

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

Estudo do Controle de Emissões de Sulfeto de Hidrogênio em
Sistema de Tratamento Anaeróbio de Esgoto Doméstico Através de
Adsorção em Carvão

Amanda Braga Teixeira Presotto

Itajubá, maio de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

Amanda Braga Teixeira Presotto

Estudo do Controle de Emissões de Sulfeto de Hidrogênio em Sistema
de Tratamento Anaeróbio de Esgoto Doméstico Através de Adsorção
em Carvão

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente e Recursos Hídricos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências em Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Instituto de Recursos Naturais

Área de Concentração:
Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Linha de Pesquisa:
Diagnóstico, monitoramento e gestão ambiental

Orientador:
Profa. Dra. Herlane Costa Calheiros

Maio de 2014
Itajubá – MG

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

P934e

Presotto, Amanda Braga Teixeira

Estudo do controle de emissões de sulfeto de hidrogênio em Sistema de Tratamento Anaeróbio de Esgoto Doméstico através de adsorção em carvão / Amanda Braga Teixeira Presotto. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2014.

109 p. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Herlene Costa Calheiros.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Odor. 2. Sulfeto de hidrogênio. 3. Adsorção. I. Calheiros, Herlene Costa, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

Amanda Braga Teixeira Presotto

Estudo do Controle de Emissões de Sulfeto de Hidrogênio em Sistema
de Tratamento Anaeróbio de Esgoto Doméstico Através de Adsorção
em Carvão

Dissertação aprovada por banca examinadora em
07 de maio de 2014, conferindo ao autor o título
de **Mestre em Ciências em Meio Ambiente e
Recursos Hídricos.**

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Herlane Costa Calheiros

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora

Prof. Dr. Cláudio Leite de Souza

Itajubá - MG

2014



Ministério de Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Criada pela Lei 10436, de 24 de Abril de 2002

**TERMO DE ACEITE
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO/TESE
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTU SENSU**

Eu, Prof. Dr. Herlane Costa Calheiros, declaro
que aceito a versão final da Dissertação/Tese de meu orientado(a)
Amanda Braga Teixeira Presotto, matrícula: 25464
do Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente e Recursos Hídricos
e que o mesmo contém as indicações e correções sugeridas pela Banca
Examinadora e que poderá ser realizada sua Homologação.

Em 30 de junho de 2014

Assinatura Orientador

“Dedico essa dissertação a minha
querida e saudosa vó Olga.”

Agradecimento

Agradeço

À Deus, por acalmar meu coração nos momentos de angústia.

À minha mãe, meu irmão Giovanni e ao Bruno por todo apoio, carinho, ajuda e, principalmente, pela paciência nos momentos de estresse.

À orientação da professora Dra. Herlane, a atenção, os ensinamentos e a compreensão nos momentos de dificuldades: Obrigada!

À Capes pela bolsa concedida, que possibilitou a minha dedicação exclusiva ao mestrado.

Aos colegas do MEMARH pelas conversas, apoio e dicas sempre muito valiosas. Em especial aos colegas: Andreia, Ivan e Larissa por toda ajuda dada nos dias mais “pesados” de laboratório.

Aos técnicos do IRN, sempre facilitando a nossa caminhada com boa vontade e disponibilidade. Em especial ao Cláudio (Técnico do Laboratório de Saneamento) e ao Oswaldinho por todo suporte prestado, pela criatividade para contornar os problemas que iam aparecendo e por ouvir os desabafos.

Aos técnicos do Laboratório LCE, Jonas e Marcos, pelas análises no MEV-EDS.

Aos técnicos João Vitor e João, do Laboratório Laconfiq, pela ajuda com as análises e empréstimos de materiais, equipamentos e vidrarias.

Ao técnico André, do Laboratório de Geoprocessamento, pelo empréstimo do GPS e ajuda com o Trackmaper.

À professora Michelle Reboita, por fornecer os dados meteorológicos da estação da Unifei.

À todos vocês, serei eternamente grata!

RESUMO

Os gases odoríferos liberados pelas estações de tratamento de esgoto (ETEs) geram incômodos e podem afetar a saúde da população que vive nas proximidades. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode ser detectado em concentrações extremamente baixas e, quando presente na atmosfera, pode levar a perda da sensibilidade olfativa após determinado tempo de exposição. Para controle do sulfeto de hidrogênio o método comumente empregado é a adsorção, tendo como material adsorvente principal o carvão. O objetivo principal da pesquisa foi avaliar a eficiência de remoção do sulfeto de hidrogênio comparando o uso de carvão ativado (CA), carvão não ativado (CNA) e solo como materiais adsorventes. E a aplicação de questionários para avaliar a percepção da população com relação ao odor liberado pela estação. Os filtros apresentaram uma alta eficiência no tratamento do sulfeto de hidrogênio por 21 dias, com uma massa de material adsorvente inferior a 200g. A melhora na qualidade de vida da população local foi evidente.

Palavras-chave: odor; sulfeto de hidrogênio; carvão; solo; adsorção.

ABSTRACT

The odorous gases released by sewage treatment plants generate uncomfortable and can affect the health of people living around. Hydrogen sulfide (H_2S) can be detected at extremely low concentrations and, when present in the atmosphere, can cause loss of olfactory sensitivity after a certain exposure time. To control the hydrogen sulfide the method commonly used is the adsorption, the main adsorbent material coal. The main objective of the research was to evaluate the removal efficiency of hydrogen sulfide comparing the use of activated carbon, no activated carbon and soil materials as adsorbents. And the application of questionnaires to evaluate the perception of the population regarding the odor released by the station. The filters showed a high efficiency in the treatment of hydrogen sulfide for 21 days, with a mass of adsorptive material less than 200g. The improvement in quality of life of the local population it was apparent.

