como o filme representa uma camada de espessura muito fina (dL), a derivada na Eq. 3-6 pode ser reescrita como (omitindo o índice A e inserindo o índice L para denotar que o composto está na fase líquida), resultando na Eq. 3-7:

$$J_L = k_L (C_{L,0} - C_{L,1}) \quad \text{Eq. 3-7}$$

onde J_L representa o fluxo de massa da substância na fase líquida [$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$]; $k_L = D_L/L$ é denominado coeficiente de transferência de massa na fase líquida; D_L é o coeficiente de difusão molecular na fase líquida [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]; $C_{L,0}$ e $C_{L,1}$ são as concentrações do composto na fase líquida na fronteira inferior do filme e um volume de controle abaixo da fronteira inferior do filme, respectivamente, ambos em [gm^{-3}].

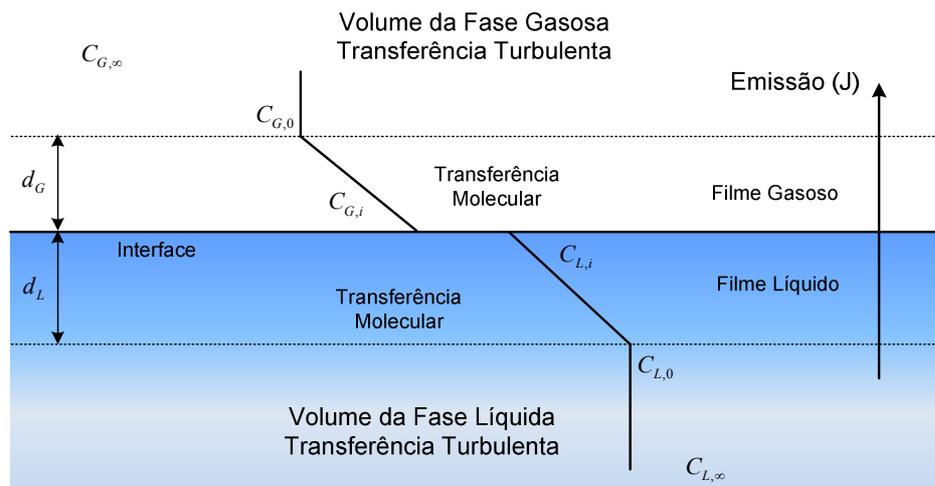


Figura 3-5- Representação esquemática dos processos de transferência de massa através dos filmes líquido e gasoso. Fonte: Adaptado de Sá (2011).

Analogamente para o filme da fase gasosa desenvolve-se a Eq. 3-8:

$$J_G = k_G (C_{G,0} - C_{G,1}) \quad \text{Eq. 3-8}$$

onde J_G representa o fluxo de massa da substância na fase gasosa [$\text{kgs}^{-1}\text{m}^{-2}$]; $k_G = D_G/L$ é denominado coeficiente de transferência de massa na fase gasosa; D_G é o coeficiente de difusão molecular na fase gasosa [m^2s^{-1}]; $C_{G,0}$ e $C_{G,1}$ são as concentrações do composto na fase gasosa na fronteira do filme na parte gasosa e um volume de controle acima da fronteira do filme, respectivamente, ambos em [gm^{-3}].

Com o objetivo de eliminar a necessidade de conhecer a concentração do composto na fase líquida e gasosa, pode-se igualar Eq. 3-7 e Eq. 3-8, uma vez que o fluxo de massa calculado na fase líquida, J_L , será igual ao o fluxo de massa calculado na fase gasosa, J_G , e ainda que a constante adimensional da lei de Henry é dada pela Eq. 3-9, tem-se:

$$K_H = C_{G,i}/C_L \quad \text{Eq. 3-9}$$

Após a igualdade, tem-se a Eq. 3-10:

$$k_L (C_{L,0} - C_{L,1}) = k_G (C_{G,0} - C_{G,1}) \quad \text{Eq. 3-10}$$

Continuando o desenvolvimento algébrico, tem-se a Eq. 3-11:

$$C_{L,i} = \frac{k_L C_{L,0} + k_G C_{G,0}}{K_H k_G + k_L} \quad \text{Eq. 3-11}$$

Substituindo-se a Eq. 3-11 na Eq. 3-8 chega-se a Eq. 3-12:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{K_H k_G} \quad \text{Eq. 3-12}$$

onde K_L é o coeficiente de transferência de massa global.

As transferências de compostos gasosos entre a fase líquida e a fase gasosa podem ser descritas pelos coeficientes de transferência de massa. Tais transferências ocorrem através de uma interface que separa uma fase aquosa misturada de uma fase gasosa também misturada ou vice-versa (CUSSLER, 1997).

Entre as várias teorias de transferência de massa em interfaces gás-líquido, a teoria dos dois filmes é a que fornece uma compreensão do fenômeno fundamental, proporcionando o desenvolvimento de expressões empíricas de uso prático (HVITVED-JACOBSEN, 2002).

A representação da teoria dos dois filmes é ilustrada na Figura 3-6, onde se observa no item a) o gradiente de concentração quando há um fluxo no sentido Água-Ar, e no item b) a situação de equilíbrio.

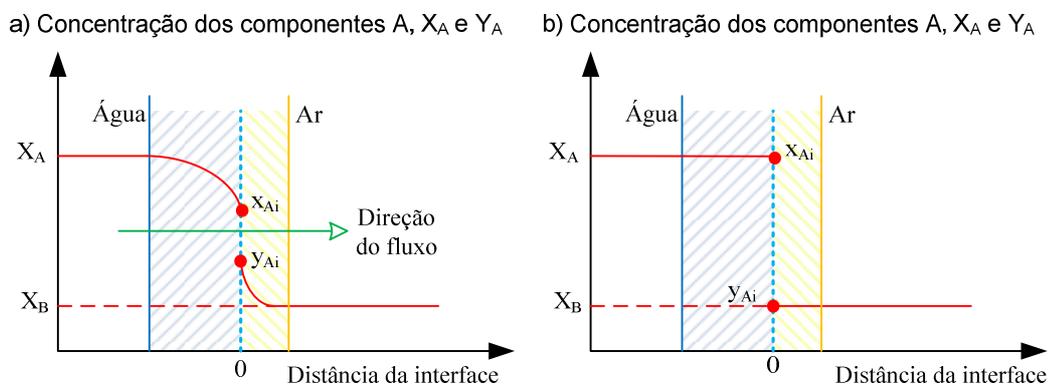


Figura 3-6- a) Gradiente de concentração em ambas as fases, b) situação de equilíbrio.
Fonte: HVITVED-JACOBSEN (2002)

Ainda na análise da Figura 3-6, as partes hachuradas são, respectivamente, o filme líquido (em azul) e o filme gasoso (em amarelo), e exemplificam os gradientes de concentração em cada fase. Cabe aqui lembrar que a resistência total para a transferência de massa é a soma das resistências em cada fase. Desse modo, enquanto houver gradiente de concentração, o composto volátil A vai se deslocar (Figura 3-6a) a fim de encontrar o equilíbrio. O comportamento desse composto então tende a chegar ao equilíbrio, como observado na Figura 3-6b.

3.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE MEDIÇÃO DA TAXA DE EMISSÃO EM SUPERFÍCIES QUIESCENTES

A taxa de emissões de contaminantes provenientes de superfícies quiescentes líquidas depende da distribuição das espécies orgânicas entre as fases líquida e gasosa (Lei de Henry), da concentração das espécies orgânicas em cada fase e das características de transferência de massa (coeficiente global de transferência K_L). A transferência de massa global líquido-ar é o termo mais importante no controle das emissões de sulfeto de hidrogênio. Esse termo é composto por uma resistência à transferência de massa no estado líquido (K_L) e uma resistência à transferência de massa de gás (K_G). Para a maioria dos contaminantes gasosos a resistência da fase líquida controla os processos de volatilização, entretanto, para Número de Henry bem pequenos a fase gasosa é quem controla estes processos. Para a transferência de massa, as propriedades químicas e físicas do filme na interface ar-líquido são de maior significado que a maior parte das propriedades dos gases e líquidos (EKLUND, 1992).

3.5.1 Câmara de Fluxo Estática

A câmara de fluxo estática é um recipiente côncavo que enclausura gases emitidos por uma determinada superfície sem permitir fluxo de gases externos. Nela, a mistura entre o composto volatilizado e o gás de seu interior ocorre dentro de uma câmara isolada do meio externo, podendo ser a mesma câmara de fluxo utilizada na amostragem dinâmica, exceto pelo fato de não haver entrada de gás de arraste no interior da câmara. Naturalmente, há um transporte dos compostos do meio líquido para o gasoso (SCHIRMER e DE MELO LISBOA, 2004).

Esse equipamento determina a taxa de emissão por meio das diferenças das concentrações medidas em diferentes intervalos de tempo. A limitação desse método é que, com o passar do tempo, as concentrações de substâncias voláteis aumentarão no *head-space* do dispositivo, reduzindo a *driving force* e, conseqüentemente, diminuindo a taxa de emissão do composto no intervalo de tempo das medições até a completa saturação (HUDSON e AYOKO, 2008). Resultados obtidos com a técnica de câmara de fluxo estática são menos confiáveis do que os obtidos com a CFD.

3.5.2 Câmara de Fluxo Dinâmica (CFD)

Semelhantemente à câmara de fluxo estática, a CFD também enclausura uma determinada área para estimar a emissão de compostos voláteis, mas sua principal diferença é a existência de um fluxo de ar contínuo, que passa por dentro da câmara com vazão controlável. A Figura 3-7 apresenta uma CFD (SCHIMMER, 2004).



Figura 3-7 - Câmara de fluxo dinâmica. Fonte: SCHIMMER(2004).

As CFD têm sido amplamente utilizadas para medições de taxas de emissões de COV e poluentes inorgânicos gasosos em uma grande variedade de fontes. Eklund (1992) afirma que a CFD isolada do ambiente externo como proposta, gera resultados que não dependem das condições climáticas e meteorológicas do dia de avaliação. Dessa maneira, os dados se prestam à comparação no que se refere a dias e locais diferentes.

O funcionamento da CFD segue uma operação dinâmica e natural, com vazões idênticas de entrada e saída de ar, misturando-se o ar introduzido no interior da câmara e os gases despreendidos da superfície líquida e mantendo-se a pressão interna igual à pressão atmosférica (SCHIRMER, 2004).

Eklund (1992) recomenda a utilização desse dispositivo em avaliações de emissões em superfícies líquidas quiescentes, com ou sem sobrenadantes constituídos de material orgânico. As camadas de sobrenadantes flutuantes, no entanto, constituem uma barreira adicional ao transporte de massa e necessitam ser removidas (HUDSON e AYOKO, 2008).

O trabalho de Eklund (1992) apresenta como vazão típica 5,0 L/min. para o ar de arraste. Entretanto, outros fluxos são comumente possíveis, e ele relata que quanto menor for o fluxo, as emissões obtidas tendem a diminuir em relação ao valor real. A vazão do fluxo de ar é crucial para a representatividade do valor medido. Se a vazão for alta demais, haverá um aumento da pressão no interior da câmara, provocando uma medida imprecisa e podendo ainda ocorrer bolhas que levantem a câmara; se a vazão for baixa demais, os gases podem se acumular no interior da câmara.

Eklund (1992) também relata que a sensibilidade do método não depende do tamanho da câmara e nem de seu volume, entretanto salienta que a superfície delimitada pela câmara deve ser tão grande quanto possível, para que as emissões calculadas não sejam inadequadamente influenciadas por emissões não representativas. Um desenho proposto pelo autor é apresentado na Figura 3-8.

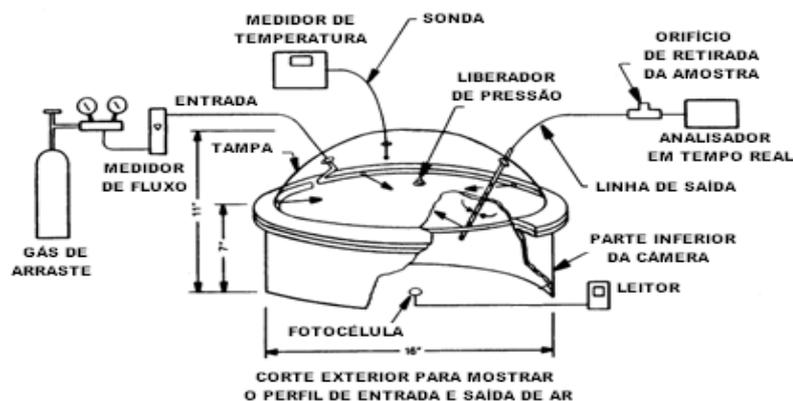


Figura 3-8 - Esquema da câmara de fluxo. Fonte: Eklund (1992)

A CFD tem sido utilizada para medir diretamente as taxas de emissão de gases provenientes de aterros de resíduos sólidos urbanos, locais de derramamento químico, represamentos de superfície e sedimentos naturais. No entanto, devem ser tomados cuidados com o sol e a profundidade de instalação do instrumento para evitar perturbações do solo que possam levar a medidas errôneas (REINHART, COOPER e WALKER, 1992).

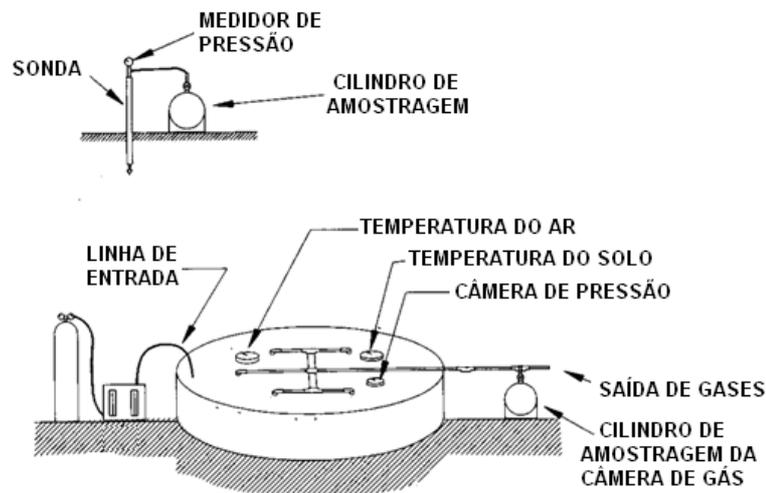


Figura 3-9 - Modelo de câmara de fluxo. Fonte: REINHART, COOPER e WALKER (1992)

A CFD da Figura 3-9 funciona como reator de mistura perfeita, assegurando que a mistura gasosa na saída da câmara seja a mesma que a encontrada em seu interior. Para calcular o fluxo superficial de um composto, usamos a seguinte relação, descrita pela Eq. 3-13.

$$J_i = \frac{[C_i]Q_{ar}}{A} \quad \text{Eq. 3-13}$$

onde J_i é o fluxo de massa do composto, em $\text{g/m}^2/\text{s}$ e $[C_i]$ é a concentração do composto i , (g/m^3), Q_{ar} é a vazão de ar puro que alimenta a câmara, em m^3/s e A , é a área da superfície coberta pela câmara de fluxo [m^2].

Uma limitação da CFD é o enclausuramento de determinada área de amostragem, que impede a captação da influência do vento durante a amostragem. Assim, o túnel de vento pode ser mais vantajoso, principalmente com ventos de alta velocidade que podem influenciar o valor do coeficiente global de massa e conseqüentemente, a taxa de emissão (HUDSON e AYOKO, 2008).

3.5.3 Túnel de Vento

O túnel de vento é um equipamento portátil projetado para simular as condições da atmosfera. Sua estrutura permite que seja apoiado sobre superfícies, promovendo um fluxo de ar horizontal e arrastando consigo gases ou partículas emitidas por essa superfície (STUETZ e FRECHEN, 2001).