Keywords : odor , hydrogen sulfide , coal, soil, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Comparação dos processos de tratamento de esgoto aeróbio e anaeróbio. | 4 |
| Figura 2 - Esquema de funcionamento de um reator UASB. Fonte: adaptado de Chernicharo,1997..... | 7 |
| Figura 3 - Digestão anaeróbia da matéria orgânica e os grupos microbianos responsáveis..... | 8 |
| Figura 4 - Influência do pH na formação de sulfeto de hidrogênio. | 15 |
| Figura 5 - Esquema demonstrando os tipos de poros quanto a forma: poro de transporte (T), poro aberto (A), poro fechado (F), e poro tipo gaiola (G). | 20 |
| Figura 6 - Esquema dos tamanhos dos poros de um carvão, seus respectivos diâmetros e métodos de determinação. | 20 |
| Figura 7 - Isotermas de BET. | 23 |
| Figura 8 - Classificação de isotermas segundo Weber e Chakravorti. | 24 |
| Figura 9 - ETE do bairro Estância, em Itajubá/MG. | 27 |
| Figura 10 - Esquema das unidades de tratamento da ETE do bairro Estância..... | 28 |
| Figura 11 - Esquema identificando os pontos de coleta na ETE. | 31 |
| Figura 12 - Saída de gases do reator UASB. | 31 |
| Figura 13 - Composição dos filtros. | 32 |
| Figura 14 - Esquema da instalação dos filtros para tratamento do sulfeto de hidrogênio. | 33 |
| Figura 15 - Filtros para tratamento do sulfeto de hidrogênio durante análise de sulfeto de hidrogênio. | 34 |
| Figura 16 - Gráfico com os valores de H ₂ S medidos ao longo de um dia na ETE do Bairro Estância em Itajubá / MG. | 36 |
| Figura 17 - Imagem da parte interna do Filtro Anaeróbio, demonstrando onde ocorre a formação de cascata. Fonte: arquivo pessoal. | 37 |
| Figura 18 - Gráfico da Isoterma de Freundlich do Carvão Ativado..... | 39 |
| Figura 19 - Gráfico da Isoterma de Freundlich do Carvão não ativado..... | 39 |
| Figura 20 - Fotomicrografias do carvão ativado anterior ao uso nos filtros de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 100 vezes; (b) 1.000 vezes; (c) 4.000 vezes; (d) 16.000 vezes; (e) 20.000 vezes e (f) 40.000 vezes. | 41 |
| Figura 21 - Fotomicrografias do carvão ativado após o uso nos filtros de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 100 vezes; (b) 1.000 vezes; (c) 4.000 vezes e (d) 16.000 vezes..... | 42 |
| Figura 22 - Fotomicrografias do carvão não ativado anteriormente ao uso nos filtros de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 400 vezes; (b) 1.000 vezes; (c) 4.000 vezes e (d) 40.000 vezes. | 43 |
| Figura 23 - Fotomicrografias do carvão não ativado após o uso nos filtros de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 400 vezes; (b) 1.000 vezes; (c) 4.000 vezes e (d) 40.000 vezes..... | 43 |
| Figura 24 - Fotomicrografias do solo anterior ao uso no filtro de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 100 vezes; (b) 1.000 vezes e (c) 4.000 vezes. | 44 |
| Figura 25 - Fotomicrografias do solo após o uso no filtro de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 100 vezes; (b) 1.000 vezes e (c) 4.000 vezes. | 45 |
| Figura 26 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do carvão ativado antes de seu uso no filtro de tratamento. | 46 |
| Figura 27 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do carvão ativado após seu uso no filtro de tratamento. | 47 |
| Figura 28 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do carvão não ativado antes de seu uso no filtro de tratamento. | 48 |
| Figura 29 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do carvão não ativado após seu uso no filtro de tratamento. | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 30 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do solo antes do seu uso no filtro de tratamento. | 50 |
| Figura 31 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do solo antes do seu uso no filtro de tratamento. | 50 |
| Figura 32 - Gráfico com os valores de ácidos orgânicos voláteis (AOV) e alcalinidade, obtidos na entrada, na saída do UASB e na saída do filtro anaeróbio. | 53 |
| Figura 33 - Gráfico da relação de AOV / Alcalinidade que indica funcionamento do tratamento. | 54 |
| Figura 34 - Gráfico da concentração das diferentes espécies de nitrogênio na entrada, na saída do UASB e na saída do filtro anaeróbio (final do tratamento). | 55 |
| Figura 35 - Gráfico de remoção de DQO, indicando a remoção no reator UASB e a remoção global da estação de tratamento. | 55 |
| Figura 36 - Gráfico com as concentração de sulfeto total e sulfeto dissolvido na entrada, saída do UASB e saída do filtro anaeróbio (final do tratamento). | 56 |
| Figura 37 - Gráfico da remoção de DQO pelo reator UASB na segunda campanha de balanço de massa. | 58 |
| Figura 38 - Gráfico com valores obtidos na coleta de sulfeto de hidrogênio com diferentes concentrações de acetato de zinco. | 58 |
| Figura 39 - Concentrações de H_2S ($mg L^{-1}$) na entrada e na saída do filtro e a porcentagem de remoção no Filtro 1, composto por carvão ativado. | 60 |
| Figura 40 - Gráfico das concentrações de H_2S ($mg L^{-1}$) na entrada e na saída do filtro e a porcentagem de remoção no Filtro 2, composto por carvão não ativado. | 60 |
| Figura 41 - Gráfico das concentrações de H_2S ($mg L^{-1}$) na entrada e na saída do filtro e a porcentagem de remoção no Filtro 3, composto por carvão não ativado e solo. | 61 |
| Figura 42 - Pontos com a localização dos moradores entrevistados e da ETE estância, existem duas casas que se encontram no mesmo ponto geográfico por se tratarem de duas casas no mesmo terreno (pontos 002 e 016). Fonte: Google Earth, 2013 e GPS Track Maker, 2013. | 62 |
| Figura 43 - Gráfico com os dados de intensidade do odor. | 63 |
| Figura 44 - Sintomas apresentados pela população antes e após o tratamento. | 64 |
| Figura 45 - Divisão das regiões conforme disposição dos pontos geográficos das casas entrevistadas existem duas casas que se encontram no mesmo ponto geográfico por se tratarem de duas casas no mesmo terreno (pontos 002 e 016). Fonte: Google Earth, 2013 e GPS Track Maker, 2013. | 65 |
| Figura 46 - Rosa dos ventos de outono à esquerda e do verão à direita. | 66 |
| Figura 47 - Esquema montado para a análise de adsorção do carvão. | 83 |
| Figura 48 - Modelo de isoterma de adsorção segundo equação de Freundlich. Fonte: Silva, 2005. | 84 |
| Figura 49 - Modelo de isoterma de adsorção segundo equação de Langmuir. Fonte: Silva, 2005. | 85 |
| Figura 50 - Suporte onde foram colados os materiais para em seguida passar pelo processo de metalização. Fonte: arquivo pessoal. | 85 |
| Figura 51 - Esquema montado para a coleta do gás sulfeto de hidrogênio. | 94 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Vantagens e desvantagens dos processos de tratamento de esgoto anaeróbios. | 5 |
| Tabela 2 - Composição do biogás. | 9 |
| Tabela 3 - Identificação de alguns pontos de escape de gases odoríferos, os motivos e a intensidade de liberação em cada ponto. | 10 |
| Tabela 4 - Substâncias que compõem os gases odoríferos e seus limites de detecção e de identificação nas ETEs. | 11 |
| Tabela 5 - Correlação entre a concentração do sulfeto de hidrogênio, tempo de exposição e efeitos nos seres humanos. | 12 |
| Tabela 6 - Dados de limites de referência do sulfeto de hidrogênio em diferentes localidades. | 13 |
| Tabela 7 - Análises de caracterização do carvão ativado e do carvão não ativado e o método utilizado. | 29 |
| Tabela 8 - Parâmetros analisados, pontos da coleta e método analítico (APHA, 1998). | 30 |
| Tabela 9 - Características do carvão ativado granular (CAG) e do carvão não ativado (CNA). | 38 |
| Tabela 10 - Parâmetros de linearização do modelo de Freundlich para o Carvão Ativado e para o Carvão não ativado. | 39 |
| Tabela 11 - Dados do EDS realizado no carvão ativado: (a) antes do uso do material no filtro e (b) após o uso do material no filtro. | 46 |
| Tabela 12 - Dados do EDS realizado no carvão não ativado: (a) antes do uso do material no filtro e (b) após o uso do material no filtro. | 48 |
| Tabela 13 - Dados do EDS realizado no solo: (a) antes do uso do material no filtro e (b) após o uso do material no filtro. | 49 |
| Tabela 14 - Valores obtidos dos parâmetros analisados no balanço de massa da ETE, sendo \bar{x} o valor médio e DP o desvio padrão. | 52 |
| Tabela 15 - Porcentagem de remoção de sólidos após o reator UASB e após o filtro anaeróbio. | 56 |
| Tabela 16 - Valores obtidos dos parâmetros analisados no balanço de massa da ETE, sendo \bar{x} o valor médio e DP o desvio padrão. | 57 |
| Tabela 17 - Frequência da percepção do odor antes e após o início do tratamento. | 63 |
| Tabela 18 - Dados de intensidade por região dos entrevistados. | 66 |
| Tabela 19 - Fator de correção. Fonte: ABNT, 1991d. | 80 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1. OBJETIVOS..... | 2 |
| 1.1 Principal | 2 |
| 1.2 Específicos | 2 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 3 |
| 2.1 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (UASB) | 3 |
| 2.1.1 Breve Histórico | 5 |
| 2.1.2 Princípio de funcionamento..... | 6 |
| 2.1.3 Microbiologia do reator..... | 7 |
| 2.1.4 Vantagens e desvantagens | 8 |
| 2.1.5 Gases odoríferos..... | 9 |
| 2.2 Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S) | 11 |
| 2.2.1 Toxicidade..... | 11 |
| 2.2.2 Limites..... | 13 |
| 2.2.3 Formação do H ₂ S | 14 |
| 2.2.4 Técnicas para controle e diminuição do H ₂ S..... | 16 |
| 2.3 Adsorção Com Carvão | 17 |
| 2.4 Carvão Ativado | 18 |
| 2.4.1 Caracterização do carvão ativado..... | 19 |
| 3 METODOLOGIA | 26 |
| 3.1 Local de Estudo..... | 26 |
| 3.2 Medida de H ₂ s(g) na Atmosfera das Unidades | 28 |
| 3.3 Caracterização dos Materiais Adsorventes..... | 29 |
| 3.4 Análise dos Parâmetros de Qualidade na ETE..... | 29 |
| 3.5 Filtros | 32 |
| 3.6 Questionários..... | 34 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| 4.1 Medida de H ₂ S (g) na Atmosfera das Unidades..... | 36 |
| 4.2 Caracterização dos Materiais Adsorventes..... | 37 |
| 4.3 Análise dos Parâmetros de Qualidade na ETE..... | 51 |
| 4.4 Filtros | 58 |
| 4.5 Questionários..... | 61 |
| CONCLUSÃO | 68 |

| | |
|---|-----------|
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 70 |
| ANEXO A | 77 |
| ANEXO B..... | 87 |
| ANEXO C | 96 |
| ANEXO D | 97 |

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente tem resultado em um aumento no número de cidades com esgotamento sanitário no Brasil. A situação atual ainda não é a ideal, porém, a tendência é que mais cidades possuam rede coletora e tratamento de esgoto com o passar dos anos.

As estações de tratamento de esgotos, ETEs, muitas vezes instaladas em áreas urbanas, produzem gases odoríferos provenientes de processos anaeróbios. Esses gases quando liberados na atmosfera geram desconforto e podem causar problemas de saúde aos moradores da região, podendo chegar a casos de morte dependendo da concentração e do tempo de exposição do indivíduo a determinado gás poluente.