Com a finalidade de verificar as taxas de emissão com uma metodologia aparentemente mais próxima da realidade, Jiang, Bliss e Schulz (1995) criaram um sistema de amostragem de gases odorantes do tipo túnel para determinar as taxas de emissão em fontes de área baseado na transferência de massa. Esse conjunto de aparelhos inclui um ventilador externo, um filtro de carvão ativado e uma coifa de aço inoxidável, composta de um tubo de entrada, uma seção de expansão, uma seção principal, aberta na porção convexa, uma seção de contração e uma câmara de mistura. Em funcionamento, o sistema deve ser posicionado de forma a flutuar sobre a fonte de odor (superfície quiescente) e promover o escoamento do ar no tubo de entrada sob vazão controlada. Um conjunto de defletores e difusores perfurados controla a aerodinâmica do sistema, permitindo estabelecer um ambiente com camada limite experimental bem característica, possibilitando também a transferência de massa convectiva sobre a superfície enclausurada do líquido. A Eq. 3-13 também pode ser utilizada para o cálculo da taxa de emissão em um túnel de vento (STUETZ e FRECHEN, 2001).

Posteriormente, o mesmo túnel foi modificado e obteve vários aperfeiçoamentos estruturais a fim de melhorar seu desempenho na coleta de amostras e sua reprodutibilidade. Os resultados indicaram um avanço na eficiência de recuperação das amostras e uma melhoria na reprodutibilidade (WANG, JIANG e KAYLE, 2001). A Figura 3-10 representa o modelo de túnel de vento utilizado nos experimentos de Jiang, Bliss e Schulz (1995).

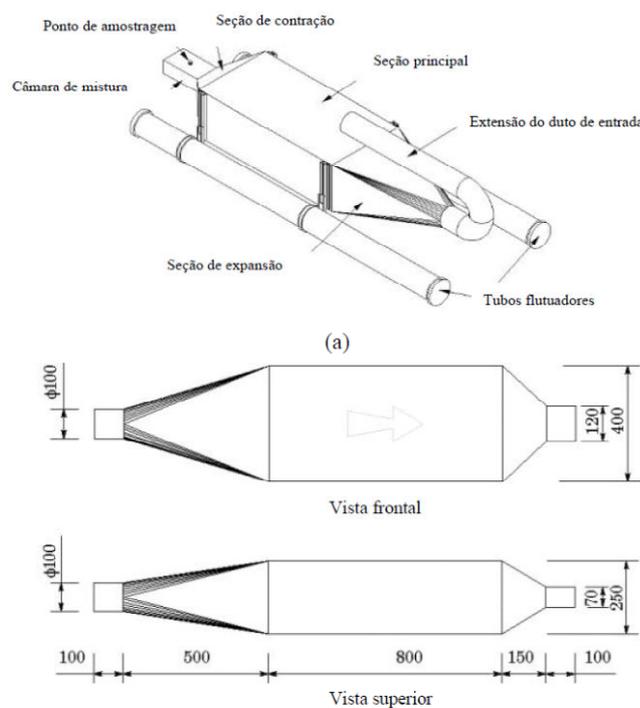


Figura 3-10 - Modelo de túnel de vento. Fonte: Jiang, Bliss e Schulz (1995).

3.5.4 Comparação entre Túneis de Vento e Câmaras de Fluxo Dinâmicas

Hudson *et al.* (2009) compararam os resultados de estimativas de emissões de odor utilizando o túnel de vento e a CFD. Eles relatam que taxas de emissão de odores provenientes de mesmas fontes foram comparadas entre esses dois mecanismos de coleta de amostras. Como conclusão, ficou evidenciado que as taxas de emissões obtidas por meio dos dois dispositivos são diferentes e que, quando se trata de superfícies ventiladas, a câmara de fluxo apresenta taxas de emissões bem inferiores às estimadas pelo túnel de vento. O experimento demonstrou que a escolha do mecanismo de estimativa é decisiva para o tipo de taxa que se deseja estimar, ou seja, haverá condições apropriadas para cada tipo de metodologia, dependendo do caso estudado.

O gráfico da Figura 3-11 mostra as diferenças entre as taxas de emissões estimadas pelo túnel de vento e as estimadas pela CFD em diferentes situações.

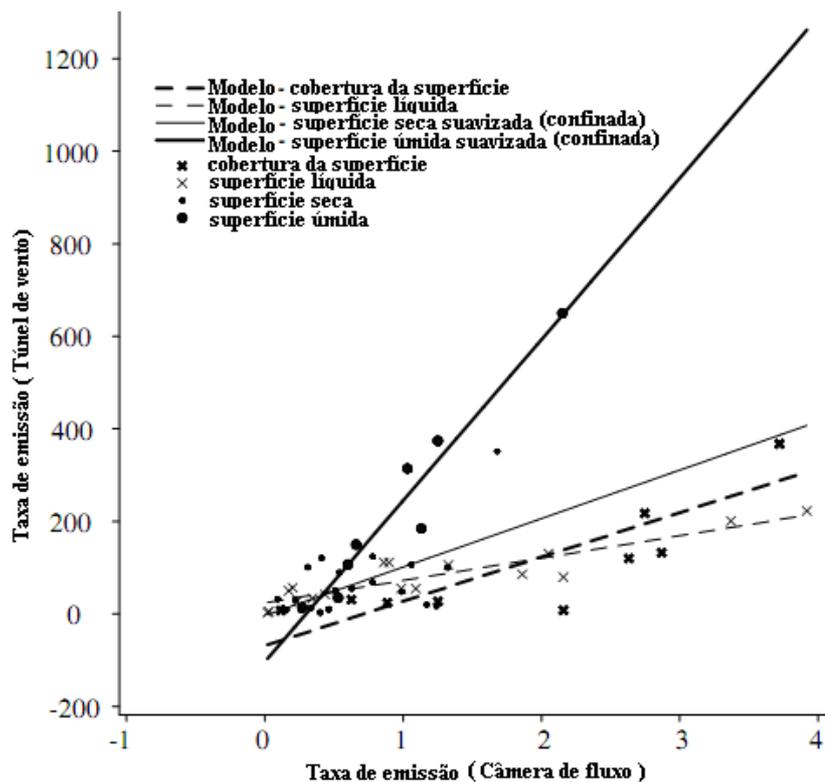


Figura 3-11 - Estimativa de emissão do túnel de vento versus CFD. Fonte: Hudson *et al.* (2009)

Os resultados do trabalho de Hudson *et al.* (2009) demonstraram que em superfícies não confinadas, a câmara de fluxo subestima as emissões em relação ao túnel de vento, principalmente devido ao fato das superfícies não confinadas terem o vento potencializando estas emissões.

4 METODOLOGIA

Este capítulo está dividido em três seções. A Seção 4.1 descreve a estação de tratamento de esgotos de Porto Canoa. A Seção 4.2 apresenta o procedimento de medições da taxa de emissão com a CFD. A Seção 4.3 mostra a técnica de modelagem matemática empregada para comparação com os dados experimentais.

4.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS DE PORTO CANOA

Foi escolhida a lagoa anaeróbia de tratamento de esgotos de Porto Canoa na Serra, ES, para realização do experimento, pelo fato de estar com os padrões de DBO e DQO adequados.

A Estação de Tratamento de Esgotos de Porto Canoa pertence ao Sistema de Esgotamento Sanitário Porto Canoa (SESPC) e está localizada no Conjunto Habitacional Porto Canoa, Bairro Porto Canoa, Serra, ES. É gerenciada pela CESAN e operada pela empresa terceirizada Sanevix. Na Figura 4-1 tem-se a foto de cima da estação referenciada, juntamente com o seu entorno.

O SESP, projetado para atender ao Conjunto Habitacional Porto Canoa, foi implantado sob a gerência do Instituto de Orientação às Cooperativas Habitacionais do Espírito Santo – INOCOOP e o início do sistema deu-se em 1º de setembro de 1982. A Figura 4-2 apresenta o fluxograma simplificado de operação da Estação de Tratamento de Esgotos de Porto Canoa.

A rede coletora instalada atende parte do conjunto habitacional de Porto Canoa, possui 10325 m de comprimento e sua operação é feita por gravidade. O esgoto bruto, depois de passar por tratamento preliminar, caixa de areia e gradeamento, é encaminhado para as lagoas.



Figura 4-1- Foto da Estação de Tratamento de Esgotos de Porto Canoas, lagoas anaeróbia e facultativa. Fonte: Google (2011)

A medição de vazão é realizada por vertedor triangular feita pelo operador da ETE de Porto Canoas, medida cinco vezes ao dia, sendo registrada a média diária. Os resíduos sólidos gerados no gradeamento, caixa de areia e sobrenadantes são devidamente acondicionados em caixas de resíduos localizadas na ETE, para posterior disposição de acordo com o Plano de Gerenciamento de Resíduos da CESAN.

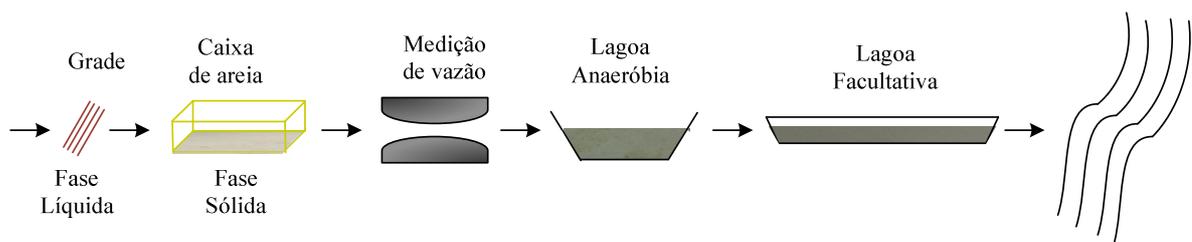


Figura 4-2 - Fluxograma da ETE de Porto Canoas

Conforme mostrado na Figura 4-1, a ETE de Porto Canoa é constituída por uma lagoa de estabilização anaeróbia seguida de uma lagoa facultativa. A distribuição do fluxo de esgoto bruto na primeira lagoa dá-se por duas entradas, e posteriormente esse fluxo é encaminhado à segunda lagoa por uma caixa de passagem. O efluente tratado é conduzido ao corpo receptor por uma caixa de saída dotada de vertedor. Na Figura 4-3 tem-se um corte transversal de uma lagoa anaeróbia, detalhando o seu interior.

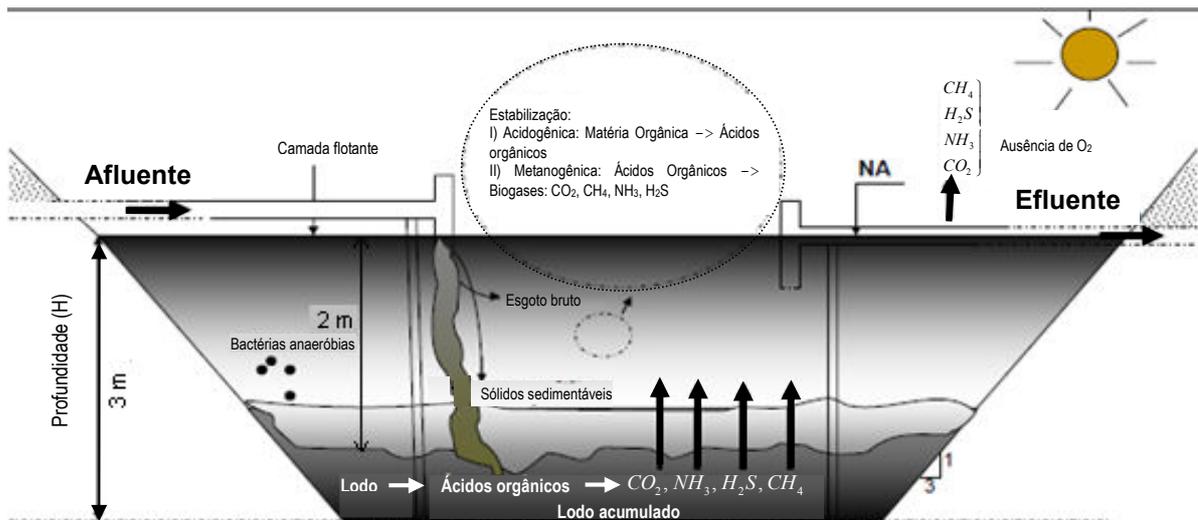


Figura 4-3 - Corte transversal de uma lagoa anaeróbia. Fonte: Adaptado de Von Sperling (1996).

A ETE de Porto Canoa foi projetada para atender uma população de 3050 habitantes com vazão nominal de 5,0 L/s, porém, nos meses de realização do experimento a vazão estimada pelos operadores era, em média diária, de 4,20 L/s. O operador da ETE realizava as medições de vazão diariamente, quatro vezes ao dia e registrava estas vazões em seu relatório de acompanhamento.

A lagoa anaeróbia da ETE de Porto Canoa possui as seguintes dimensões: $A = 729 \text{ m}^2$ (27 m de largura e 27 m de comprimento). A profundidade no meio da lagoa (H) é de 3,0 m. Assim, o volume da lagoa é de 2122 m^3 . Para cálculo do tempo de detenção, foi dividido o volume da lagoa pela vazão em m^3 , que é de $362,88 \text{ m}^3$ por dia, totalizando seis dias. Conforme já comentado, foram feitas 4 (quatro) medições diárias durante as campanhas, sendo utilizadas a média destas medidas.

O efluente tratado é disposto em um córrego, afluente do Córrego Barro Branco, com tubulação de ferro fundido de diâmetro de 0,2 m e extensão de aproximadamente 15 m.

4.2 MEDIÇÕES DAS TAXAS DE EMISSÃO COM A CÂMARA DE FLUXO DINÂMICA

4.2.1 Descrição da Câmara de Fluxo Dinâmica

A medição das taxas de emissão foi efetuada por meio de uma CFD. As dimensões da câmara estão de acordo com as recomendações da EPA (USEPA, 1999), sendo o diâmetro igual a 40,7 cm e a área da seção aberta, de 0,1301 m², volume 25 L, construída em fibra de vidro, conforme apresentado na Figura 4-4. Existem quatro aberturas no corpo da câmara, com as seguintes finalidades:

- 1) Ponto de medição da temperatura interna dos gases (termômetro analógico; marca Wika) e medição do diferencial de pressão (modelo Magnehelic 2000-50MM, Dwyer);
- 2) Ponto de entrada de ar à taxa controlada por rotâmetro de 5 L/min (Dwyer Instrument modelo VFA-24-SSV) – esse ponto se projeta para dentro da câmara por uma mangueira de PVC em torno do perímetro interior, essa mangueira é perfurada ao longo do seu comprimento e possui diâmetro $\frac{3}{4}$ de polegada;
- 3) Ponto de amostragem de gases, que possui uma mangueira de teflon com 4 mm de diâmetro, com vazão também controlada por um rotâmetro de 1 L/min (marca Dwyer Instrument modelo VFA-22-SSV) penetrando na câmara 16 cm, sendo o prolongamento perfurado transversalmente a cada 1 cm. Na outra extremidade, foram acoplados um filtro de umidade e um analisador de sulfeto de hidrogênio de marca Interscan e modelo 4170-19.99 (0-20ppm), para medir a concentração de sulfeto de hidrogênio do gás de saída;
- 4) Saída livre do ar, usada para manutenção da pressão interna igual à pressão atmosférica.

Dentro da câmara, na parte central superior, ainda foi instalado um pequeno ventilador, que homogeneíza o interior da CFD.



Figura 4-4- Foto da câmara de fluxo dinâmica ao fundo e analisador de H₂S à frente

O fluxo de ar que alimentou o sistema foi gerado por um minicompressor de marca Ferrari modelo MCA-12. Esse compressor gera um fluxo de ar acima de 5 L/min. Para corrigir a vazão, foi utilizado um manômetro de gás comum, restringindo o fluxo para garantir a vazão de 5 L/min, juntamente com um filtro de umidade e carvão ativado para purificar o ar. As mangueiras de condução do ar são de teflon, com diâmetro de 4 mm, e devem ser grandes o suficiente para permitirem o envio do fluxo de ar controlado do compressor até a posição de encaixe na câmara de fluxo. Os detalhes das formas e dimensões da CFD podem ser visualizados na Figura 4-5.

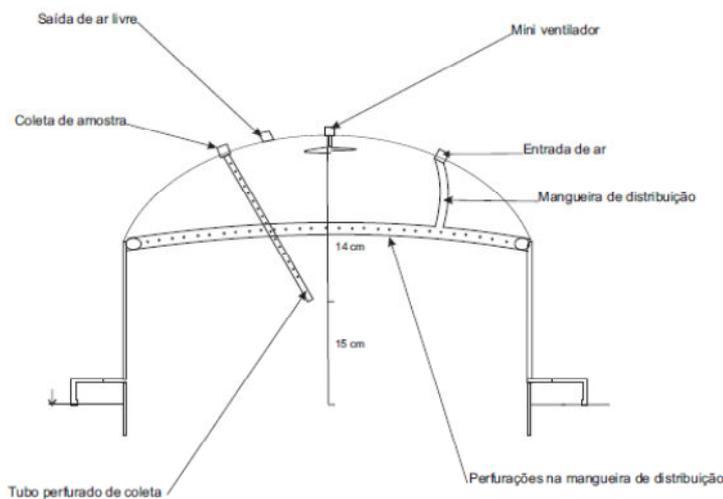


Figura 4-5- Desenho da câmara de fluxo dinâmica – detalhes de entrada de ar e coleta de amostras

Para medir a umidade relativa e a temperatura na superfície da água dentro da câmara, foi utilizado um termo-higrômetro portátil de marca Minipa modelo MT 241, sendo a medida de temperatura da superfície efetuada a 1,5 cm de profundidade, na parte interna da câmara.

Os valores de condutividade, os sólidos totais dissolvidos (TDS), a temperatura da superfície da água fora da câmara e o pH foram medidos por um medidor de pH e condutividade de marca Hanna Instrument modelo HI 98129.

4.2.2 Protocolo de Medições

Foram realizadas 2 (duas) campanhas de monitoramento. A primeira delas foi realizada no intervalo de 11/11/2010 a 08/12/2010, sendo estabelecidos 25 pontos de medição. A segunda campanha foi realizada de 25/07/2011 a 29/09/2011, com 34 experimentações a ser descritas nessa seção.

Todos os parâmetros físico-químicos foram medidos nos dias das medições com os equipamentos descritos anteriormente. Na primeira campanha de medições, a concentração de H₂S dissolvido na fase líquida foi medida na entrada e na saída da lagoa. Na segunda campanha, a concentração de H₂S dissolvido na fase líquida foi medida no local da medição minutos antes da instalação do aparato para início da medição. Para a preparação inicial dessa medição devem ser instalados todos os equipamentos na posição correta, prontos para efetuar as medições, evitando-se interromper o processo de medida.

A medição começa com a alimentação da câmara com ar comprimido a uma vazão de 5 L/min. Ao mesmo tempo, inicia-se o processo de registros minuto a minuto dos valores colhidos pelo analisador de sulfeto de hidrogênio marca Interscan e modelo 4170-19.99 (0-20 ppm), conectado à câmara pela abertura de amostragem.

A instalação da câmara na lagoa foi feita cuidadosamente, para evitar o distúrbio do líquido, pois o processo de medidas era iniciado logo após essa instalação.

A medição durou 60 min., incluindo os 4 (quatro) tempos de residência (t_r) necessários à estabilização da concentração no interior da câmara, conforme recomendados por Eklund (1992). O tempo de residência do ar dentro da câmara é dado pela Eq. 4-1.

$$t_r = \frac{Q}{V}$$

Eq. 4-1

Onde t_r é o tempo de residência em min.; Q é a vazão dada pelo fluxo de ar, em L/min; e V é o volume da câmara acima do líquido, expresso em litros.

Como evidenciado acima, para calcular o tempo de residência da nossa câmara de fluxo com 0,4007 m de diâmetro e área total de exposição ao líquido de 0,1301 m², com volume igual a 25 L, basta dividir o volume do gás dentro da câmara pelo fluxo em litros por minuto. Logo, o tempo de residência é de 5 min, sendo que para assegurar os quatro tempos de residência deveriam ser descartados os primeiros 20 minutos de cada campanha. Na prática foram descartados 30 minutos, já que a concentração varia muito, mesmo após os 20 primeiros minutos.

O cálculo da taxa de emissão em câmaras de fluxo é uma multiplicação direta da vazão do ar no sistema pela concentração do H₂S medida na saída. Neste trabalho esse cálculo começa na conversão do valor medido pelo analisador de sulfeto de hidrogênio, expresso em ppm e transformado em microgramas por metro cúbico, por meio da equação 4-2.

$$\mu\text{g} / \text{m}^3 = \frac{P * M * \text{ppm}}{8.314 * T} \quad \text{Eq. 4-2}$$

Aqui, T é a temperatura em Kelvin da fase gasosa dentro da câmara; P é a pressão atmosférica em pascal; e M , a massa molar do H₂S (34) em g/mol.

Posteriormente foi calculado o fluxo de sulfeto de hidrogênio na saída da câmara por intermédio da Eq. 4-3:

$$F_i = \frac{[H_2S] * f_T * Q_{ar}}{A} \quad \text{Eq. 4-3}$$

em que F_i é o fluxo do sulfeto de hidrogênio em $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{min}$; $[H_2S]$ é a concentração de sulfeto de hidrogênio em $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Q_{ar} é a vazão do ar que alimenta o sistema, expressa em m^3/s ; A é a área da superfície da câmara em m^2 ; e f_T é o fator de correção considerado em função da variação da temperatura existente entre os pontos de medição, conforme descrito por USEPA (1986). O cálculo do fator de correção f_T é feito com a Eq. 4-4, conforme Kienbush (1986):

$$f_T = \exp[0,013(T_a - T_c)] \quad \text{Eq. 4-4}$$

Em que f_T é o fator de correção da temperatura; T_a é a temperatura média de todas as campanhas; T_c é a temperatura média no interior da câmara de fluxo durante a medição considerada. Todas essas temperaturas são expressas em graus Celsius.

A partir do fluxo de emissão de sulfeto de hidrogênio em $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{min}$ podemos calcular as taxas de emissões totais em ($\mu\text{g}/\text{s}$) da lagoa de duas formas: a primeira delas é calculando a emissão de cada *grid*, o que pode ser feito pela média dos fluxos medidos em cada *grid*, multiplicada pela área de sua seção. A taxa de emissão total será a soma das taxas de emissões dos *grids* da lagoa, convertida em $\mu\text{g}/\text{s}$ pela divisão por 60. A segunda opção de cálculo é semelhante ao proposto por Schirmer e De Melo Lisboa (2004), já que a lagoa aeróbica de Porto Canoa possui muito pouco sobrenadante e apresenta uma boa homogeneidade visual. Nessas condições pode-se determinar emissão total da lagoa, levando em consideração a medida em um único ponto, considerando-o como sendo representativo da lagoa. Para o cálculo das incertezas das medidas foi utilizado o desvio-padrão conforme descrita na Eq. 4-5:

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{X})^2}{n}} \quad \text{Eq. 4-5}$$

Onde σ_m representa desvio padrão amostral; x é o valor medido, \bar{X} é média das medidas realizadas e n é número de amostras.

Em seguida as incertezas calculadas foram propagadas para o restante das variáveis que dependem destas experimentações.

4.2.2.1 Primeira campanha de medições

Para efetuar os cálculos das taxas de emissão global da lagoa, dividiu-se área da superfície em três partes distintas: entrada, saída e meio. Essas áreas foram escolhidas por serem mais homogêneas, conforme recomendação de Kienbush (1986) e Eklund (1992). Em seguida essas partes – entrada, meio e saída – foram redivididas em três *grids*, cada uma. Diferentemente do proposto por Kienbush (1986), que sugere trabalhar com *grids* de 25 m^2 , neste trabalho não foi possível tal divisão, pois o acesso à parte central da lagoa era restrito. Desse modo a estimativa de emissão global da lagoa foi obtida medindo-se as emissões em cada *grid*

proposto e posteriormente extrapolando para o restante de cada região da lagoa, conforme esquema da Figura 4-5. Em seguida foi efetuada a média dessas emissões.

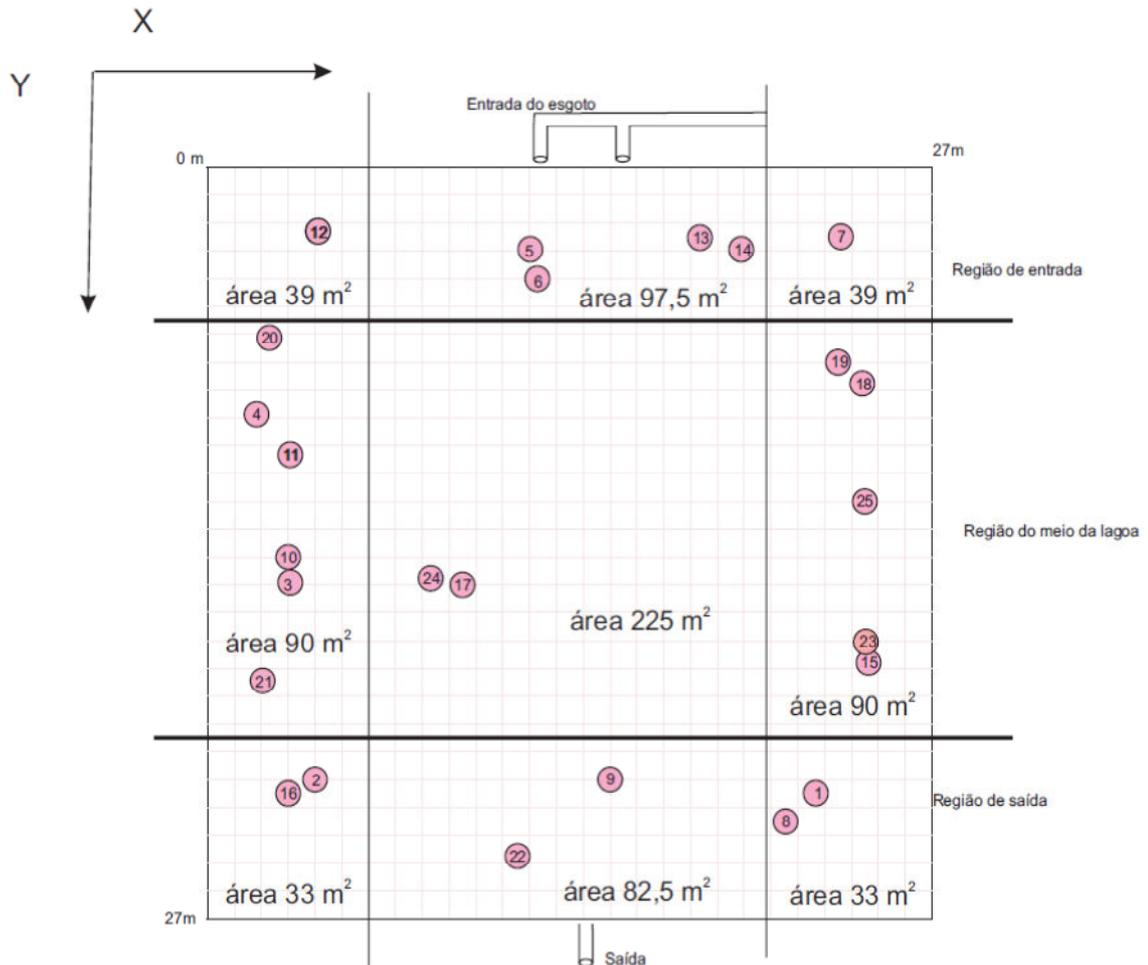


Figura 4-6- Divisão de regiões e local de posicionamento das medições na primeira campanha

É importante notar que os pontos da primeira campanha estão dispostos principalmente na borda da lagoa, por causa das dificuldades para amostragem na região central. Na tentativa de remediar o problema, foram efetuadas duas medições na região mais central da lagoa, com o auxílio de uma rampa de acesso. A Tabela 4-1 sumariza as condições operacionais, meteorológicas, localização, datas, horários e medições na fase líquida.

Tabela 4-1- Parâmetros operacionais e meteorológicos da primeira campanha

Rep	Data	Horário	URlc	TDS	pH	Tsfc	Tsdc	Tgdc	T amb	U ₁₀	Rs	Turno	Cota		Vazão ETE
núm.		início	(%)	g/L	-	(oC)	(oC)	(oC)	(°C)	(m/s)	W/m ²		x	y	(L/s)
Primeira campanha															
1	11/11/2010	10:04	41,0	369,7	7,1	28,6	31,5	34,1	29,1	1,1	506,0	manhã	4,5	23,0	4,5
2	11/11/2010	11:17	57,0	354,6	7,1	28,9	31,3	31,5	27,0	2,0	462,0	manhã	4,5	22,5	4,7
3	11/11/2010	13:56	61,0	345,8	7,1	28,7	32,2	30,1	27,2	1,8	531,0	tarde	3,0	16,0	4,8
4	12/11/2010	08:30	49,3	331,0	7,1	25,7	28,9	28,9	22,7	2,2	311,0	manhã	2,0	9,0	2,6
5	12/11/2010	10:17	46,3	334,6	7,3	27,9	30,0	33,4	25,2	2,4	663,0	manhã	12,0	3,0	3,5
6	12/11/2010	11:42	40,9	334,9	7,4	29,6	31,1	35,6	25,9	3,1	908,0	manhã	13,0	4,0	4,5
7	12/11/2010	13:20	43,6	331,9	7,4	30,2	32,8	34,7	27,0	3,2	978,0	tarde	26,0	2,5	4,7
8	16/11/2010	10:27	60,4	342,6	7,0	25,7	28,1	29,0	24,5	0,6	285,0	manhã	22,0	24,0	4,0
9	16/11/2010	11:40	55,6	329,1	7,0	26,2	28,1	29,6	25,4	0,8	324,0	manhã	15,0	23,0	4,5
10	16/11/2010	14:07	70,1	283,6	7,0	26,3	29,4	27,8	26,2	1,0	317,0	tarde	3,0	14,0	4,5
11	17/11/2010	09:58	38,1	302,1	7,1	29,2	31,7	34,8	26,6	1,7	639,0	manhã	3,0	12,0	4,3
12	17/11/2010	11:37	43,7	296,2	7,1	34,9	37,6	42,9	29,1	2,7	821,0	manhã	4,0	2,5	4,5
13	17/11/2010	14:08	29,7	310,1	7,1	33,7	35,8	41,1	31,7	2,8	731,0	tarde	18,0	2,4	4,7
14	17/11/2010	16:21	59,3	319,0	6,9	30,5	34,0	32,2	29,2	2,1	210,0	tarde	20,0	3,0	4,3
15	02/12/2010	11:40	41,9	423,3	6,9	31,3	32,7	37,0	30,0	2,8	943,0	manhã	25,0	17,0	4,6
16	02/12/2010	14:34	51,3	377,7	7,1	33,5	36,0	40,3	29,7	3,2	733,0	tarde	3,0	23,0	4,4
17	02/12/2010	16:25	74,4	400,0	7,1	32,0	35,0	38,0	29,7	3,6	905,0	tarde	9,0	15,0	4,3
18	03/12/2010	09:55	45,5	399,2	7,1	30,3	31,0	33,1	29,7	3,6	905,0	tarde	26,0	9,0	3,6
19	03/12/2010	11:13	41,1	400,6	7,1	31,6	34,1	40,8	31,4	3,8	921,0	manhã	24,0	8,0	4,7
20	03/12/2010	13:55	42,7	391,6	7,0	31,5	34,2	35,3	31,9	2,7	783,0	tarde	3,0	6,0	4,6
21	03/12/2010	15:10	50,1	387,3	7,0	31,5	32,5	34,9	28,8	3,0	388,0	tarde	2,5	19,0	4,4
22	07/12/2010	11:00	59,7	391,7	7,0	30,2	34,4	34,9	28,1	2,3	364,0	manhã	12,0	26,0	4,7
23	07/12/2010	13:14	45,9	390,1	7,0	31,7	35,4	37,8	29,0	2,6	580,0	tarde	25,0	19,0	4,7
24	07/12/2010	14:46	63,3	388,0	7,0	30,8	35,7	33,9	28,9	2,8	610,0	tarde	9,0	15,0	4,4
25	08/12/2010	09:43	60,6	370,9	7,0	29,7	33,7	31,4	28,6	2,2	654,0	manhã	24,0	13,0	3,5

URlc=umidade relativa local; TDS= sólidos totais dissolvidos; Tsfc= temperatura na superfície fora da câmara; Tsdc= Temperatura do líquido na superfície dentro da câmara; Tgdc= temperatura do gás dentro da câmara; Tamb= temperatura ambiente; U10= velocidade do vento a 10m; Rs= radiação solar; Cota em relação ao *grid*

4.2.2.2 Segunda Campanha de Medições

A segunda campanha foi realizada de 25/07/2011 a 23/09/2011, e foram estabelecidos 34 pontos de medição numerados de 26 a 59, conforme indicado na Figura 4-7. Na segunda campanha de medições a câmara ficou mais afastada da borda. As medidas nessa campanha foram concentradas na parte da entrada de esgotos da lagoa e na parte da saída. As medidas na parte central da lagoa também não foram realizadas por conta dos problemas de acesso descritos no item anterior. Na tentativa de remediar o problema, foi efetuada 6 medidas na região mais central da lagoa, com o auxílio de uma rampa de acesso. Nessa segunda campanha foi utilizada uma fina escora de madeira para manter a câmara longe da borda.