Dentre esses gases, destaca-se o sulfeto de hidrogênio (H_2S) que pode ser detectado através do olfato em concentrações extremamente baixas e pode levar a perda da sensibilidade olfativa. Por isso torna-se um gás perigoso, pois pode estar presente no ar em concentrações extremamente elevadas que podem causar sérios danos a saúde e, porém, a população e/ou o operador da ETE não detectam sua presença sem um medidor específico. Por essas características e por possuir um odor bastante característico, esse gás tem sido utilizado como indicador de poluição atmosférica em ETEs.

Para controle do sulfeto de hidrogênio, um método comumente empregado é a adsorção, tendo como material adsorvente principal o carvão. O carvão pode apresentar alta afinidade com o sulfeto de hidrogênio, pode ser reativado para reuso, e em comparação com os materiais adsorventes mais conhecidos é mais barato, indicando assim a conveniência do seu uso no tratamento.

1. OBJETIVOS

1.1 Principal

Avaliar o uso de carvão ativado e carvão não ativado associado ou não com solo para o controle de odor gerado pela liberação de sulfeto de hidrogênio em estação de tratamento de esgoto que apresenta processo anaeróbico como principal tratamento.

1.2 Específicos

- Analisar o desempenho e o comportamento da ETE em escala real através de diversos parâmetros físico-químicos;
- Estimar a capacidade de adsorção do carvão ativado por meio de isotermas;
- Avaliar e determinar em escala real a utilização de colunas preenchidas com carvão ativado, carvão não ativado e associação do carvão não ativado com solo para a retenção de H_2S ;
- Avaliar a caracterização do carvão antes e após um ciclo de tratamento;
- Identificar a percepção da população, antes e após experimentos em escala real, através de aplicação de questionários.

2. REVISÃO DE LITERATURA

No Brasil, apenas 53% do esgoto coletado é tratado, e a região Sudeste é a que apresenta menor proporção de esgoto coletado e tratado (46%). Nesta região, destaca-se o estado de Minas Gerais, apresentando tratamento para apenas 22,7% do esgoto coletado, encontrando-se abaixo da média nacional (IBGE, 2011; BRASIL, 2013).

Merece destaque que esses valores não consideram as redes de esgoto ligadas clandestinamente e o que é lançado *in natura* nos rios. Além disso, esses dados não consideram os níveis de tratamento utilizados e sua eficiência (BRASIL, 2013).

O número de cidades e domicílios atendidos pela coleta de esgoto tem crescido com o passar do tempo, e a tendência é que continue crescendo até a quase totalidade, principalmente nas regiões centrais. Porém, os números em relação ao tratamento de esgoto ainda são alarmantes, sendo um dos focos do governo brasileiro através da instalação de ETES para a universalização do sistema de esgotamento sanitário como prevê o Plano Nacional de Saneamento (PLANASA).

Em pesquisa realizada por Oliveira e Von Sperling (2005) sobre a eficiência das ETES nos estados de São Paulo e Minas Gerais observou-se que das 166 ETES avaliadas 80 apresentavam processo anaeróbio de tratamento, o que representa aproximadamente 48%. Considerando as ETES acompanhadas apenas no estado de Minas Gerais essa porcentagem foi de 72,7%, sendo que 18 das 33 ETES estudadas continham reatores UASB para o tratamento do esgoto. Logo, observa-se que existe uma tendência pelo tratamento anaeróbio de esgoto.

2.1 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (UASB)

Segundo Von Sperling (1996), para projetar uma ETE deve-se considerar inicialmente o objetivo do tratamento, a que nível o esgoto será tratado e os impactos causados no corpo hídrico. O principal objetivo das estações de tratamento de esgoto é enquadrar o efluente nos padrões de qualidade anteriormente ao despejo no corpo receptor. Os níveis de tratamento estão diretamente relacionados com essa necessidade ou interesse de adequar o lançamento aos padrões normativos, porém, além do nível deve-se considerar também a eficiência apresentada pelo tratamento. Os níveis de tratamento são classificados em:

- a) Preliminar: tem por objetivo a eliminação de sólidos grosseiros.
- b) Primário: elimina principalmente sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica.

c) Secundário: remove a maior parte da matéria orgânica e possivelmente alguns nutrientes (nitrogênio e fósforo), utilizando basicamente mecanismos biológicos.

d) Terciário: visa remover aqueles poluentes que não foram eficientemente eliminados nas etapas anteriores ou ainda, poluentes específicos tóxicos e/ou não biodegradáveis, sendo esse nível opcional.

Cada nível de tratamento é composto por operações e processos unitários que se somam formando o sistema de tratamento. Essas operações podem ser: processos físicos (ex.: gradeamento, mistura, sedimentação, flotação, filtração); processos químicos (ex.: precipitação, adsorção, desinfecção) e processos biológicos (ex.: remoção de matéria orgânica carbonácea, desnitrificação) (VON SPERLING, 1996).

No Brasil, os processos biológicos são muito utilizados a nível secundário de tratamento de esgoto para a remoção da matéria orgânica. Basicamente, são processos onde a digestão da matéria orgânica acontece por intermédio dos microrganismos anaeróbios e no qual os produtos são o biogás, o efluente tratado e o lodo. Os tratamentos anaeróbios têm sido largamente utilizados devido suas vantagens perante os tratamentos aeróbios (Figura 1 e Tabela 1), destacando a baixa produção de lodos que gera economia por parte da disposição final destes e a produção de biogás que pode ser aproveitado como fonte energética.

Os tratamentos anaeróbios podem ser fossas sépticas, reatores anaeróbios de leito fixo (filtro anaeróbio), reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), entre outros.

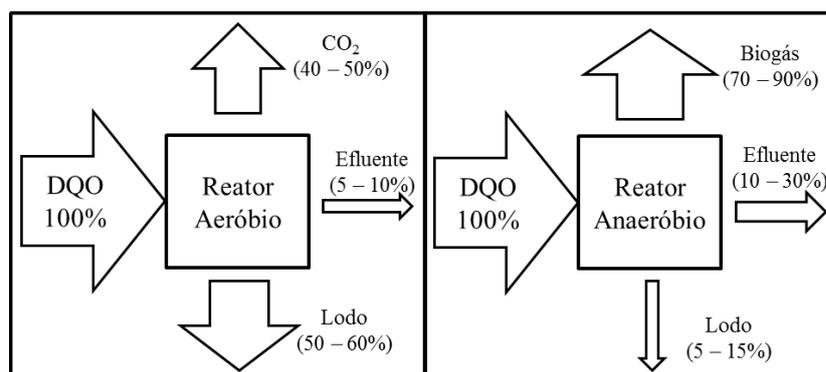


Figura 1 - Comparação dos processos de tratamento de esgoto aeróbio e anaeróbio.

Fonte: adaptado de Chernicharo, 1997.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens dos processos de tratamento de esgoto anaeróbios.

| Vantagens | Desvantagens |
|---|--|
| Baixo consumo de energia | Demora na partida do sistema, na ausência de inóculo adequado |
| Baixa produção de lodo | Sensibilidade à mudanças ambientais (pH, temperatura, altas cargas orgânicas e/ou hidráulicas) |
| Possibilidade de utilização do Biogás como combustível | Possibilidade de geração de odores ofensivos |
| Baixa necessidade de área | Necessidade de pós-tratamento |
| Possibilidade de ser implantado em pequena e larga escala | Ineficaz na remoção de nutrientes (N e P) e de patogênicos |
| Tolerante a longos períodos de interrupções | Possibilidade de efluente com aspecto desagradável |

Fonte: adaptado de Von Sperling, 1996 e Chernicharo, 1997.

2.1.1 Breve Histórico

Segundo Andrade Neto (1997) a criação do reator anaeróbio vem das invenções de Travis em 1903 e Winslow e Phelps em 1910 com tanques hidrolítico e biolítico, respectivamente. O primeiro tratava-se de um tanque com divisão interna, sendo a vazão afluente e foi chamado de Tanque Hidrolítico, pois considerava que a degradação no meio ocorria apenas por causa das enzimas excretadas por bactérias fermentativas. A ideia era que o lodo ativo presente na parte inferior do tanque fosse aproveitado para a digestão da fase líquida, porém, o experimento foi abafado por outros tipos de tanques idealizados na época. O tanque de Phelps mantinha o fluxo ascendente e o efluente passava através de uma manta de lodo já digerido. Esse recebeu o nome de Biolítico, pois os idealizadores sabiam que a degradação era um processo mais complexo do que uma simples hidrólise.

A partir de então foi projetado um reator que aperfeiçoou as ideias anteriores, no qual o fluxo era distribuído também ao fundo do reator, porém de forma mais uniforme, apresentando diversos pontos de distribuição. O reator apresentava também um separador de fases tanto líquido-sólido (decantador) como líquido-gasoso (defletor de gases). Sendo esse novo tipo de reator anaeróbio idealizado pelo Dr. Gatze Lettinga da Universidade de Wageningen-Holanda.