Na Tabela 4-2 tem-se as condições operacionais, meteorológicas, localização, datas, horários e medições na fase líquida.

Tabela 4-2- Parâmetros operacionais e meteorológicos da segunda campanha

Repetição número	Data	U _{rlc} (%)	TDS g/L	pH	T _{sf} (°C)	T _{sd} (°C)	T _{gd} (°C)	[H ₂ S] (ppm)	Incer-teza	[H ₂ S]	Fluxo [H ₂ S]	Vazão ETE	T _{amb}	(U ₁₀)	Sulfeto	UR	Rs	Cota	
										(µg/m ³)	(µg/m ³ /min)	(L/s)	(°C)	(m/s)	(mg/L)	(%)	W/m ²	X	Y
Segunda campanha																			
26,00	25/7/11	53,00	310,00	6,75	23,91	24,04	24,40	4,09	+0,55	5695,72	222,5	3,55	22,40	2,50	2,17	68,00	180,00	12,00	3,80
27,00	25/7/11	54,00	310,00	6,72	23,95	24,05	24,07	4,92	+0,45	6859,19	269,1	4,50	22,90	3,60	2,26	65,00	635,00	11,00	4,50
28,00	25/7/11	52,00	315,00	6,68	24,25	24,48	25,00	3,33	+0,32	4628,02	179,4	5,70	23,50	3,50	2,11	59,00	2432,00	14,00	3,50
29,00	25/7/11	61,00	326,00	6,65	23,98	24,07	24,20	3,76	+0,44	5239,69	205,2	4,50	22,68	3,00	1,21	53,00	2755,00	15,00	3,50
30,00	29/7/11	35,00	395,00	6,69	24,81	27,48	38,17	4,00	+0,75	5324,01	173,9	3,50	21,00	2,30	1,82	68,00	884,00	14,00	23,00
31,00	29/7/11	33,00	406,00	6,48	26,40	28,20	41,42	5,47	+1,36	7205,36	225,6	4,50	24,40	1,90	2,19	62,00	1603,00	12,00	23,50
32,00	29/7/11	41,00	408,00	6,51	26,34	28,07	40,14	5,89	+0,97	7790,30	248,0	4,70	25,70	3,17	1,75	57,00	2214,00	15,00	24,00
33,00	29/7/11	52,00	409,00	6,54	25,65	26,18	34,85	4,60	+0,29	6188,60	211,0	4,50	27,50	3,20	4,73	57,00	2764,00	14,00	23,00
34,00	1/8/11	47,00	435,00	6,63	25,60	28,57	38,57	0,69	+0,11	917,21	29,8	4,50	21,20	1,00	0,17	79,00	145,00	16,00	3,00
35,00	1/8/11	58,00	434,00	6,71	26,61	28,00	30,00	0,44	+0,05	601,42	21,8	4,70	24,40	1,80	0,46	64,00	879,00	13,00	1,50
36,00	1/8/11	31,00	384,00	6,50	28,52	31,14	42,14	7,33	+0,99	9633,39	298,8	4,70	26,60	2,50	4,62	54,00	1600,00	13,00	25,50
37,00	1/8/11	39,00	436,00	6,46	26,87	28,28	38,57	6,19	+0,73	8228,33	267,3	4,50	27,80	3,40	2,81	51,00	2200,00	11,00	24,00
38,00	5/8/11	52,00	447,00	6,90	23,01	23,28	23,28	1,17	+0,49	1635,49	64,8	3,50	18,30	1,30	0,38	71,00	48,00	17,00	2,00
39,00	5/8/11	47,00	432,00	6,85	22,82	23,22	24,28	0,53	+0,05	738,37	28,9	4,50	18,50	2,00	0,40	71,00	167,00	15,00	1,80
40,00	5/8/11	50,00	437,00	6,80	22,98	23,02	24,00	2,26	+0,51	3151,51	123,7	4,50	19,00	1,10	0,89	66,03	776,00	10,00	23,50
41,00	5/8/11	52,00	439,00	6,96	23,00	23,00	24,00	1,78	+0,14	2482,16	97,5	4,35	20,00	1,90	0,76	64,68	1049,00	16,00	23,00
42,00	5/8/11	52,00	439,00	7,00	23,00	23,00	24,00	5,48	+1,6	7641,71	300,1	4,50	20,70	2,40	4,34	63,00	748,00	10,00	15,00
43,00	12/9/11	81,43	520,86	6,91	25,20	25,10	23,71	3,36	+0,853	4686,78	199,7	3,50	21,90	1,80	2,08	71,00	83,75	14,00	3,50
44,00	12/9/11	58,43	499,29	6,83	25,36	25,51	26,19	2,59	+0,556	3580,84	147,8	4,50	22,30	2,00	1,76	70,00	212,00	14,00	4,00
45,00	12/9/11	54,14	481,71	6,90	26,20	26,36	30,29	6,83	+2,15	9326,51	364,9	4,50	22,80	3,50	3,06	70,00	380,00	9,00	14,00
46,00	12/9/11	64,14	476,29	6,90	25,60	25,60	25,00	7,19	+0,76	9988,59	418,6	4,50	22,50	2,30	4,49	74,00	370,00	15,00	26,00
47,00	16/9/11	29,29	297,14	6,49	25,66	26,53	29,21	4,33	+0,434	5929,52	235,2	3,00	20,90	2,00	2,03	65,00	43,00	14,00	4,20
48,00	16/9/11	30,43	319,86	6,51	26,26	26,61	31,86	3,79	+0,198	5151,09	197,4	4,50	22,00	2,50	2,46	66,00	528,00	15,00	3,80
49,00	16/9/11	27,86	312,86	6,56	26,10	26,63	31,29	5,37	+0,375	7306,03	282,1	4,50	25,00	2,80	3,59	49,00	3064,00	9,00	15,00
50,00	16/9/11	31,00	316,29	6,62	25,60	25,61	25,00	4,56	+0,996	6335,22	265,5	4,50	22,00	3,20	2,93	56,00	1456,00	14,00	25,00
51,00	17/9/11	28,29	337,14	7,00	27,84	28,54	33,71	3,62	+0,419	4892,11	183,0	4,50	20,50	1,00	1,95	64,00	389,00	15,00	4,00
52,00	17/9/11	34,57	363,00	6,87	26,59	27,00	36,14	4,15	+1,234	5561,15	201,6	4,50	22,60	3,70	3,16	63,00	3069,00	14,00	24,00
53,00	17/9/11	39,57	363,29	6,85	27,47	28,31	31,00	3,13	+0,246	4263,80	165,3	4,50	24,00	3,10	2,80	51,00	2792,00	10,00	14,00
54,00	19/9/11	26,57	396,86	6,81	26,80	28,00	34,43	4,24	+0,407	5709,49	211,7	4,50	18,40	0,30	2,10	87,00	174,00	14,00	3,00
55,00	19/9/11	30,43	396,00	6,95	27,09	28,00	36,71	5,76	+0,46	7708,19	277,4	4,50	21,10	1,70	4,01	64,00	1032,00	10,00	15,00
56,00	19/9/11	23,57	397,00	6,98	27,61	28,19	37,00	4,08	+0,12	5455,28	195,6	5,00	23,50	2,30	3,37	46,00	1943,00	15,00	25,00
57,00	23/9/11	39,71	454,14	6,93	29,63	31,00	38,14	9,66	+2,87	12852,58	454,0	4,50	25,00	3,00	3,20	67,00	1445,00	14,00	26,00
58,00	23/9/11	56,29	447,00	6,97	26,79	26,91	27,00	6,25	+1,4	8625,67	352,2	4,50	26,60	3,70	4,03	58,00	2224,00	10,00	16,00
59,00	23/9/11	56,67	446,67	6,98	26,77	26,90	27,00	3,11	+0,675	4290,24	175,2	4,50	27,10	3,70	2,60	56,00	2962,00	15,00	4,40
MÉDIA		44,75	399,63	6,76	25,71	26,44	30,73	4,23		5753,63	214,54	4,40	22,79	2,45	2,43	63,23	1271,93	13,21	13,38
DESVIO-PADRÃO		13,44	61,12	0,18	1,70	2,18	6,21	2,06		2758,16	101,07	0,48	2,61	0,90	1,27	8,71	1036,87	2,21	9,67

U_{rlc}=umidade relativa local; TDS= sólidos totais dissolvidos; T_{sf}= temperatura na superfície fora da câmara; T_{sd}= Temperatura do líquido na superfície dentro da câmara; T_{gd}= temperatura do gás dentro da câmara; T_{amb}= temperatura ambiente; U₁₀= velocidade do vento a 10m; Sulfeto= sulfeto dissolvido na fase líquida; R_s= radiação solar; Cota em relação ao *grid*

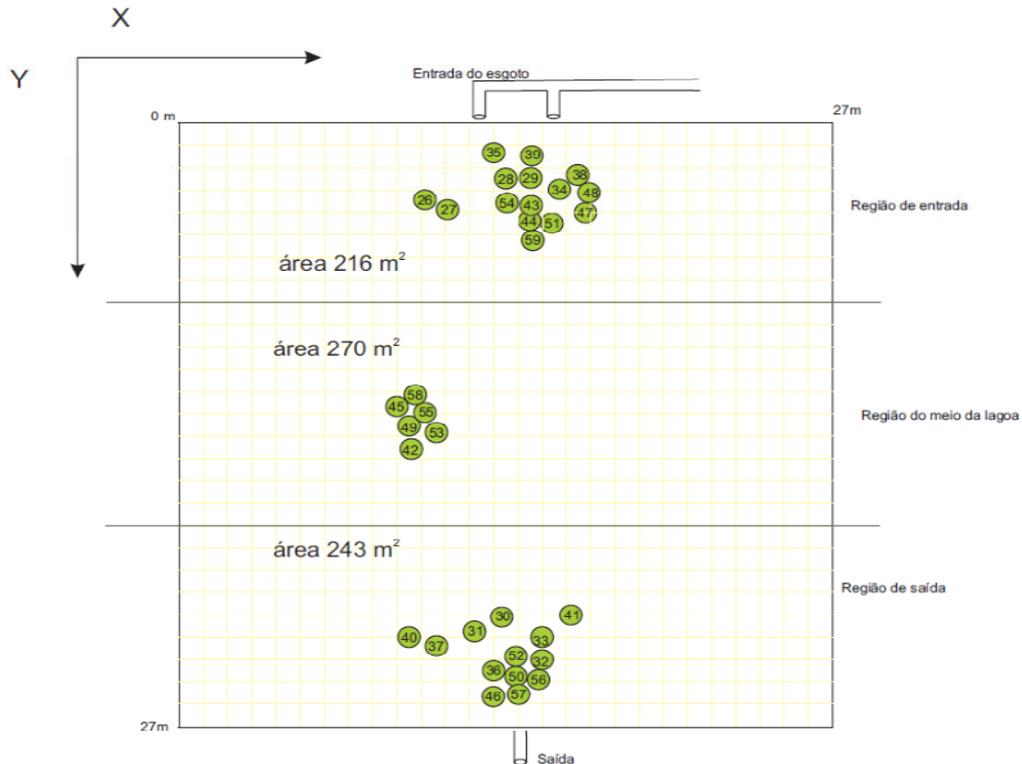


Figura 4-7- Divisão de regiões e local de posicionamento das medições na segunda campanha

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo de emissão escolhido para realização deste estudo foi o SLVMY,, o qual foi implementado no software de interface gráfica *Water9*. Esse modelo se destina à previsão de emissões em sistemas de tratamento e coleta, processos aerados, não aerados e reservatórios. O modelo considera a volatilização, a biodegradação e o *stripping* como os principais mecanismos de remoção de contaminantes. Para o caso da lagoa anaeróbia somente a volatilização será utilizada por um único mecanismo neste tipo de reator. Sua escolha deve-se ao fato de ser um modelo que utiliza equações de superfícies quiescentes.

4.3.1.1 Volatilização em Unidades com Superfícies Quiescentes

O coeficiente de transferência de massa do contaminante na fase líquida (k_L) em unidades de tratamento cuja interface ar-líquido pode ser considerada quiescente é determinado por SLVMY, através do conjunto representado na Eq. 4-6:

$$\left. \begin{aligned} k_L &= (2,78 \times 10^{-6}) \left(\frac{D_L}{D_{L,\acute{e}ter}} \right)^{2/3} \text{ para } 0 < U_{10} < 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e todas as razões } F / D \\ k_L &= \left[(2,605 \times 10^{-9}) \left(\frac{F}{D} \right) + (1,277 \times 10^{-7}) \right] (U_{10})^2 \left(\frac{D_L}{D_{L,\acute{e}ter}} \right)^{2/3} \text{ para } U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } 14 < F / D < 51,2 \\ k_L &= (2,61 \times 10^{-7}) (U_{10})^2 \left(\frac{D_L}{D_{L,\acute{e}ter}} \right)^{2/3} \text{ para } U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } F / D > 51,2 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 4-6}$$

onde F é o comprimento da superfície do reservatório na direção do vento (m); D é a profundidade do reservatório (m); D_L e $D_{L,\acute{e}ter}$ são os coeficientes de difusão molecular do contaminante e do éter na água (cm^2s^{-1}), respectivamente; e U_{10} é a velocidade do vento a 10 metros acima da interface ar-líquido (ms^{-1}). O valor de k_L pode ser determinado também por meio das correlações desenvolvidas por Mackay e Yeun (1983):

$$\left. \begin{aligned} k_L &= 1,0 \times 10^{-6} + 34,1 \times 10^{-4} (U^*) (Sc_L)^{-0,5}; \text{ se } U^* > 0,3 \text{ m s}^{-1}, \text{ para } U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } F / D < 14 \\ k_L &= 1,0 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4} (U^*)^{2,2} (Sc_L)^{-0,5}; \text{ se } U^* < 0,3 \text{ m s}^{-1}, \text{ para } U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } F / D < 14 \\ Sc_L &= \frac{\mu_L}{(\rho_L D_L)} \end{aligned} \right\} \text{Eq. 4-7}$$

em que Sc_L é o número de Schmidt para o contaminante na fase líquida (adimensional); μ_L é a viscosidade da água ($\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$); ρ_L é a massa específica da água (gcm^{-3}); D_L é o coeficiente de

difusão do contaminante na água (cm^2s^{-1}); e U^* é a velocidade de fricção (ms^{-1}), dada pela Eq. 4-8.

Neste trabalho os valores de F são 27 ou 37,8, ou seja, F/D pode variar de 9 a 12,6, dependendo da direção do vento.

$$U^* = 1,0 \times 10^{-2} (6,1 + 0,63U_{10})^{0,5} U_{10} \quad \text{Eq. 4-8}$$

O coeficiente de transferência de massa do contaminante na fase gasosa (k_G) é determinado por Mackay e Matsugu (1973), por meio da Eq. 4-9 e Eq. 4-10.

$$k_G = (4,82 \times 10^{-3}) (U_{10})^{0,78} (Sc_G)^{-0,67} (d_e)^{-0,11} \quad \text{Eq. 4-9}$$

$$Sc_G = \frac{\mu_G}{(\rho_G D_G)} \quad \text{Eq. 4-10}$$

Onde Sc_G é o número de Schmidt para o contaminante na fase gasosa (adimensional); μ_G é a viscosidade do ar ($\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$); ρ_G é a massa específica do ar (gcm^{-3}); D_G é o coeficiente de difusão do contaminante no ar (cm^2s^{-1}); $d_e = (4A/\pi)^{0,5}$, o diâmetro efetivo da interface ar líquido (m) e A é a área da interface (m^2). O coeficiente global de transferência de massa do contaminante (K_L) em superfícies quiescentes é dado pela teoria de dois filmes através da Eq. 4-11:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{K_H k_G} \quad \text{Eq. 4-11}$$

Aqui, K_H é a constante da lei de Henry para o composto, dada pela Eq. 4-12:

$$K_H = \frac{H_c}{RT} \quad \text{Eq. 4-12}$$

em que H_c é constante da lei de Henry para o contaminante ($\text{Pam}^3\text{mol}^{-1}$); R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ Pam}^3\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é a temperatura do esgoto (K). A emissão do contaminante por volatilização (R_v) em unidades com interface ar-líquido quiescente é dada pela Eq. 4-13, considerando $C_g = 0$:

$$R_v = -K_L AC \quad \text{Eq. 4-13}$$

Onde K_L é o coeficiente global de transferência de massa (ms^{-1}); A é a área da interface (m^2); e C é a concentração do contaminante na fase líquida (gm^{-3}).

A Tabela 4-3 apresenta a lista dos valores dos parâmetros de projeto, operacionais, meteorológicos e constantes físico-químicas considerados na modelagem matemática.

Tabela 4-3: Parâmetros operacionais e meteorológicos da primeira campanha

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Valor
Área da superfície livre da lagoa	A	m^2	729 ^a
Coefficiente da lei de Henry do H_2S	H_C	$\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$	0,099 ^b
Comprimento da lagoa	F	m	27 ^c
Constante universal dos gases	R	$\text{atmm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	8,21E-5 ^d
Densidade do H_2S	$D_{c,L}$	gcm^{-3}	1,41 ^e
Difusividade do H_2S na água	D_{L*}	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	1,61E-05 ^e
Difusividade do H_2S no ar	D_G	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	0,176 ^e
Difusividade do éter na água	$D_{L,\text{éter}}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	8,5E-06 ^f
Massa específica da água	ρ_L	gcm^{-3}	1,0 ^f
Massa específica do ar	ρ_G	gcm^{-3}	1,2E-3 ^f
Peso molecular do H_2S	M	gmol^{-1}	34
Profundidade da lagoa	D	m	2 ^c
Vazão afluyente de esgoto	Q	Ls^{-1}	(1)
Vazão de ar puro dentro da CFD	Q_{ar}	Lmin^{-1}	5 ^c
Velocidade do vento a 10 m (referência)	U^{10}	ms^{-1}	(2)
Viscosidade dinâmica da água	μ_L	$\text{gcm}^{-1} \text{s}^{-1}$	8,93E-3 ^f
Viscosidade dinâmica do ar	μ_G	$\text{gcm}^{-1} \text{s}^{-1}$	1,81E-4 ^f
Volume da lagoa	V	m^3	1458 ^{b,c}

(1) Conforme Tabela 4-1 (1ª campanha) e Tabela 4-2 (2ª campanha), coluna Vazão ETE;

(2) Conforme Tabela 5-1 (1ª campanha) e Tabela 5-2 (2ª campanha), coluna U_{10} ;

^a - Calculado a partir de ^{b,c};

^b - U.S. EPA (1994);

^c - Medidos *in loco*;

^d - Seinfeld e Pandis (2006);

^e - Cussler (1997) - utilizado no programa Fortran para corrigir a difusividade com a temperatura;

^f - U.S. EPA (1995);

* $D_L = (1.518E-04 * ((T1+273.16)/298.16) * (M/D_{cL}) ** (-0.6))$

As equações matemáticas de SLVMY foram implementadas por meio de um código computacional em FORTRAN 90, desenvolvido por Sá *et al.* (2005) contendo as formulações destinadas à quantificação das emissões incluídas nesse modelo. Os resultados obtidos pelas simulações foram comparados aos resultados medidos com a CFD. Assim foi obtida a emissão de sulfeto de hidrogênio estimada para cada conjunto de dados meteorológicos coletados pela Estação Meteorológica de Carapina, Serra - ES; localizada a menos de 10 Km da lagoa de Porto Canoa. Os dados foram selecionados de forma a coincidir com os dias e os

horários exatos das campanhas de medições com a CFD. Os parâmetros medidos na fase líquida usados para modelagem foram:

- A temperatura do líquido na superfície (°C) que foi medida pelo termômetro do condutivímetro, marca Hanna Instrument e modelo HI 98129.
- A concentração de sulfeto dissolvido na fase líquida que foi medida pelo método iodométrico, conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 4500-S²-H (STD Methods) e recomendado por APHA (1995). As amostras de esgoto da ETE Porto Canoa foram coletadas com mínima aeração, em frascos previamente basificados com hidróxido de sódio 6N, tomando-se o cuidado de retirar eventuais bolhas de ar presentes no frasco. Essa coleta foi feita na superfície a aproximadamente 2 cm de profundidade na segunda campanha. Em seguida, foi adicionado cloreto de bário, agitando-se vigorosamente por um minuto. Após o tempo mínimo de dois minutos para formação de sobrenadante clarificado, as amostras foram então transferidas para um erlenmeyer, onde receberam adição de iodo 0,025 N, ácido clorídrico 6 N e amido. Em seguida, procedeu-se a titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,025 N, para determinação de sulfeto total em águas residuárias, conforme indicado pela APHA (1995).

Assim os parâmetros de entrada nas equações foram:

- A temperatura do líquido,
- A temperatura ambiente medida na Estação Meteorológica de carapina,
- A concentração de sulfeto dissolvido,
- A velocidade do vento a 10 m medida na Estação Meteorológica de carapina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das medições com a CFD em função dos parâmetros físico-químicos e meteorológicos. Os parâmetros físico-químicos foram medidos na lagoa anaeróbia e os fatores meteorológicos, pela estação meteorológica de Carapina, na Serra, ES. As medições foram realizadas em duas campanhas distintas, já apresentadas na metodologia. Posteriormente serão comparadas as taxas modeladas pelo modelo de SLVMY com as taxas medidas. Este capítulo está dividido em duas seções. A Seção 5.1 apresenta as taxas de emissão medida por câmara de fluxo. A Seção 5.2 apresenta a comparação entre as taxas medidas por CFD e os preditos pelo modelo de SLVMY.

5.1 TAXA DE EMISSÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO MEDIDA POR CÂMARA DE FLUXO DINÂMICA

Conforme descrito na Seção 3.1 da revisão de literatura, a temperatura do líquido, a concentração do sulfeto de hidrogênio no líquido, a área da superfície do líquido exposta à atmosfera, o grau de turbulência da superfície do líquido e o pH são fatores importantes para geração e emissão de sulfeto de hidrogênio para a atmosfera (SILVA *et al.*, 2007).

A Tabela 5-1 e Tabela 5-2 relaciona as variáveis medidas para realização dos cálculos de emissão da lagoa anaeróbia de Porto Canoa com a CFD. A primeira coluna descreve os números de repetições e a segunda, as datas de realização das medições nas outras colunas estão os demais parâmetros monitorados. Na primeira campanha, o sulfeto dissolvido foi medido na entrada e na saída da lagoa, já na segunda o sulfeto dissolvido foi medido no local de posicionamento da câmara. As posições de medidas na primeira campanha foram concentradas mais nas bordas da lagoa e na segunda campanha foram concentradas mais distantes das bordas.

Tabela 5-1- Parâmetros físico-químicos, dados meteorológicos e emissões medidas - primeira campanha

Repetição	Data	UR ^{lc}	TDS	pH	Tsfc	Tsdc	Tgdc	[H ₂ S]	Fl. Medido	T amb	(U/10)	Rs	Cota	
número		(%)	g/L	-	(oC)	(°C)	(°C)	(ppm)	(µg/m ² /min)	(oC)	(m/s)	W/m ²	X	Y
	Primeira campanha													
1	11/11/2010	41,00	369,71	7,084	28,6	31,5	34,1	3,72	194,2	29,07	1,07	506,00	4,50	23,00
2	11/11/2010	57,00	354,57	7,14	28,9	31,3	31,5	2,56	134,8	26,98	2	462,00	4,50	22,50
3	11/11/2010	61,00	345,83	7,10	28,7	32,2	30,1	2,64	139,9	27,23	1,75	531,00	3,00	16,00
4	12/11/2010	49,29	331,00	7,06	25,7	28,9	28,9	5,62	298,7	22,68	2,24	311,00	2,00	9,00
5	12/11/2010	46,29	334,57	7,28	27,9	30,0	33,4	2,26	118,4	25,16	2,4	663,00	12,00	3,00
6	12/11/2010	40,86	334,86	7,38	29,6	31,1	35,6	4,24	220,6	25,93	3,11	908,00	13,00	4,00
7	12/11/2010	43,57	331,86	7,44	30,2	32,8	34,7	0,85	44,4	27,01	3,17	978,00	26,00	2,50
8	16/11/2010	60,43	342,57	6,99	25,7	28,1	29,0	4,99	265,4	24,47	0,63	285,00	22,00	24,00
9	16/11/2010	55,57	329,14	7,03	26,2	28,1	29,6	3,30	174,9	25,39	0,77	324,00	15,00	23,00
10	16/11/2010	70,14	283,60	6,99	26,3	29,4	27,8	4,03	215,3	26,19	1,04	317,00	3,00	14,00
11	17/11/2010	38,13	302,13	7,06	29,2	31,7	34,8	3,68	191,9	26,6	1,73	639,00	3,00	12,00
12	17/11/2010	43,67	296,17	7,07	34,9	37,6	42,9	0,52	26,5	29,06	2,73	821,00	4,00	2,50
13	17/11/2010	29,71	310,14	7,06	33,7	35,8	41,1	0,44	22,3	31,7	2,8	731,00	18,00	2,40
14	17/11/2010	59,33	319,00	6,88	30,5	34,0	32,2	0,50	26,6	29,15	2,05	210,00	20,00	3,00
15	2/12/2010	41,86	423,29	6,93	31,3	32,7	37,0	5,58	288,9	29,96	2,79	943,00	25,00	17,00
16	2/12/2010	51,29	377,71	7,06	33,5	36,0	40,3	3,98	203,8	29,71	3,19	733,00	3,00	23,00
17	2/12/2010	74,43	400,00	7,14	32,0	35,0	38,0	9,23	476,4	29,66	3,55	905,00	9,00	15,00
18	3/12/2010	45,50	399,17	7,10	30,3	31,0	33,1	3,54	185,4	29,66	3,55	905,00	26,00	9,00
19	3/12/2010	41,14	400,57	7,14	31,6	34,1	40,8	3,78	193,3	31,35	3,78	921,00	24,00	8,00
20	3/12/2010	42,71	391,57	7,04	31,5	34,2	35,3	2,32	120,6	31,88	2,7	783,00	3,00	6,00
21	3/12/2010	50,14	387,29	7,01	31,5	32,5	34,9	6,52	340,0	28,75	2,96	388,00	2,50	19,00
22	7/12/2010	59,71	391,71	7,02	30,2	34,4	34,9	8,77	457,4	28,09	2,29	364,00	12,00	26,00
23	7/12/2010	45,86	390,14	6,96	31,7	35,4	37,8	3,84	198,5	29,04	2,63	580,00	25,00	19,00
24	7/12/2010	63,33	388,00	6,96	30,8	35,7	33,9	5,22	273,1	28,93	2,76	610,00	9,00	15,00
25	8/12/2010	60,57	370,86	6,96	29,7	33,7	31,4	4,20	221,3	28,59	2,18	654,00	24,00	13,00
Média		49,29	354,57	7,06	30,21	32,67	34,71	3,78	194,23	28,75	2,63	639,00	12,00	14,00
Desvio padrão		10,41	36,81	0,12	2,34	2,49	3,91	2,16	112,40	2,21	0,83	230,92	8,80	7,61

U^{rlc}= Umidade relativa local; TDS= Sólidos totais dissolvidos; T^{sfc}= Temperatura do líquido na superfície fora da câmara; T^{sdc}= Temperatura do líquido na superfície dentro da câmara; T^{gdc}= Temperatura do gás dentro da CFD; sulfeto= Concentração de sulfeto dissolvido na fase líquida; R_s= radiação solar na data; Cota - Coordenadas da campanha Fl. Medido = Fluxo de emissão medido;

Tabela 5-2- Parâmetros físico-químicos, dados meteorológicos e emissões medidas - segunda campanha.