Logo o reator do tipo UASB se difundiu no país, sendo instalado e testado inicialmente nos estados do Paraná pela empresa de saneamento SANEPAR e em São Paulo pela CETESB. Já na década de 90 esse tipo de tratamento era um dos mais difundidos pelo país e a cada vez mais aprimorado. UASB é a sigla em inglês (*Upflow anaerobic sludge blanket*) e em português o reator é conhecido ainda como RALF (Reator Anaeróbico de Lodo Fluidizado), DAFA (Digestor Anaeróbico de Fluxo Ascendente) e RAFA (Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente) (ANDRADE NETO, 1997).

2.1.2 Princípio de funcionamento

Os reatores UASB são destinados para a remoção de matéria orgânica carbonácea, ou seja: carboidratos, lipídios, proteínas e demais moléculas derivadas. Esse processo inicia-se com o crescimento de bactérias dispersas no meio. Essas se aglutinam formando flocos, que servem de meio suporte para o crescimento de outros microrganismos, sendo um processo favorável ao tratamento (VON SPERLING, 1996). Os termos leito de lodo e manta de lodo são comuns nesse tratamento, sendo o primeiro a região mais concentrada que se encontra ao fundo do reator e o segundo a região menos densa em uma área mais acima (CHERNICHARO, 1997; SOUZA, 2010). O leito de lodo juntamente com a manta de lodo são conhecidos como zona de digestão, onde ocorre a biodegradação da matéria orgânica carbonácea.

O efluente entra no reator (Figura 2) de forma ascendente, passando pela zona de digestão, onde a matéria orgânica carbonácea é transformada em biogás e lodo e liberando o efluente tratado. A presença do biogás garante a mistura no meio reacional, mas pode carregar os sólidos. Por isso, faz-se necessário o separador trifásico, para garantir a separação das fases gasosa, líquida e sólida. A saída do efluente tratado e do biogás produzido ocorre na parte superior do reator, separados, e o efluente segue para o pós-tratamento. O biogás tem sido lançado diretamente na atmosfera para que ocorra a sua diluição sem que este seja efetivamente tratado, aproveitado para geração de energia elétrica ou ser direcionado à queimadores de gás, sendo seu destino final dependente de sua vazão e possível risco à população.

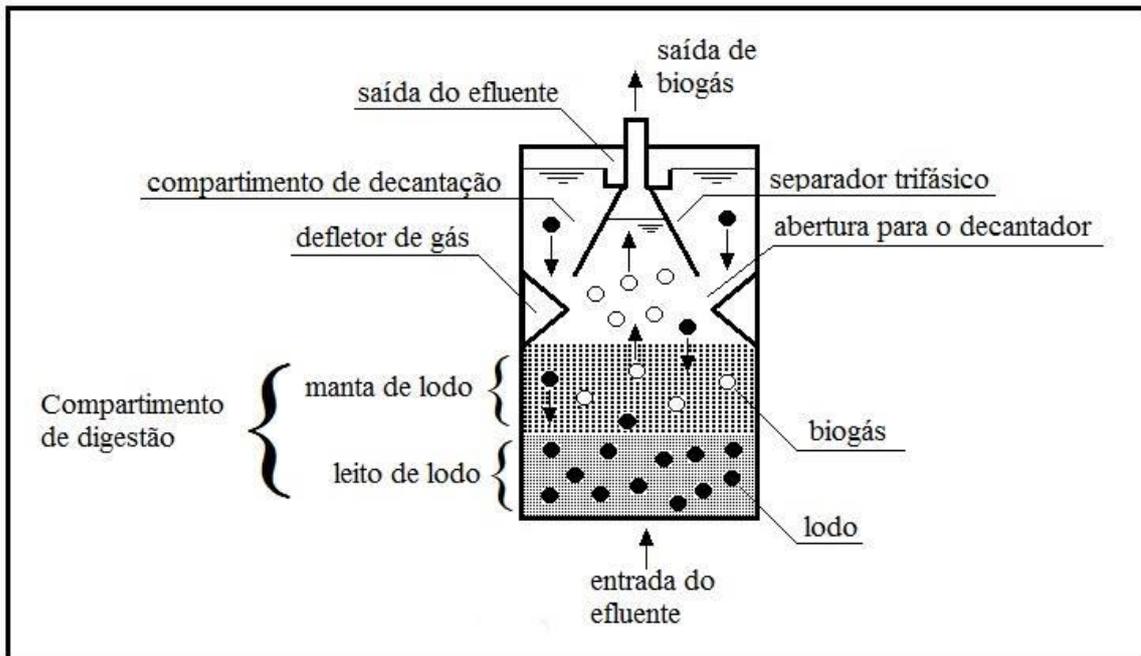


Figura 2 - Esquema de funcionamento de um reator UASB. Fonte: adaptado de Chernicharo,1997.

Para um bom funcionamento do reator, é necessário um pré-tratamento, capaz de reter grande parte dos sólidos que compõem o esgoto sanitário, e um pós-tratamento, para o polimento do efluente quanto à presença de microrganismos e nutrientes.

2.1.3 Microbiologia do reator

Para a degradação da matéria orgânica carbonácea são necessários diferentes grupos de bactérias (Figura 3). O processo se inicia pela hidrólise da matéria orgânica em um substrato mais simples (açúcares, aminoácidos e ácidos graxos), através das bactérias hidrolíticas. Em seguida, entram em ação as bactérias acidogênicas, que degradam esses compostos mais simples em ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos formados são degradados a acetato através das bactérias acetogênicas, produzindo acetato, hidrogênio e gás carbônico. Finalizando o processo, as bactérias metanogênicas (hidrogenotróficas e acetoclásticas) e acetogênicas consumidoras de hidrogênio utilizam o hidrogênio, gás carbônico e o acetato para formação de metano. Existem, também, as bactérias sulfatoredutoras que competem com as metanogênicas e acetogênicas pelo substrato, reduzindo os compostos de enxofre (sulfatos, sulfitos e os compostos sulfurados) a sulfeto de hidrogênio (CHERNICHARO, 1997; TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; VERSIANI, 2005 e CHERNICHARO, 2007).

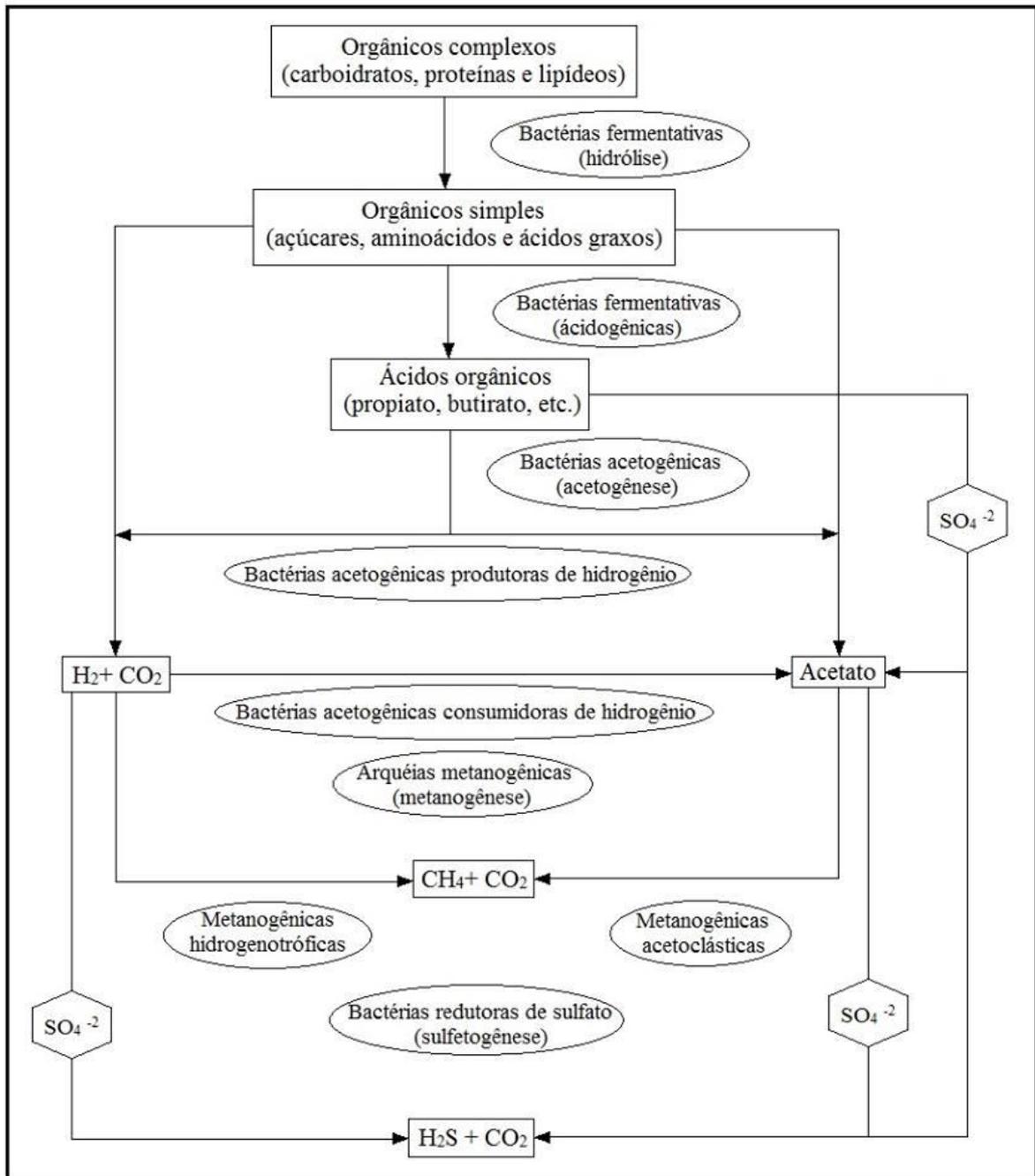


Figura 3 - Digestão anaeróbica da matéria orgânica e os grupos microbianos responsáveis.