Repetição	Data	Urlc	TDS	pH	Condut.	Tsfc	Tsdc	Tgdc	Fluxo [H ₂ S]	Fluxo Corr.	Fluxo mod.	T amb	(U/10)	Sulfeto	UR	Rs	Posição	Turno
número		(%)	g/L	-	(mic/cm)	(oC)	(°C)	(°C)	(µg/m ² /min)	(µg/m ² /min)	(µg/m ² /min)	(oC)	(m/s)	(mg/L)	(%)	W/m ²	E,S,Int	
Segunda campanha																		
26,00	25/7/11	53,00	310,00	6,75	618,00	23,91	24,04	24,40	220,76	222,5	691,47	22,40	2,50	2,17	68,00	180,00	E	manhã
27,00	25/7/11	54,00	310,00	6,72	619,00	23,95	24,05	24,07	265,86	269,1	809,15	22,90	3,60	2,26	65,00	635,00	E	manhã
28,00	25/7/11	52,00	315,00	6,68	632,00	24,25	24,48	25,00	179,38	179,4	713,07	23,50	3,50	2,11	59,00	2432,00	E	tarde
29,00	25/7/11	61,00	326,00	6,65	637,00	23,98	24,07	24,20	203,09	205,2	385,67	22,68	3,00	1,21	53,00	2755,00	E	tarde
30,00	29/7/11	35,00	395,00	6,69	789,00	24,81	27,48	38,17	206,36	173,9	581,08	21,00	2,30	1,82	68,00	884,00	S	manhã
31,00	29/7/11	33,00	406,00	6,48	812,00	26,40	28,20	41,42	279,28	225,6	701,61	24,40	1,90	2,19	62,00	1603,00	S	manhã
32,00	29/7/11	41,00	408,00	6,51	820,00	26,34	28,07	40,14	301,95	248,0	569,77	25,70	3,17	1,75	57,00	2214,00	S	tarde
33,00	29/7/11	52,00	409,00	6,54	821,00	25,65	26,18	34,85	239,87	211,0	1513,39	27,50	3,20	4,73	57,00	2764,00	S	tarde
34,00	1/8/11	47,00	435,00	6,63	864,00	25,60	28,57	38,57	35,55	29,8	54,32	21,20	1,00	0,17	79,00	145,00	E	manhã
35,00	1/8/11	58,00	434,00	6,71	870,00	26,61	28,00	30,00	23,31	21,8	174,43	24,40	1,80	0,46	64,00	879,00	E	manhã
36,00	1/8/11	31,00	384,00	6,50	791,00	28,52	31,14	42,14	373,39	298,8	1487,42	26,60	2,50	4,62	54,00	1600,00	S	tarde
37,00	1/8/11	39,00	436,00	6,46	861,00	26,87	28,28	38,57	318,93	267,3	898,48	27,80	3,40	2,81	51,00	2200,00	S	tarde
38,00	5/8/11	52,00	447,00	6,90	896,00	23,01	23,28	23,28	63,39	64,8	120,77	18,30	1,30	0,38	71,00	48,00	E	manhã
39,00	5/8/11	47,00	432,00	6,85	884,00	22,82	23,22	24,28	28,62	28,9	127,12	18,50	2,00	0,40	71,00	167,00	E	manhã
40,00	5/8/11	50,00	437,00	6,80	875,00	22,98	23,02	24,00	122,15	123,7	282,78	19,00	1,10	0,89	66,03	776,00	S	tarde
41,00	5/8/11	52,00	439,00	6,96	879,00	23,00	23,00	24,00	96,21	97,5	241,62	20,00	1,90	0,76	64,68	1049,00	S	tarde
42,00	5/8/11	52,00	439,00	7,00	879,00	23,00	23,00	24,00	296,19	300,1	1380,07	20,70	2,40	4,34	63,00	748,00	M	tarde
43,00	12/9/11	81,43	520,86	6,91	1010,43	25,20	25,10	23,71	181,66	199,7	664,54	21,90	1,80	2,08	71,00	83,75	E	manhã
44,00	12/9/11	58,43	499,29	6,83	998,00	25,36	25,51	26,19	192,45	147,8	562,56	22,30	2,00	1,76	70,00	212,00	E	manhã
45,00	12/9/11	54,14	481,71	6,90	963,43	26,20	26,36	30,29	414,42	364,9	1036,90	22,80	3,50	3,06	70,00	380,00	M	tarde
46,00	12/9/11	64,14	476,29	6,90	953,43	25,60	25,60	25,00	387,15	418,6	1436,10	22,50	2,30	4,49	74,00	370,00	S	tarde
47,00	16/9/11	29,29	297,14	6,49	599,57	25,66	26,53	29,21	229,83	235,2	649,29	20,90	2,00	2,03	65,00	43,00	E	manhã
48,00	16/9/11	30,43	319,86	6,51	638,86	26,26	26,61	31,86	199,65	197,4	788,02	22,00	2,50	2,46	66,00	528,00	E	manhã
49,00	16/9/11	27,86	312,86	6,56	624,86	26,10	26,63	31,29	362,43	282,1	1149,68	25,00	2,80	3,59	49,00	3064,00	M	tarde
50,00	16/9/11	31,00	316,29	6,62	632,43	25,60	25,61	25,00	353,29	265,5	937,33	22,00	3,20	2,93	56,00	1456,00	S	tarde
51,00	17/9/11	28,29	337,14	7,00	722,29	27,84	28,54	33,71	241,95	183,0	626,27	20,50	1,00	1,95	64,00	389,00	E	manhã
52,00	17/9/11	34,57	363,00	6,87	724,86	26,59	27,00	36,14	335,24	201,6	1202,63	22,60	3,70	3,16	63,00	3069,00	S	tarde
53,00	17/9/11	39,57	363,29	6,85	725,00	27,47	28,31	31,00	226,53	165,3	899,48	24,00	3,10	2,80	51,00	2792,00	M	tarde
54,00	19/9/11	26,57	396,86	6,81	795,86	26,80	28,00	34,43	132,11	211,7	670,99	18,40	0,30	2,10	87,00	174,00	E	manhã
55,00	19/9/11	30,43	396,00	6,95	792,57	27,09	28,00	36,71	402,43	277,4	1286,52	21,10	1,70	4,01	64,00	1032,00	M	tarde
56,00	19/9/11	23,57	397,00	6,98	795,71	27,61	28,19	37,00	322,61	195,6	1082,72	23,50	2,30	3,37	46,00	1943,00	S	tarde
57,00	23/9/11	39,71	454,14	6,93	907,86	29,63	31,00	38,14	498,16	454,0	1032,90	25,00	3,00	3,20	67,00	1445,00	S	manhã
58,00	23/9/11	56,29	447,00	6,97	893,00	26,79	26,91	27,00	440,38	352,2	1534,18	26,60	3,70	4,03	58,00	2224,00	M	tarde
59,00	23/9/11	56,67	446,67	6,98	893,50	26,77	26,90	27,00	340,32	175,2	979,76	27,10	3,70	2,60	56,00	2962,00	E	tarde
Média		44,75	399,63	6,76	800,55	25,71	26,44	30,73	250,44	214,54	802,12	22,79	2,45	2,43	63,23	1271,93		
Desvio padrão		13,05	59,35	0,17	116,37	1,65	2,12	6,03	118,75	98,14	411,63	2,54	0,87	1,24	8,46	1006,81		

Urlc= Umidade relativa local; TDS= Sólidos totais dissolvidos; Tsfc= Temperatura do líquido na superfície fora da câmara; Tsdc= Temperatura do líquido na superfície dentro da câmara; Tgdc= Temperatura do gás dentro da CFD; sulfeto= Concentração de sulfeto dissolvido na fase líquida; Rs= radiação solar na data; Cota - Coordenadas da campanha; Fluxo [H₂S]= Fluxo de emissão medido; FluxoCorr. = Fluxo de H₂S corrigido; Fluxo. Mod. = Fluxo de emissão Modelado.

Observando a Tabela 5-1 e Tabela 5-2, pode-se constatar que durante a realização dos experimentos a umidade relativa local variou entre 23,57 % e 81,43%. O pH da lagoa variou entre 6,46 e 7,44, o que influencia diretamente nas emissões, pois o pH afeta as formas predominantes do sulfeto de hidrogênio. As temperaturas da superfície do líquido fora e dentro da CFD, bem como do ambiente, variaram de 18,3 °C a 31,7 °C. Entretanto, a temperatura do gás dentro da câmara variou de 23,71 °C a 42,14 °C. Esse fator pode ser considerado um limitador do uso da CFD, por criar um ambiente típico de estufa dentro da câmara, ampliando o efeito da radiação e aumentando a temperatura em seu interior, efeito também reportado por Reinhart, Cooper e Walker (1992).

5.1.1 Evolução da concentração de H₂S dentro da CFD

O cálculo da incerteza das taxas de emissão em cada ponto podem ser altos, mostrando uma variação importante da concentração de H₂S medida durante os 30 minutos de amostragem. Esta variação pode ser explicada por vários fenômenos que ocorrem no interior da CFD. A Figura 5-1, itens a,b,c e d apresenta 4 (quatro) séries temporais de concentração de H₂S durante as medições dos experimentos 1 a 4, para exemplificar o comportamento de variação temporal de concentração durante a medição. Estas séries são apresentadas apenas como exemplo de comportamento, as séries temporais de todos os 42 experimentos são apresentadas no Apêndice A.

De maneira geral as séries temporais da concentração de H₂S possuem três fases distintas. Na 1ª fase verifica-se um aumento da concentração no início da amostragem. A 2ª fase se inicia com a obtenção de um valor máximo de concentração, seguido de um gradual declínio com fortes oscilações dessa concentração. A 3ª fase é caracterizada por mais estabilidade, com significativa variação da concentração medida e leve declínio na mesma. No momento em que a CFD é colocada na superfície do líquido, ocorre um aumento da pressão no interior da CFD, já que ela afunda alguns centímetros dentro da água antes de flutuar. Esta sobre-pressão causa um aumento do fluxo de saída dos gases que estão neste momento no interior da CFD.

Assim, haverá uma leitura super-estimada desses gases, uma vez que o aparelho que detecta o H₂S está calibrado para funcionar à pressão atmosférica.

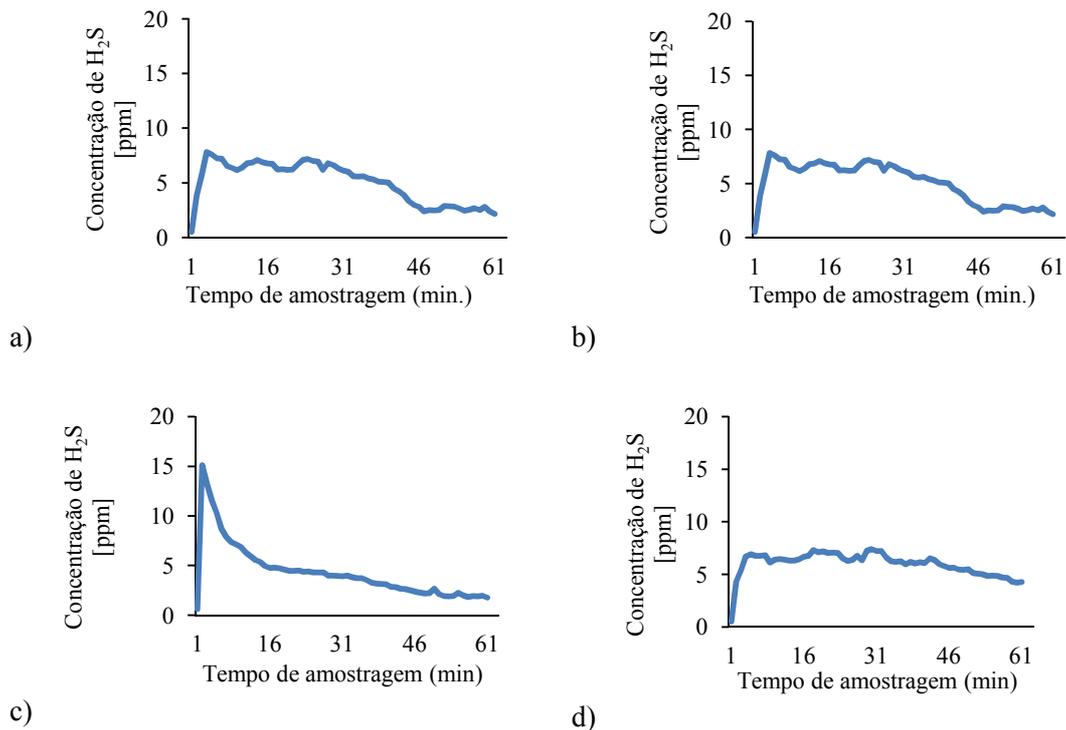


Figura 5-1- Evolução temporal da concentração de H₂S na saída da CFD para os experimentos a) 1, b) 2, c) 3, d) 4.

Após o episódio citado, as emissões começam a cair. Ao final das medições, ocorre a queda da concentração em todas as campanhas. Esse fato deve-se ao enclausuramento da fase líquida, pois os mecanismos de reposição estão sendo desfavorecidos pelo enclausuramento do líquido e as renovações de H₂S no interior da câmara diminuem. Eklund (1992) relata que a formação de uma coluna de líquido dentro da câmara possibilita o esgotamento dos contaminantes do seu interior mais rapidamente do que os mecanismos de reposição conseguem restituir.

5.1.2 Influência dos parâmetros físico-químicos medidos nas emissões de H₂S com a CFD na lagoa

As emissões medidas aumentam com a distância da entrada da lagoa. A média das emissões acima dos 13,5 m de cota (Y) em direção à saída da lagoa é 50,9% maior que as medidas efetuadas próximas da borda na primeira campanha. Na segunda campanha esse número aumenta para 64%, fato devido ao aumento da concentração de sulfeto de hidrogênio, que

também pode ser verificado na primeira campanha, pois os valores de sulfeto dissolvidos na saída estão sempre acima dos encontrados na entrada. A Tabela 5-3 apresenta os pares de correlações (R^2 coeficiente de determinação) encontradas entre os parâmetros físico-químicos e o fluxo de emissão de H_2S medidos.

Tabela 5-3- Coeficiente de determinação entre parâmetros físico-químicos e o fluxo de emissão de H_2S medido

Parâmetro	1ª Campanha	2ª Campanha
pH	0,04	0,01
TDS	0,29	0,00
$[S^{2-}]$	0,10	0,64
Vazão	0,05	0,03

- Sulfeto Dissolvido

Conforme já mencionado, observa-se que a correlação mais significativa está entre o sulfeto dissolvido e o fluxo de emissão de H_2S medido pela CFD. Este fenômeno está relacionado ao fato do H_2S dissolvido ter sido medido na segunda campanha no local de medição com a CFD minutos antes da instalação da mesma na lagoa.

A Figura 5-2 reflete o incremento do sulfeto de hidrogênio entre a entrada e a saída da lagoa, nas medições realizadas na primeira campanha de medição. Pode se verificar que a concentração de H_2S na saída é, em média, 11 vezes maior que a concentração de sulfeto dissolvido na entrada para a primeira campanha, onde as amostras foram coletadas na caixa de passagem na entrada da lagoa e 3 vezes na segunda campanha onde as amostras foram coletadas na entrada da lagoa já dentro da lagoa. A principal causa desse aumento é a formação de H_2S que ocorre na lagoa por causa de suas condições de anaerobiose, por meio de bactérias sulforredutoras.

O sulfeto de hidrogênio dissolvido na lagoa, segundo as teorias já mencionadas, é dissipado para a atmosfera no valor dado pelo produto da constante de transferência de massa (K_L), a concentração na fase líquida e a área da interface entre a fase líquida e a fase gasosa. O H_2S dissolvido na fase líquida é o fator de maior importância para emissão desse composto na fase gasosa.

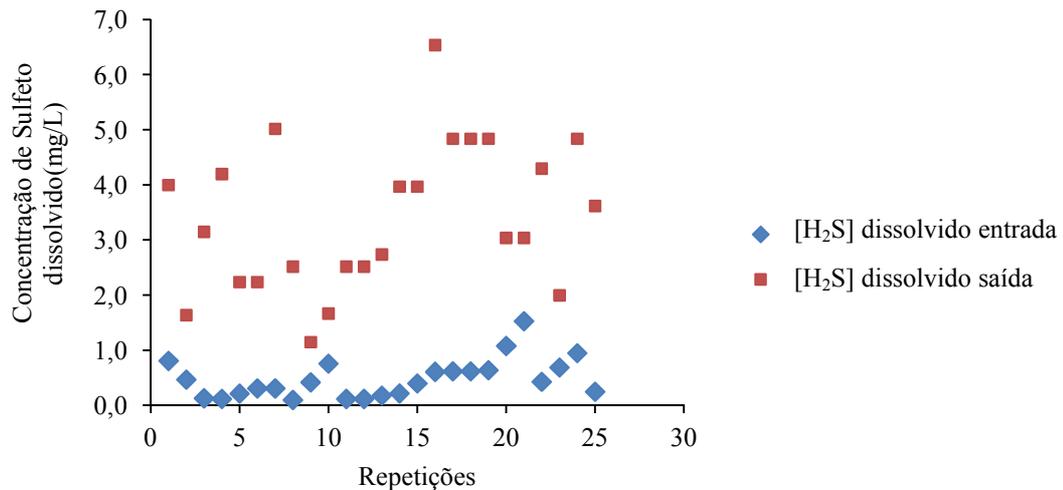


Figura 5-2- Variação da concentração de sulfeto de hidrogênio dissolvido entre a entrada e a saída na primeira campanha.

Na Figura 5-3 apresenta-se a relação entre o fluxo de emissão H₂S medida em função da coordenada Y (comprimento da lagoa) e os pontos estão agrupados em 3 regiões ao longo da direção x: *i*) intervalo de 0 a 5 metros; *ii*) intervalo de 5 a 20 metros e *iii*) intervalo de 20 a 27 metros.

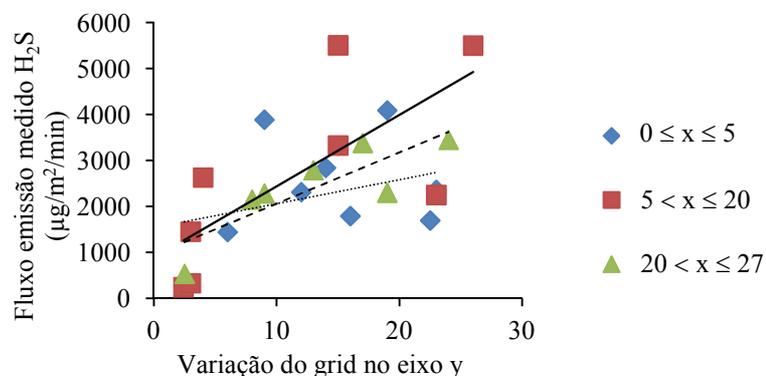


Figura 5-3- Fluxo de emissão de H₂S em função da posição da cota Y na primeira campanha e segunda campanha.

Pode-se notar que a taxa de emissão de H₂S aumenta em direção à saída da lagoa. O fluxo da coordenada x no intervalo de 0 a 5 m apresenta o menor incremento. Uma provável explicação para esse fato é que nesse intervalo o fluxo de esgoto é menor, quando comparado ao intervalo x de 20 a 27 m, visto que as duas tubulações que abastecem a lagoa na sua entrada tem vazões diferentes, sendo a vazão da tubulação que está mais próxima do intervalo 20 a 27 m é visivelmente maior. Entretanto, esta diferença não foi possível quantificá-la, uma vez que as vazões individuais de cada entrada não são monitoradas.

Nas condições do experimento, não foi encontrada correlação para a taxa de emissão de sulfeto de hidrogênio, em função do sulfeto dissolvido medido na lagoa (Figura 5-4a) para os valores medidos na primeira campanha. Por outro lado na segunda campanha do experimento, foi encontrada uma correlação direta de 64% (Figura 5-4b).

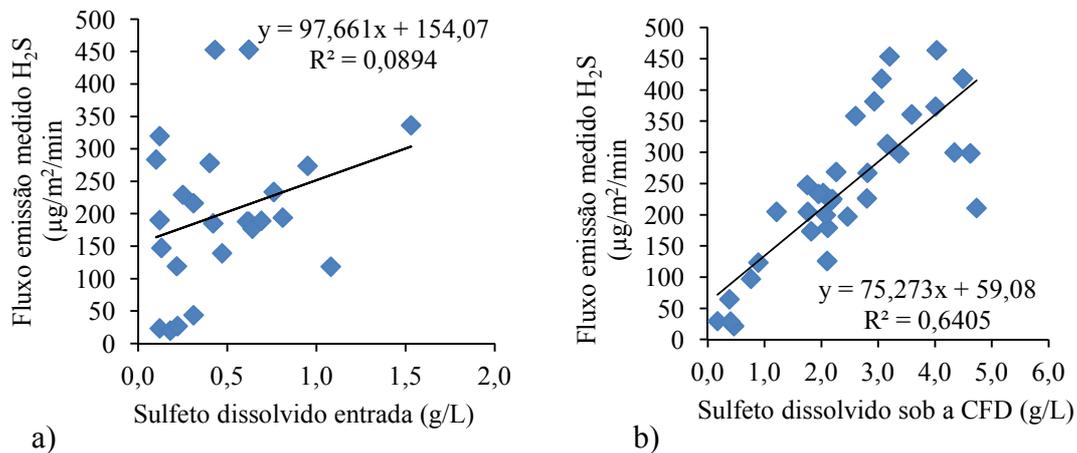


Figura 5-4- Fluxo de emissão de H₂S, medida em função da concentração de sulfeto dissolvido na fase líquida: a) primeira campanha; b) segunda campanha.

Na primeira campanha para se medir a concentração de H₂S dissolvido na fase líquida, a alíquota para análise foi coletada somente na entrada (caixa de passagem na entrada) e na saída da lagoa, e não no local onde a medida foi realizada. Por essa razão o resultado da segunda campanha, que considera o sulfeto dissolvido no local da medida, apresenta resultados significativos.

- TDS (Sólidos Totais Dissolvidos)

Outro fator relevante para a quantificação da taxa de emissão é o valor de sólidos totais dissolvidos (TDS), que por definição é toda carga sólida dissolvida em um líquido, filtrável ou não (VON SPERLING, 1996). TDS em um líquido aumentam a solubilidade do gás sulfeto de hidrogênio, pois somente as parcelas não adsorvidas podem participar das trocas gasosas. Consequentemente, quanto mais sólidos forem dissolvidos, maior será a solubilidade desse gás no meio líquido, conforme evidenciado em Staudinger e Roberts (1996).

Sendo assim, os sólidos totais dissolvidos competem com a emissão de H₂S, por causa do processo de adsorção das moléculas desse gás. Nas medições realizadas no meio da lagoa não foram observadas influencia do TDS nas emissões. Nas medições na beira da lagoa, observou-se uma fraca correlação direta de 24% (Tabela 5-3). A explicação para esse fenômeno está no

método de amostragem realizada. Conforme descrito anteriormente, a variação dos fatores ambientais e o efeito de bordas da primeira campanha podem ter contribuído para essa discrepância. Neste caso, particularmente, o efeito da borda é dado principalmente pelo perfil de escoamento na lagoa, onde os TDS provavelmente estão se acumulando nas bordas da lagoa devido ao perfil de escoamento ser menos turbulento.

- *pH*

O sulfeto de hidrogênio tem sua dissociação influenciada diretamente pelo pH do meio. A Figura 5-5 demonstra essa dissociação com a variação do pH. Observa-se que com pH acima de 4, o sulfeto de hidrogênio inicia o processo de dissociação. Já com pH acima de 9 há uma total dissociação. Para valores de pH igual a 7, o sulfeto de hidrogênio terá a mesma concentração do hidrogenossulfeto (HS^-). A Eq. 5-1 e Eq. 5-2 exemplificam a dissociação do Sulfeto de Hidrogênio em suas respectivas reações.

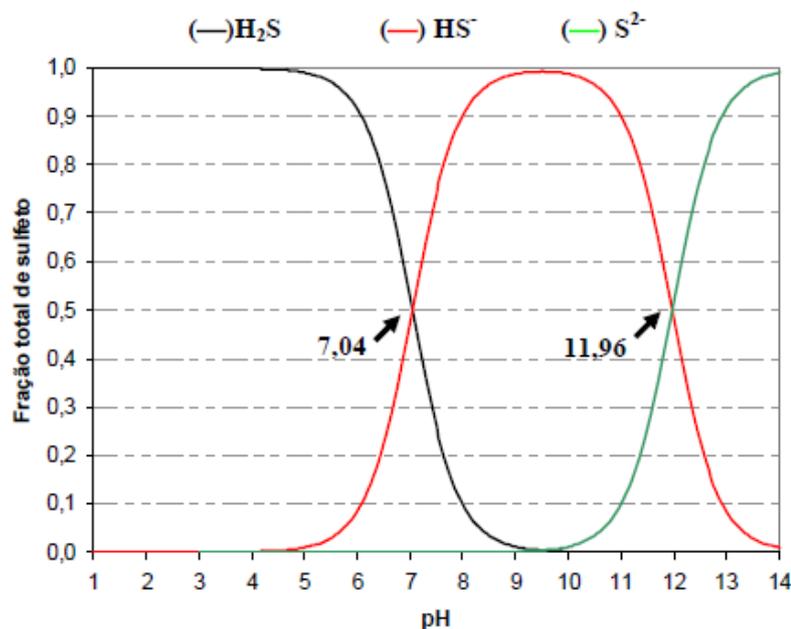


Figura 5-5- Dissociação do sulfeto de hidrogênio de acordo com pH a 25 °C.
Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).



Blunden e Aneja (2007) encontrou uma correlação inversa de 69% entre o fluxo de emissão de H₂S e o pH da lagoa analisada na Carolina do Norte, EUA. Nas emissões medidas na lagoa de Porto Canoa não foi encontrada correlação com o pH.

5.1.3 Influência de Parâmetros Meteorológicos medidos nas emissões de H₂S com a CFD na lagoa

Com relação à temperatura ambiente, uma correlação positiva era esperada por conta do processo biológico de formação de sulfeto de hidrogênio por bactérias. Um aumento da temperatura favoreceria o aumento dessa formação e o fenômeno de volatilização (BLUNDEN e ANEJA, 2007).

A Tabela 5-4 lista a correlação entre os parâmetros meteorológicos e o fluxo de emissão de H₂S medido. Os resultados demonstram que existe correlação entre os valores do fluxo de sulfeto de hidrogênio emitido pela lagoa, medidos pela CFD, e a temperatura ambiente medida pela estação meteorológica de Carapina - Serra, para medições realizadas no meio da lagoa.

Tabela 5-4- Coeficiente de determinação entre parâmetros meteorológicos e o fluxo de emissão de H₂S medido

Parâmetro	1ª Campanha	2ª Campanha
Tamb	0,02	0,30
U ₁₀	0,00	0,34
U _{rlc}	0,23	0,05
T _{gdc}	0,01	0,09
T _{sfc}	0,05	0,33

Os parâmetros meteorológicos e físicos da lagoa não foram controlados, pois o experimento foi realizado em condições reais e a céu aberto. As temperaturas ambientes, juntamente com a radiação solar, estão relacionadas com o crescimento de algas na área da lagoa. Os locais onde essas algas aparecem com maior frequência são as bordas da lagoa, fato que representa uma das explicações para que a primeira campanha não observasse as correlações esperadas.

Sob forte intensidade de luz e alimentadas por fosfatos, amônias, gás carbônico e outros nutrientes existentes nos esgotos, as algas e as cianobactérias multiplicam-se em grande quantidade, alterando o pH durante o ciclo diário (KONIG, 2001). Essa alteração ocorre principalmente por causa da liberação de CO₂ pelas algas durante a noite e da absorção de

dióxido de carbono (CO_2) durante o dia, pois a luminosidade intensa provoca o aumento do pH, e durante a noite ocorre a sua redução (KONIG, 2000). Esse crescimento de algas afeta significativamente o pH, que altera a dissociação do sulfeto de hidrogênio. A incidência de radiação também afeta a temperatura ambiente e, pelas razões anteriormente mencionadas, poderia aumentar as emissões. Nas condições deste trabalho não se observou correlação entre o fluxo de sulfeto de hidrogênio em função da radiação solar para a primeira campanha de medições. Semelhantemente ao item anterior, na segunda campanha de medições foi encontrada uma fraca correlação, evidenciando os fatores discutidos anteriormente. O efeito de borda existente no experimento anterior e as variações meteorológicas pelo fato do experimento ter sido realizado a céu aberto foram os responsáveis pela não correlação na campanha anterior.

Conforme Silva *et al.* (2007), confirmado por Santos *et al.* (2009), o incremento da velocidade do vento em níveis elevados aumenta as emissões de sulfeto de hidrogênio, uma vez que o vento causa turbulência, formação de ondas e geração de correntes de arraste, o que favorece a emissão de sulfeto de hidrogênio. A câmara efetua o enclausuramento da área de análise, onde a velocidade do vento não interferiria em seu interior, porém, a velocidade do vento influencia a velocidade e agitação da superfície da lagoa, causando uma alteração geral dos mecanismos de transporte e turbulência no escoamento na fase líquida. Outro fator observado é que durante as medições com maiores velocidades do vento as emissões registradas pelo detector de H_2S apresentavam maior oscilação entre os registros, visto que o vento causava maiores oscilações na superfície da lagoa e conseqüentemente na CFD. Na segunda campanha onde as medidas experimentais com a câmara de fluxo dinâmica foram executadas mais afastadas das bordas observou-se uma correlação de 34%, conforme evidenciado na Figura 5-6b. Pode-se evidenciar ainda que existe uma forte tendência para esta correlação. Já na primeira campanha, com os resultados de correlação mostrados na Figura 5-6a, as medições efetuadas foram mais próximas as bordas, a velocidade do vento medida na estação de Carapina parece não influenciar nas emissões. A existência de árvores nas proximidades das bordas Figura 4-1, provavelmente age como uma barreira para o vento, diminuindo seu impacto na superfície da lagoa quando a CFD é posicionada na borda da mesma. Entretanto nas medições no meio da lagoa este efeito da barreira física seria atenuado pela distância das árvores. Os valores mais afastados discrepantes foram medidos no meio e na saída da lagoa.

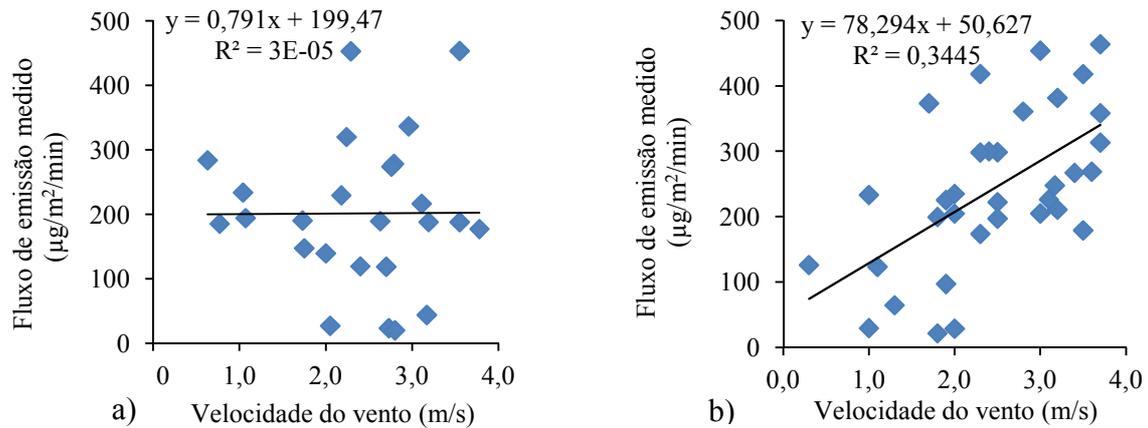


Figura 5-6- Fluxo de emissão de H₂S medida, em função da velocidade do vento: a) primeira campanha; b) segunda campanha.

5.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE EMISSÕES DE SULFETO DE HIDROGÊNIO MEDIDAS COM CFD E AS EMISSÕES MODELADAS

Nesta seção são efetuados dois tipos de comparação entre os dados experimentais e o modelo. Na primeira comparação são consideradas taxas médias de emissão calculadas com base em todas as medições, dividindo-se a lagoa em um *grid* e estimando as emissões em cada área do *grid* com a média das emissões medidas nos pontos no interior desta área. Neste caso, as emissões consideradas pelo modelo são tomadas como a média durante todo o período da medição, isto é, os dados meteorológicos e demais parâmetros físicos são usados para estimar a taxa de emissão durante cada medição, e estas utilizadas para determinar a taxa média de emissão do modelo (34 predições na segunda campanha).

A Tabela 5-5 apresenta os resultados das taxas de emissão modeladas e medidas calculadas com uso do *grid* para as campanhas onde elas foram respectivamente modeladas e medida.

Tabela 5-5- Taxa de emissão de H₂S medida e modelada nas duas campanhas de medição.

Taxa de emissão	1ª Campanha	2ª Campanha
Modelada	-	11117,7 µg/s
Medida	3922,12 µg/s	3290,29 µg/s

Efetuada-se os cálculos e considerando os *grids* de área, a emissão global da lagoa anaeróbia de Porto Canoa é de 2922,12 $\mu\text{g/s}$ de H_2S na primeira campanha e de 3290,29 $\mu\text{g/s}$ H_2S na segunda campanha. O modelo de SLVMY efetuou as previsões de emissão nas mesmas condições que as medidas com a CFD e obteve média de 11117,7 $\mu\text{g/s}$ de H_2S na segunda campanha.