Fonte: Lettinga et al., 1996 apud Chernicharo, 1997.

2.1.4 Vantagens e desvantagens

Os reatores UASB apresentam algumas vantagens, segundo Andrade Neto (1997) e Chernicharo et al. (2001), quando comparados aos demais tratamentos biológicos:

- dispensa geração de energia;
- dispensa material de preenchimento;
- eficiente na remoção de matéria orgânica;

- d) curto período de retenção hidráulica (TRH);
- e) elevado tempo de retenção de sólidos (TRS);
- f) requer pequenos volumes para os tanques;
- g) como consequência desses fatores, os custos acabam sendo menores;
- h) possibilidade de produzir energia a partir do biogás;
- i) lodo final estabilizado, facilitando seu destino final;
- j) maior volume de efluente tratado no fim do processo.

Neste tipo de tratamento há uma necessidade maior por um tratamento prévio eficaz para a retenção de material sólido inerte ou de difícil biodegradação, porque seu acúmulo no reator ocuparia grande parte de seu volume, formando um menor volume de manta de lodo, diminuindo sua eficiência consideravelmente. Por se tratar de um tratamento biológico, deve-se atentar para efluentes tóxicos que podem causar prejuízos para a população microbiana. Possui uma população microbiana e a bioquímica de reações complexa e sensíveis à alterações ambientais (NETO, 1997 e VERSIANI, 2005).

Outro fator preocupante é a formação de biogás já que, dependendo da concentração e da vazão liberada de gases metano e carbônico, não é vantajosa a coleta desses para a produção de energia. A composição do biogás liberado por reatores UASB vai além desses dois gases citados, podendo apresentar altas concentrações de nitrogênio e gases sulfídricos, devido à presença de compostos de sulfeto no efluente de origem (ANDRADE NETO, 1997 e CHERNICHARO et al., 2001). Estima-se que esse biogás seja composto conforme as proporções apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição do biogás.

| Composto | Faixa Percentual (%) |
|--|-----------------------------|
| Metano (CH ₄) | 70 – 80 |
| Nitrogênio (N ₂) | 10 – 25 |
| Gás Carbônico (CO ₂) | 5 – 10 |
| Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S) | 0,11 – 0,39 |

Fonte: Glória, 2009 e Souza, 2010.

2.1.5 Gases odoríferos

Esses compostos podem ser liberados em diferentes unidades de tratamento das ETEs, destacando-se as unidades que apresentam processo biológico anaeróbio (ANTUNES e

MANO, 2004; GLÓRIA, 2009). A Tabela 3 apresenta alguns dos possíveis pontos de liberação de odor em uma ETE, a origem e o motivo da presença desses gases nas respectivas etapas e a intensidade.

Tabela 3 - Identificação de alguns pontos de escape de gases odoríferos, os motivos e a intensidade de liberação em cada ponto.

| Unidades de tratamento | Origem | Intensidade |
|--|---|--------------------|
| Gradeamento | Proveniente da matéria orgânica que fica retida nas grades, ou seja, gás residual | Elevado |
| Caixa de Areia | Proveniente de algum resquício de matéria orgânica retida juntamente da areia | Elevado |
| Decantador | Proveniente da decomposição da matéria orgânica | Moderado/ elevado |
| Processos biológicos com biomassa fixa | Proveniente da insuficiência de oxigênio ou de cargas orgânicas acima do calculado no projeto | Moderado/ elevado |
| Digestão anaeróbia | Proveniente da decomposição da matéria orgânica na ausência de oxigênio | Moderado / elevado |
| Leitos de secagem | Proveniente de misturas ineficientes ou da presença de escumas | Moderado / elevado |
| Desidratação mecanizada | Proveniente dos sólidos desidratados e/ ou resultado da adição de produtos químicos | Moderado / elevado |
| Transporte | Proveniente do lodo a ser transportado | Elevado |

Fonte: adaptado Tchobanoglous et al., 2003.

Um projeto ideal de instalação de uma ETE seria em um terreno distante da população, porém, existem dois panoramas distintos que tentam explicar o porquê dessa proximidade acontecer com tanta frequência: a ETE pode ter sido instalada antecipadamente na cidade, mas o crescimento desordenado da população fez com que estas se alojassem no entorno; ou ainda, a estação pode ter sido instalada tardiamente na cidade, não havendo a disponibilidade de instalação em terrenos distante, restando apenas a instalação próxima à população. Em consequência dessa proximidade são constantes as reclamações por parte dessa população em relação ao odor liberado pela ETE. Muitas vezes os moradores tendem a se mudar, o terreno fica desvalorizado e a região estagnada economicamente.

Os gases odoríferos podem causar, também, estresses psicológicos, insônias, perda de apetite, entre outros problemas à população que vive próxima à ETE ou ao corpo d'água no qual o efluente é lançado (BRENNAN, 1993 apud SILVA, 2007).

No geral, os odores são formados por uma mistura complexa de compostos químicos que podem conter enxofre (sulfeto de hidrogênio e mercaptanas), compostos nitrogenados (amônia e aminas), fenóis, aldeídos, álcoois e ácidos orgânicos. A Tabela 4 correlaciona alguns dos compostos mais comumente formadores de gases odoríferos com seus respectivos limites mínimos de sensibilidade, ressaltando que a sensibilidade olfativa pode variar de indivíduo para indivíduo.

Tabela 4 - Substâncias que compõem os gases odoríferos e seus limites de detecção e de identificação nas ETEs.

| Composto | Limite de detecção (ppm) | Limite de identificação (ppm) |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Etanol | 0,6 | --- |
| Sulfeto de Hidrogênio | 0,0004 | 0,0005 |
| Cloro | 0,05 | 0,314 |
| Dióxido de Enxofre | 0,6 | 0,009 |
| Ácido Butanoico | 0,68 | 0,0003 |
| Amônia | 1,5 | 46 ¹ / 0,038 ² |
| Metil Amina | 0,04 | 21 |
| Trimetil Amina | 0,00003 | 0,0004 |
| Mercaptanas | 0,000003 | 0,00002 |
| Indol | 0,00001 | 0,0001 |

Fonte: adaptado de EPA, 2000; Tchobanoglous et al., 2003¹; Glória, 2009; Jeon et al., 2009 e Fernández, 2012².

2.2 Sulfeto de Hidrogênio (H₂S)

A presença de uma grande variedade de gases odoríferos liberados na ETE torna difícil a análise e o tratamento de todos os compostos ao mesmo tempo, por isso é comum direcionar a atenção para algum gás específico.

Segundo Lupatini et al. (2007), o sulfeto de hidrogênio é considerado muitas vezes um indicador da presença de gases odoríferos em ETEs com tratamento predominantemente anaeróbio, pois pode ser detectado pelo olfato humano mesmo em baixas concentrações (0,0005 a 5 ppm) e apresenta um odor característico (“ovo podre”).

2.2.1 Toxicidade

A toxicidade do sulfeto de hidrogênio no ser humano depende diretamente do tempo de exposição e da concentração que este se encontra no meio, podendo causar desde uma simples irritação nos olhos, atuar no sistema nervoso e respiratório até a morte. Quando o gás

reage com metais presentes no organismo formam-se sulfetos metálicos que são responsáveis por perdas na sensibilidade. Até o presente momento não se sabe ao certo se essa exposição é cumulativa ou não, e se seus efeitos podem ser irreversíveis (ANTUNES e MANO, 2004; MAINIER e VIOLA, 2005).

Segundo a EPA (2003), a toxicidade é apresentada após a inalação ou contato direto com a pele e os olhos, podendo apresentar efeitos agudos ou crônicos. Como efeito agudo tem sido apresentado danos aos sistemas nervoso central e respiratório, sendo que níveis de 500 a 1000 ppm causam risco de vida e/ou sequelas respiratórias. Níveis menores podem causar problemas pulmonares e irritações nos olhos, nariz e garganta. Ainda segundo a EPA, existem algumas barreiras na determinação dos limites tanto para os efeitos agudos quanto para os crônicos. No primeiro caso, se deve ao fato de grande parte dos acidentes ocorridos serem resultantes de exposições acidentais às altas concentrações do sulfeto de hidrogênio. Já no caso dos efeitos crônicos, a dificuldade se deve a uma particularidade dessa substância, que em certos níveis de concentração deixa de ser perceptível (150 ppm), causando uma fadiga olfativa, dificultando os estudos em faixas de concentrações intermediárias (abaixo dos níveis de concentração que podem levar a morte). Além disso, como esse gás muitas vezes está sendo liberado concomitantemente com outros gases odoríferos, é difícil estabelecer se as causas diagnosticadas estão relacionadas diretamente e apenas ao sulfeto de hidrogênio.