Na segunda campanha o erro relativo entre os dois métodos é de 240%, onde o modelo superestima as medições realizadas pela CFD em mais de três vezes

O comportamento da distribuição dos valores preditos pelas equações de SLVMY, em relação à CFD utilizando os fluxos de emissão como sendo representativo de toda a lagoa pode ser visualizado pela Figura 5-7. Nota-se que quanto mais próximos da reta estiverem os pontos, mais semelhante é o comportamento dos dois métodos.

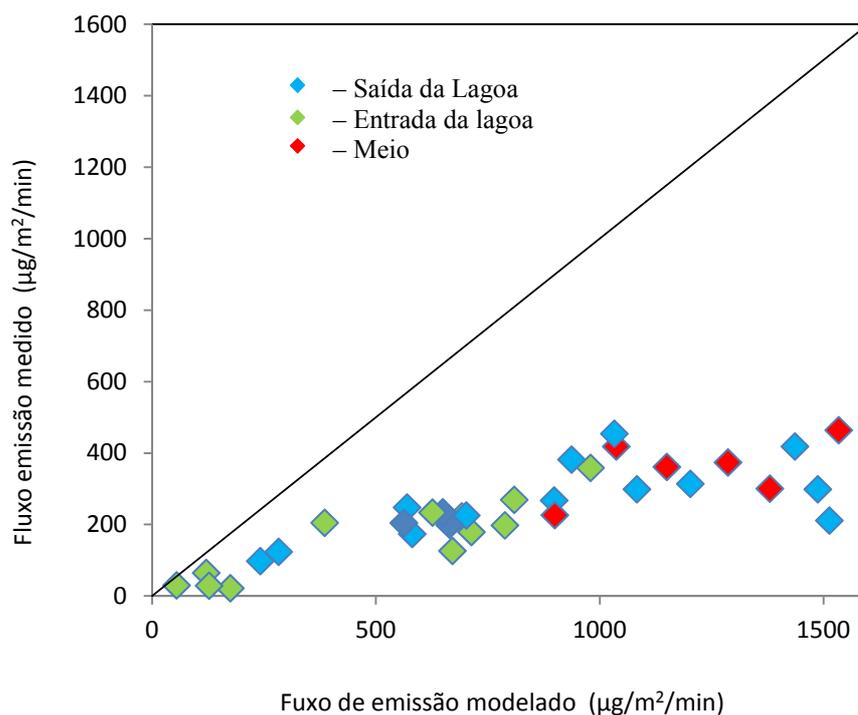


Figura 5-7- Fluxo de emissão de sulfeto de hidrogênio medido pela câmara de fluxo dinâmica em relação ao fluxo de emissão predita pelo modelo SLVMY na segunda campanha.

As modelagens desta campanha foram feitas *in loco* usando como entrada de dados a concentração de sulfeto dissolvido, coletada minutos antes da medição. Os pontos mais extremos na figura são pontos medidos na saída e no meio da lagoa com ajuda da rampa de

acesso. Os pontos medidos no meio da lagoa podem ainda ter sido influenciados pelo aparecimento de bolhas de gás que emergiam nestes locais com frequência durante a execução das medições.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi medido o fluxo de emissão de sulfeto de hidrogênio através de uma CFD, juntamente com parâmetros físicos e químicos na lagoa anaeróbia da estação de tratamento de esgotos em Porto Canoa, Serra-ES. Foi calculada a taxa de emissão de sulfeto de hidrogênio desta lagoa utilizando o fluxo medido. Posteriormente foi estimada a taxa de emissão fazendo uso da modelagem numérica através do modelo de SLVMY. Os parâmetros meteorológicos medidos na estação de Carapina, Serra, ES, a temperatura do líquido e a concentração de sulfeto dissolvido no líquido, foram utilizadas como dados de entrada no modelo, e posteriormente foram comparadas as duas taxas de emissão.

Nos cálculos considerando os *grids* de área, a emissão global da lagoa anaeróbia de Porto Canoa foi de 2922,12 $\mu\text{g/s}$ de H_2S na primeira campanha, com ponto de medição perto das bordas da lagoa, e de 3290,29 $\mu\text{g/s}$ de H_2S na segunda campanha, com ponto de medição mais no meio da lagoa. A taxa de emissão de sulfeto de hidrogênio medida pela CFD possui correlação direta com a concentração de sulfeto dissolvido na fase líquida, ($[\text{H}_2\text{S}]$ medida no local antes da realização da medição com a câmara) esta correlação é de 64%. A velocidade do vento e a temperatura do ar ambiente possuem as correlações de 34% e 30%, respectivamente. O sulfeto de hidrogênio na fase líquida da lagoa possui variação ao longo do perfil de entrada e saída da lagoa, podendo ser até 11 vezes maior na saída da lagoa devido a formação por bactérias redutoras de sulfato ao longo do perfil do escoamento do esgoto.

A predição da taxa de emissão simulada foi de 11117,7 $\mu\text{g/s}$, quando se utilizou a concentração de sulfeto dissolvido nos pontos dentro da lagoa, onde as medidas com a câmara de fluxo foram realizadas.

Quando as medições de sulfeto de hidrogênio dissolvido no líquido foram realizadas no local de coleta das emissões, o modelo de SLVMY, prediz as emissões com uma super estimativa de 3,4 vezes maior que a CFD. O que seria uma condição favorável uma vez que as medições com a câmara de fluxo dinâmica podem estar subestimando as emissões, quando comparado com outros métodos de medição como túnel de vento.

Neste trabalho ficou evidenciado a importância de medir o fluxo de emissão em vários pontos da lagoa entre entrada o meio e a saída da lagoa uma vez que a concentração de sulfeto dissolvido no reator aumenta em direção à saída.

Também, a primeira campanha de medição com a CFD efetuada na borda da lagoa mostrou correlações diferentes com outros parâmetros medidos que durante a segunda campanha realizada com os pontos de medição mais afastado da borda da lagoa. Isto mostra novamente a importância de aplicar o método do grid que divide a lagoa em múltiplas partes para que o cálculo não seja aproximado de forma incorreta e possam reproduzir o mais próximo do comportamento real da lagoa.

Para trabalhos futuros será interessante a realização dessa mesma comparação usando um túnel de vento como mecanismo de medição direta. Conforme discutido na revisão de literatura deste trabalho, esse aparato apresenta vantagens em medições a céu aberto.

Outra proposta interessante é efetuar a modelagem da concentração de sulfeto dissolvido dentro da lagoa. Assim, poderemos saber em quais pontos estariam emitindo sulfetos de hidrogênio e as coletas de amostras para este composto odorante poderiam ser direcionadas.

Seria interessante a modelagem do interior da câmara de fluxo dinâmica objetivando averiguar o comportamento do gradiente de concentração de sulfeto de hidrogênio no seu interior e elucidar as limitações do equipamento.

7 REFERÊNCIAS

- 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.
- APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th ed. Washington, DC. 1995.
- BELLI FILHO, P., SILVA, G. P., SANTO, C. L., LISBOA, H. M., CARMO JUNIOR, G. N. Avaliação de Impactos de Odores em Bacias Hidrográficas com Produção de Suínos. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.12, n° 3, p. 252-258, 2007.
- BLUNDEN J., ANEJA V. P. Characterizing ammonia and hydrogen sulfide emissions from a swine waste treatment lagoon in North Carolina. **Atmospheric Environment**, v. 42, I. 16, p. 2277-3290, 2008.
- CEN EN 13725: Committee for the European Normalization. Air Quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. Brussels, Belgium, 2003.
- CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: biodigestores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1997. v. 5, 246p.
- CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias - reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA/UFMG. v. 5, 2ª Ed., 380p., 2007.
- 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.
- CUSSLER, E.L. **Diffusion mass transfer in fluid systems** 2 ed., Cambridge University Press. p. 580, 1997.
- Decreto n 8468/76 de 8 de setembro de 1986. Disponível em: http://www.unesp.br/pgr/pdf/decreto_8468_1976.pdf. Acesso em: 27 nov. 2011.
- DOTY, L. R.; CAMERON, L. E. **Sex differences and reproductive hormone influences on human odor perception**. *Physiology & Behavior* 97, 213 - 228 p, 2009.
- EKLUND, B. **Practical guidance for flux chamber measurements of fugitive volatile organic emission rates**. *J. Air Waste Management*, v.42, p.1583-1591, 1992.
- FIRESTEIN, S. How the olfactory system makes sense of scents. **Nature**, v. 413, p. 211-218, set. 2001.
- GALLEGO E., SORIANO, C., ROCA, F.X., PERALES, J.F., ALARCÓN, M., GUARDINO, X. Identification of the origin of odour episodes through social participation, chemical control and numerical modeling. **Atmospheric Environment**, v. 42, i. 35, p. 8150-8160, 2008.
- GOSTELOW, P, PARSONS, S.A. COBB. J. Development of an odorant emission model for sewage treatment works. **Water Science and Technology**, v.44, n° 9, p. 181-188, 2001.

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.

HOA, T. T. H.; LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A. P. B. Lead removal through biological sulfate reduction process. **Technol** **98**(13):2538-48 (2007) PMID 17174088.

HUDSON, N., AYOKO, G.A. Odour sampling. 2. Comparison of physical and aerodynamic characteristics of sampling devices: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, i. 1, p. 3943-4007, 2008.

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

HVITVED-JACOBSEN, T. **Sewer processes: microbial and chemical process engineering of sewer networks**. *United States of America*. CRC Press, 2002.

HWANG, Y., MATSUO, T., HANAKI, K. E SUZUKI, N. *Identification and quantification of sulfur and nitrogen containing odorous compounds in wastewater*, Pergamon - 0043-1354(94)00145-6, 1994.

JIANG, J.K., P.J. BLISS, and T.J. SCHULZ. The development of a sampling system for determining odor emission rates from area surfaces: Part 1. Aerodynamic performance. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v.45, p. 917–922, 1995.

JIM A.; NICELL, J. A. Assessment and Regulation of Odour Impacts. **Atmospheric Environment**, v. 43, i. 1, p. 196-206, 2009.

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.

KIENBUSH, M. **Measurement of gaseous emissions rates from land surfaces using in emission isolation flux chamber: User's guide**. **United States Environmental Protection Agency**: Contract n.68-02-3889, WA18 (EPA/600/8-86/008): Method OM-8. Austin, 1986. 53p.

KONIG, A. **Biologia de lãs lagunas de estabilizacion: Algas In: Sistemas de lagunas de estabilizacion**. Como utilizar águas residuales em sistemas de ragadio. Capitulo 2 McGraw Hill. 2001.

Lei 6938/81. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938compilada.htm. Acesso em: 27 nov. 2011.

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

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.
- MAHIN, T.D., Comparison of Different Approaches Used to Regulate Odors Around the World. **Water Science and Technology**, v. 44, n° 9, p. 87-102, 2001.
- MANIER, F. B., VIOLA E. D. M., O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT²2005.
- MCGINLEY, C.M., MCGINLEY, M. A. **An Odor Index Scale for Policy and Decision Making Using Ambient & Source Odor Concentrations.** *Water Environment Federation / Air & Waste Management Association Specialty Conference: Odors and Air Emissions 2006.* Hartford, CT, p. 9-12, 2006a.
- 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, L.; EDDY H.P. **Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse.** 4a. ed. McGraw-Hill, Ney York, 2004.
- NICELL, J. A. Expressions to relate population responses to odor concentration. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4955–4964, 2003.
- PAING, J.; PICOT, B.; SAMBUCCO, J. P. **Emission of H₂S and mass balance in anaerobic ponds.** *Water Science and Tecnology.* v. 48, n. 2, p. 227-234, 2003.
- PARSONS, S.A., SMITH, N., GOSTELOW, P. and WISHART, J. Hydrogen Sulphide dispersion modelling – Urban and rural case studies. **Water Science Technology**, v. 41(6), p. 117–126, 2000.
- PÖPEL, H. J. **Aeration and gas transfer.** 2 ed., *Delft University of Technomic Publishing Co, Lancarter*, EUA, p. 589, 1979.
- POSTGATE, J. R. **The sulphatereducing bacteria.** 2a ed. Cambridge University Press, Cambridge, London, 1984.
- PROKOP, W. **Air Pollution Engineering Manual** EUA: Air & WasteManagement Association. 1ª Ed. 1986.
- REINHART, D. R.; COOPER, D.C.; WALKER, B. L. Flux Chamber Design and Operation for the Measurement of Municipal Solid Waste Landfill Gas Emission Rates. ISSN 1047-3289. **J. Air Manage.** Assoc. 42: 1067-1070. 1992.
- Resoluções CONAMA, nº 382, de 26 de dezembro de 2006.** Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/conama_382_substituicao_do_diesel.pdf. Acesso em: 27 nov. 2011.

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

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.

SANTOS, J.M.; LOPES, E.S.; REIS JUNIOR, N.C., SÁ, L. M.; HORAN, N.J. Mathematical modelling of hydrogen sulfide emission and removal in aerobic comprising chemical oxidation. **Water Research**. V. 43 P. 3355-3364, 2009.

SCHAUBERGER. G., PIRINGER, B., PETZ, M. Separation distance to avoid odour nuisance due to livestock calculated by the Austrian odour dispersion model (AODM). **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 87, i. 1, p. 13-28, 2001.

SCHIFFMAN, S. S.; WILLIAMS, C. M. Science of Odor as a Potential Health Issue. **J. Environ. Qual.** n.34, 2005. p.129-138.

SCHIFFMAN, S., BENNETT, J., RAYMER, J. **Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina**. *Agricultural and Forest Meteorology*. V. 108, P. 213 – 240, 2001.

SCHIRMER, W.N., DE MELO LISBOA, H. Amostragem e análise de Compostos Orgânicos Voláteis (COV e odorantes (por cromatografia gasosa-espectrometria de massa) em estações de tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. **Revista Saúde e Ambiente (UFMT)**, Joinville, v. 5, n. 2, p. 28-36, 2004.

SEINFELD, S.H., PANDIS, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons, New York, 2006.

SILVA FILHO, P.A. **Diagnóstico operacional de lagoas de estabilização**. Dissertação (Mestre em Saneamento) Faculdade de engenharia Civil – Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal.

SILVA, M.B., LECHI, R.A.L., FERREIRA, F.O., MOTTA, H.P.S., GONÇALVES, R.F. **Comparação do desempenho de diferentes filtros biológicos na remoção de H₂S do ar em estações de tratamento de esgoto sanitário**. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, [Anais eletrônicos...] Belo Horizonte, 2007.

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

STAUDINGER, J.; ROBERTS, P. V. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 26 (3), p. 205-297, 1996.

STUETZ, R., FRECHEN, F-B. **Odours in Wastewater Treatment, Measurement, Modeling and Control**. IWA Publishing, printed by TJ International, 2001.

U.S.EPA - 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. 2011.

U.S.EPA - 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 set. 2011.

USEPA - 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. 2011.

VDI-3471: Emission control; livestock management; pigs. *Verband Deutscher Ingenieure (Association of German Engineers)*, 1996.

VDI-3940: **Emission control; livestock management; pigs.** *Verband Deutscher Ingenieure (Association of German Engineers)*, 1993.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos.** 2.ed. rev. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. – UFMG, 1996(a). 243 p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 1).

VON SPERLING, M., **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 2ª edição, 4ª reimpressão, Imprensa Universitária da Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.

WANG, X., JIANG, J., KAYLE, R. **Improvement of wind tunnel sampling system for odour and VOC's.** In: *First IWA International Conference on Odour and VOC's: Measurement, Regulation and Control Techniques.* IWA, p. 147 – 154, 2001.

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

Anexos

Tabela 7-1- Valores de sulfeto dissolvido medidos na entrada e na saída da lagoa durante a primeira campanha

Entrada	0,8	0,5	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,4	0,8	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	1,1	1,5	0,4	0,7	1,0	0,3
Saída	4	1,64	3,15	4,20	2,24	2,24	5,02	2,52	1,15	1,67	2,52	2,52	2,74	3,97	3,97	6,54	4,84	4,84	4,84	3,04	3,04	4,3	2	4,84	3,62