Deve-se levar em conta que esses valores apresentados de concentrações tóxicas podem variar de indivíduo para indivíduo e, também, estão diretamente relacionados ao tempo de contato. A seguir apresenta-se a Tabela 5 com as concentrações de gás sulfídrico, o tempo de exposição e os efeitos causados pelos mesmos (ANTUNES E MANO, 2004; MAINIER e VIOLA, 2005).

Tabela 5 - Correlação entre a concentração do sulfeto de hidrogênio, tempo de exposição e efeitos nos seres humanos.

| Concentração H₂S (ppm) | Tempo de exposição | Efeitos nos seres humanos |
|--|---------------------------|--|
| 0,0005 – 5 | 1 min | Detecção de odor característico |
| 10 – 30 | 6 – 8 h | Irritação nos olhos, dor de cabeça, náusea |
| 50 – 100 | 0,5 – 1 h | Conjuntivite, dificuldades de respiração |
| 150 – 200 | 2 – 15 min | Perda de olfato |
| 250 – 350 | 2 – 15 min | Irritação dos olhos, edema pulmonar |
| 350 – 400 | 2 – 15 min | Inconsciência, convulsão |
| 500 – 600 | 2 – 15 min | Distúrbios respiratórios e circulatórios |
| 700 – 1000 | 0 – 2 min | Perda de consciência rápida |
| 1000 – 2000 | 0 – 2 min | Colapso respiratório, paralisia, morte |

Fonte: Antunes e Mano, 2004; Mainier e Rocha, 2005; Lupatini et al., 2007.

2.2.2 Limites

Devido à subjetividade na percepção e análise da presença do sulfeto de hidrogênio e à falta de relação dose-efeito, torna-se difícil a criação de normas com limites de tolerância. Algumas normas, citadas na Tabela 6, foram criadas com o intuito de preservação dos trabalhadores e da população exposta a tais odores.

Tabela 6 - Dados de limites de referência do sulfeto de hidrogênio em diferentes localidades.

| Local | Limite |
|--------------|---|
| França | Exposição média de 5 ppm durante 8 h dia ⁻¹ |
| Alemanha | Exposição média de 10 ppm durante 8 h dia ⁻¹ |
| EUA | Limite de 15 ppm por curtos períodos; de 10 ppm para períodos longos; concentração considerada perigosa de 50 ppm |
| Portugal | Concentração admissível de 10 ppm |
| Coréia | Concentração limite de 10 ppm por 8 h; 30 ppm por 30 min; concentração máxima de 50 ppm |
| Brasil | Concentração limite de 8 ppm para uma carga horária semana de no máximo 48 h (Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho N°15) |

Fonte: ATSDR, 1999; Antunes e Mano, 2004; Glória, 2009.

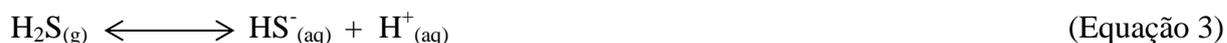
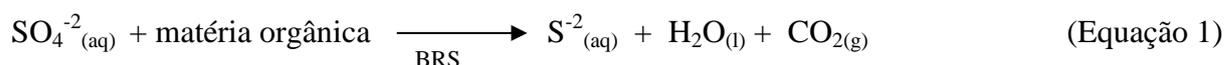
Levando em consideração padrões de emissão na fase líquida, o lançamento de efluentes nos corpos de água para sulfeto tem o limite de 1,0 mg L⁻¹ [S] (CONAMA 430, 2011). Quando se trata do padrão limite considerado para classificação do corpo hídrico, a resolução CONAMA 357 (2005) estabelece que para águas doces o limite de sulfato total é de 250 mg L⁻¹ para corpos hídricos de classe 1, 2 e 3, não apresentando valores limítrofes para águas salinas e salobras. Quanto ao limite de sulfetos (H₂S não dissociados), a mesma resolução apresenta os seguintes valores para águas doces e salinas de 0,002 mg L⁻¹ [S] para classe 1 e 2, e de 0,3 mg L⁻¹ para a classe 3 apenas para águas doces.

Se tratando das emissões gasosas, existem também algumas normas estaduais com os limites de emissões permitidos. No Paraná, emissões acima de 5.000.000 UO h⁻¹ (Unidades de Odor por hora) deverão ser contidas com o uso de tecnologias para a remoção de odor. Em Santa Catarina, o valor limite de percepção para sulfeto de hidrogênio é 0,00047 ppm disponível na Lei n° 5793 de 15 de outubro de 1980, logo, não são permitidas atividades que resultem em concentrações maiores fora do local de emissão. E, em São Paulo o limite para emissão de sulfeto de hidrogênio na água é de 1 ppm, segundo Decreto n° 8.468 de 8 de

setembro de 1976. Na cidade de Uberlândia (MG), o Decreto N° 10.847 (2007) fornece o limite de percepção do sulfeto de hidrogênio em 0,00047 ppm, semelhante a legislação existente em Santa Catarina (SILVA, 2007).

2.2.3 Formação do H₂S

O H₂S pode ser proveniente de despejos de efluentes industriais, usinas de tratamento de resíduos sólidos e estações de tratamento de esgoto. No caso do tratamento de esgoto doméstico, o H₂S é produzido a partir da degradação da matéria orgânica com presença de íons sulfato (SO₄²⁻) no processo biológico anaeróbico. As bactérias redutoras de sulfato (BRS), na ausência de oxigênio, reduzem o íon sulfato para íon sulfeto (S²⁻) que reagirá estabelecendo o equilíbrio com o íon hidrogênio presente no meio, formando então o sulfeto de hidrogênio como demonstrado nas equações 1, 2 e 3 (EPA, 1985 e MAINIER e VIOLA, 2005).



As reações ocorrem em uma relação estequiométrica de 1:1 em mol, ou seja, a partir de 1 mol de sulfato é produzido 1 mol de sulfeto. Considerando que o sulfato é encontrado em esgotos domésticos em concentrações entre 30 e 250 mg L⁻¹, pode-se esperar a formação de 8 a 67 mg L⁻¹ de sulfeto de hidrogênio considerando uma conversão de 80%, segundo WEF (1995, apud GLÓRIA, 2009).

O sulfeto de hidrogênio pode ainda ser formado através da degradação de aminoácidos que contém enxofre como, por exemplo, a cisteína que é transformada em ácido pirúvico (Equação 4) (GOSTELOW et al., 2001).



A espécie de bactéria *Desulfovibrio* é a responsável pela redução do íon sulfato a sulfeto, e dependendo da concentração de oxigênio dissolvido no meio (1,0 mg L⁻¹) a redução

não ocorre devido a inibição da biomassa (EPA, 1985). Segundo Pomeroy e Bowlus (1946) (apud EPA, 1985) a razão ideal para que ocorra a redução é 2:1 de íon sulfato e matéria orgânica, respectivamente. E conforme há excesso de um desses componentes, o outro se torna o limitante para a redução.

O pH e a temperatura são parâmetros relevantes no processo, já que alteram a solubilidade do sulfeto de hidrogênio. Em meio ácido ($\text{pH} < 7$) à 25°C é mantida a forma H_2S dissolvida, como demonstrado em mais detalhes na Figura 4. Observa-se também que a concentração de sulfeto dissolvido (H_2S) é inversamente proporcional ao pH, ou seja, quanto maior o pH menor a quantidade de sulfeto dissolvido e em $\text{pH} < 7$ essa proporção chega a valores maiores de 90%. Já em meio básico ($\text{pH} > 8$) a situação se inverte, e a espécie de maior concentração é a forma ionizada e não volátil (HS^-) (EPA, 1985; GOSTELLOW, 2001).

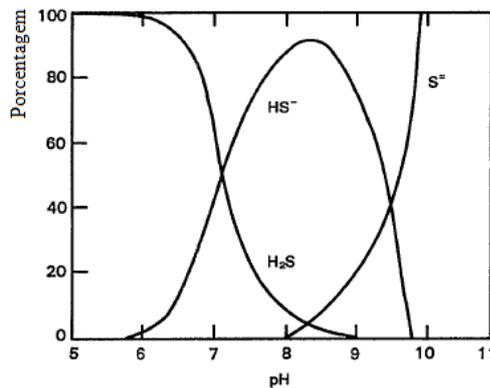
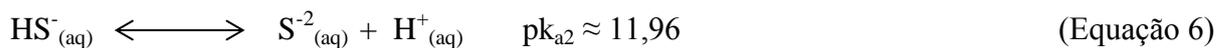
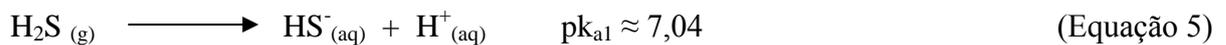


Figura 4 - Influência do pH na formação de sulfeto de hidrogênio.

Fonte: EPA, 1985.

As equações 5 e 6 mostram o pK_a das reações de formação para as três espécies de sulfeto encontradas no meio que são: HS^- , S^{2-} e H_2S .



Considerando que o pH de águas residuárias costumam ser aproximadamente 7,0, as formas mais comumente encontradas são H_2S e HS^- . Para a formação de S^{2-} é necessário um pH muito elevado e, portanto, não é comum encontrar elevadas concentrações de tal espécie. Em reatores anaeróbios, a maior parte do sulfeto produzido permanece na forma dissolvida,

sendo que uma parte fica retida com o lodo e a outra escapa na forma de bolhas constituindo o biogás ou ainda o gás residual.

Com relação a variações de temperatura, ocorrerá uma alteração nas taxas de reações metabólicas e na solubilidade dos gases. Sabe-se que um aumento de 10°C chega a aumentar em 2 vezes a atividade metabólica, caso ocorra uma diminuição da temperatura em 10°C a redução da atividade metabólica ocorre na mesma proporção. Enquanto que a solubilidade dos gases aumenta com uma diminuição da temperatura, ou seja, é inversamente proporcional (EPA, 1985; WEF, 1995 apud GLÓRIA, 2009).

Na presença de metais (ferro, zinco, chumbo e cobre) os compostos sulfurados podem precipitar diminuindo a emissão do sulfeto de hidrogênio. Pode ocorrer também a oxidação química / biológica desses compostos, formando ácido sulfúrico que reage com as estruturas e tubulações das estações de tratamento (Equação 7).



2.2.4 Técnicas para controle e diminuição do H₂S

O sulfeto de hidrogênio pode ser controlado através de metodologias físicas, químicas e bioquímicas. As metodologias bioquímicas são as mais recentes e estão sendo aperfeiçoadas, enquanto os métodos físicos são os mais comumente aplicados e, conseqüentemente, são bem conhecidos. Uns tratamentos visam interromper a formação do sulfeto de hidrogênio, alguns gerar competição biológica no meio e outros tratar o gás já produzido.

Uma maneira de controlar a formação do gás é com injeção de ar a níveis de oxigênio dissolvido acima de 0,5 mg L⁻¹. Essa técnica se mostra vantajosa por não ser tóxica e por reduzir significativamente a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) do esgoto. Um meio de aprimorar a técnica seria utilizando injeção de oxigênio puro, elevando, assim, as concentrações de Oxigênio Dissolvido (OD). A alta pressão resulta em uma maior eficiência da técnica, porém, apresenta a desvantagem de um maior risco com incêndios (EPA, 1985). O sulfeto de hidrogênio apresenta uma faixa de inflamabilidade de 4,3 a 46% em volume, enquanto o metano apresenta a faixa de 5 a 15% em volume (AIR LIQUIDE, 2010).

Outra metodologia bastante estudada é a aplicação de nitrato que, segundo Heukelelekian (1943 apud ZHANG et al., 2007), a redução do nitrato compete com a redução do sulfato. O primeiro é reduzido preferencialmente e, conseqüentemente, há uma menor

formação do sulfeto de hidrogênio, isto ocorre em ambientes com baixas concentrações de oxigênio dissolvido. A principal desvantagem desse processo é a possibilidade de formação de amônia (NH_3), que também é um gás odorífero tóxico, e mesmo em pequenas concentrações gera desconforto.

Esses dois últimos processos se baseiam no aumento do potencial redox, porém, existem métodos que inibem a atividade biológica de formação do sulfeto de hidrogênio, atuando na produção de H_2S . O uso de hidróxido de sódio (NaOH) para a elevar o pH acima de 9,0 é capaz de formar preferencialmente a espécie iônica HS^- , como demonstrado na Figura 4 (ZHANG et al., 2007). O pH deve ser mantido em torno de 9 para que a reação continue ocorrendo favoravelmente e isto pode ser desfavorável para o pós tratamento do esgoto, como no caso de desinfecção, gerando um aumento nos custos devido a uma nova intervenção no pH. Outra solução, é realizar um tratamento de choque, elevando o pH a faixa de 12,0 – 13,0 no qual ocorrerá a inativação da bactéria responsável pela produção do sulfeto de hidrogênio, mas também será necessário uma correção do pH para os tratamento seguinte, encarecendo o processo (EPA, 1985).

As técnicas citadas anteriormente visam à diminuição da produção do H_2S . Existem processos químicos para a remoção ou diminuição do composto já formado. Segundo Antunes e Mano (2004), as técnicas mais comumente empregadas para o tratamento de gás odorífero já formado nas ETEs são:

- a) adsorção gás-líquido (ou lavagem química) - um líquido com ou sem aditivos químicos entra em contato com o ar poluído, e o sulfeto de hidrogênio é transferido da fase gasosa para a fase líquida;
- b) adsorção gás-sólido – o sulfeto de hidrogênio é adsorvidos por um material sólido como o caso da adsorção em carvão ativado, ou seja, ocorre transferência do composto odorífero da fase gasosa para a fase sólida;
- c) tratamento biológico - microrganismos são responsáveis pela decomposição do sulfeto de hidrogênio (como os biofiltros simples ou umidificados) e
- d) tratamento térmico - processos de combustão e oxidação à elevadas temperaturas destroem o sulfeto de hidrogênio.

2.3 Adsorção Com Carvão

A adsorção baseia-se na interação entre as moléculas de compostos orgânicos voláteis (adsorvato) e o material adsorvente. No caso do sulfeto de hidrogênio, a adsorção ocorre nas

fases gasosa/sólida e o adsorvente deve ter afinidade pelo composto odorante. Em um processo de adsorção, as moléculas ou átomos ou íons do composto odorífero são transferidas para superfície sólida. Essa transferência pode ocorrer por ligação química ou através de forças mais fracas como as forças intermoleculares de Van der Waals, 20 kJ (SOARES, 2001).

Esse processo apresenta algumas vantagens, como:

- a) baixo custo operacional;
- b) baixo tempo de retenção e, conseqüentemente,
- c) pequena área (podendo o material adsorvente tanto ser distribuído em alguma unidade de tratamento já em andamento como, também, construir filtros de adsorção).

O meio adsorvente mais utilizado tem sido o carvão, podendo ser encontrado na forma de pó, granular, combinado com tecidos ou em fibras. É conhecido como carvão diversos materiais carbonosos que apresentam como principais características a alta porosidade, o que confere ao material a alta capacidade adsorptiva desejada (SOARES, 2001).

O carvão ativado é comumente utilizado como adsorvente no processo de adsorção para tratamento de água, controle de emissão de poluentes, purificação e armazenamento de gases, catalisadores e suportes catalíticos. Segundo Le Cloirec et al. (s.d., apud BALBINOT, 2010), estudos revelam que a capacidade máxima de adsorção de moléculas de sulfeto de hidrogênio gasoso no carvão ativado é de 30 mg g⁻¹. O valor apresenta-se bem abaixo dos demais compostos apresentados pelo autor como: benzeno (240 mg g⁻¹), fenol (300 mg g⁻¹) e tolueno (290), entre outros. Porém, ainda assim a capacidade adsorptiva pode ser considerada alta e o uso do carvão ativado continua sendo uma boa escolha.

2.4 Carvão Ativado

O carvão ativado pode ser produzido a partir de materiais que apresentam forma microcristalina, não grafítica que passam por processos físicos ou químicos para aumentar a porosidade interna, apresentando área superficial específica da ordem de 500 a 1500 m² g⁻¹, (CLAUDINO, 2003). Assim, os principais materiais que servem de matéria-prima para a confecção do carvão ativado são: madeira, hulha, lignina, casca de coco, grãos de café, bambu, quitosana, entre outros (RAMOS et al., 2009).

A eficiência do carvão ativado para uma determinada finalidade está relacionada com sua superfície química e a estrutura dos poros. A estrutura dos poros é resultante do método

utilizado para o processamento do carvão, enquanto a maioria de suas propriedades está relacionada com o material precursor.

A fabricação de carvão ativado ocorre basicamente em duas etapas: a carbonização e a ativação do material precursor.

a) Carbonização – baseia-se na pirólise (tratamento térmico) do material de origem, com temperatura em torno de 400°C e ambiente inerte. A temperatura elevada é capaz de remover os compostos voláteis (CO, H₂, CO₂ e CH₄) tornando a matéria prima homogênea com alto teor de carbono e uma maior porosidade e

b) Ativação – consiste na desobstrução dos poros, visando o aumento da área superficial. Pode ser um processo físico (através de injeção de gases) ou químico (uso de reagentes químicos) (SOARES, 2001; RAMOS et al., 2009).

2.4.1 Caracterização do carvão ativado

O desempenho desse material tem ligação direta com a sua superfície química e com a estrutura dos poros (SOARES, 2001; CLAUDINO, 2003; FLORIDO, 2011). Um gás pode ser adsorvido por um material poroso devido a sua forma e tamanho de suas moléculas ou das características da parede deste material.

2.4.1.1 Porosidade

As diferenças de adsorção entre um carvão e outro muitas vezes podem ser explicadas pelos poros do material. Os poros (Figura 5) podem ser abertos (A) ou fechados (F), os primeiros apresentam comunicação com a parte externa da superfície do material ao contrário do segundo. Existem ainda os poros que servem para transporte de um fluido (T) e podem, ainda, apresentar poros interligados (G) que não contribuem para este transporte (G) (GREGG, 1982 apud SOARES, 2001; FLORIDO, 2011).

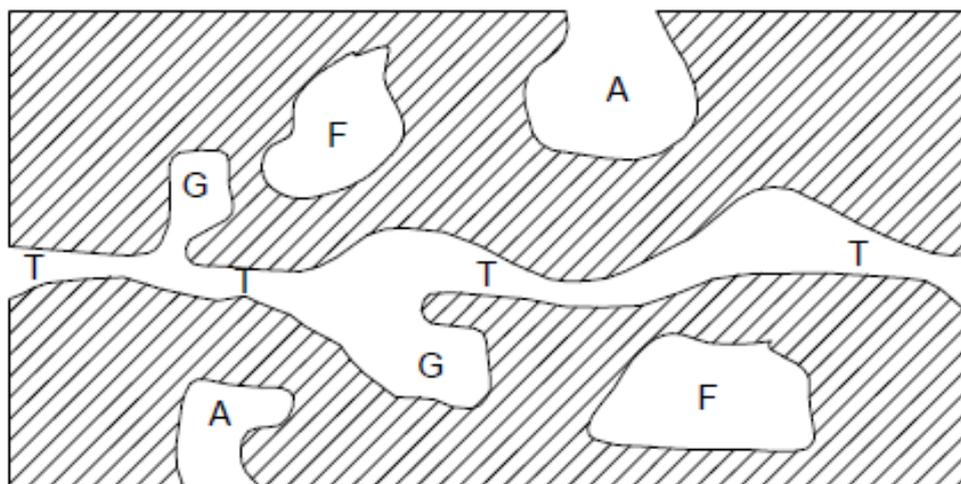


Figura 5 - Esquema demonstrando os tipos de poros quanto a forma: poro de transporte (T), poro aberto (A), poro fechado (F), e poro tipo gaiola (G).

Fonte: Gregg, 1982 apud Soares, 2001.

Há ainda que se considerar o diâmetro médio dos poros do carvão ativado, dependendo do diâmetro ele será ideal na adsorção de um determinada molécula com tamanho condizente. Em relação a esse parâmetro, os poros do carvão ativado podem ser microporos ($\phi < 2\text{nm}$); mesoporos ($2 < \phi < 50\text{ nm}$) e macroporos ($\phi > 50\text{nm}$). Na Figura 6 apresenta-se um esquema do tamanho dos poros de um carvão e também qual método é comumente utilizado para a determinação do tamanho destes poros.

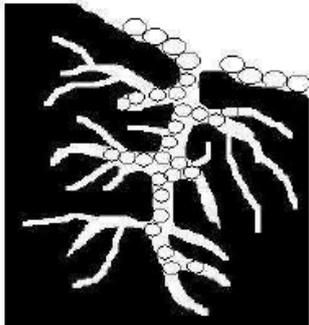
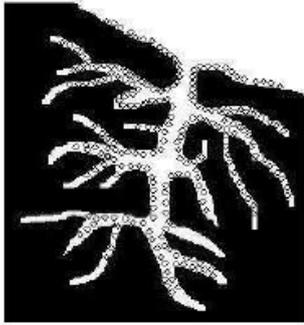
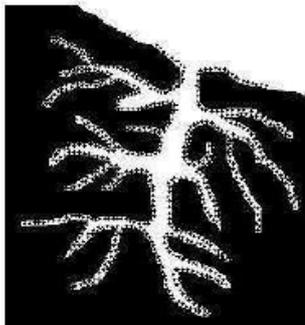
| Macroporos > 50 nm | Mesoporos > 2 nm e < 50 nm | Microporos < 2 nm |
|--|---|--|
| <p>MACROPOROS (Melaço)</p>  | <p>MESOPOROS (Azul de Metileno)</p>  | <p>MICROPOROS (Iodo)</p>  |

Figura 6 - Esquema dos tamanhos dos poros de um carvão, seus respectivos diâmetros e métodos de determinação.

Fonte: Florido, 2011.

Quanto menor a molécula do adsorvato, maior será a área externa disponível do adsorvente e maior será a taxa de adsorção. Porém, no caso de adsorventes altamente porosos, o tamanho da partícula não influencia diretamente (FLORIDO, 2011).

2.4.1.2 Superfície Química

Além da estrutura dos poros deve ser considerada a superfície química do carvão. Os heteroátomos podem aparecer nos carvões ativados devido a uma carbonização mal feita, ou uma ligação durante a ativação ou ainda devido a outros tratamentos. Esses se ligam ao carvão ativado na forma de grupos funcionais que podem ser ácidos que são grupos associados ao oxigênio (carboxilas, lactonas e fenóis) ou básicos (piranos, éter, hidroxilas e carbonilas) (CLAUDINO, 2003; FLORIDO, 2011).

Os grupos ácidos possuem caráter polar, que favorece o processo de troca iônica, assim esse material terá mais tendência a adsorver cátions (FLORIDO, 2011).

2.4.1.3 Capacidade adsortiva

Além dos poros e da superfície de um material adsorvente, é interessante conhecer sua capacidade de adsorção que esta diretamente relacionada com a pressão (no caso de gases) ou a concentração (no caso de líquidos) e a temperatura.

A adsorção pode ocorrer devido às forças físicas, como a forças de Van der Waals, que são mais fracas e, por isto, permitem que o material adsorvido se desprenda da superfície do material adsorvente (dessorção). E pode ocorrer devido às interações químicas, que são mais fortes tornando o irreversível (quimiossorção) (SOARES, 2001; CLAUDINO, 2003; FLORIDO, 2011).

Para a representação de dados de equilíbrio de adsorção são criadas curvas conhecidas como isotermas, onde a temperatura permanece constante e a pressão ou concentração varia. Para esse tipo de sistema sólido – gás (líquido) tem-se teorias com equações empíricas ou equações derivadas necessárias para a extrapolação de dados.

A isoterma considerada mais simples é a de Henry, considera-se uma concentração baixa de soluto, que não há interação entre as moléculas do adsorvato e que não ocorre uma saturação dos sítios (FLORIDO, 2011). Essa teoria é descrita pela equação 8:

$$Q_e = K_h \times C_e \quad \text{(Equação 8)}$$

onde:

Q_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (mg g^{-1});

K_h = constante de partição entre fases ($L g^{-1}$);

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida ($mg L^{-1}$).

A teoria da monocamada de Langmuir se baseia na mobilidade das moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente e com isso, à medida que mais moléculas são adsorvidas, forma-se uma monocamada sobre a superfície do material. Assim, a capacidade adsorvativa é a quantidade de gás que pode ser adsorvida em uma única camada cheia. Considera que cada poro é capaz de adsorver apenas uma molécula, e que não há interação entre as moléculas adsorvidas e os poros ativos. Essa teoria considera número finito de sítios, e segue a Equação 9 (SOARES, 2001; FLORIDO, 2011):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Equação 9})$$

onde:

Q_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida ($mg g^{-1}$);

b = constante relacionada com o calor de adsorção ($L mg^{-1}$);

Q_m = capacidade da monocamada ($mg g^{-1}$);

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida ($mg g^{-1}$).

A teoria de multicamadas de BET introduziu algumas hipóteses na teoria de Langmuir. Essa nova teoria admite que pode formar uma camada sobre a outra e considera apenas as forças verticais entre adsorvente e adsorvato. Na Figura 7 é demonstrado um esboço das isotermas formadas a partir dessa teoria, sendo que cada uma está relacionada ao tipo de poro envolvido no processo de adsorção. Assim sendo, a isoterma I está relacionada aos microporos com diâmetro de poros maiores que os da molécula do adsorvato, e portanto atingindo a saturação observada pelo platô. A tipo II está relacionada a sistemas não porosos com adsorção em multicamadas. Na tipo IV o processo de dessorção não coincide com a adsorção devido a presença de finos capilares, e a presença de mais de um patamar indica a formação de camadas, neste caso o diâmetro dos poros é maior que o das moléculas indicando mesoporos. E ainda as isotermas tipos III e V estão relacionadas com interações fracas em poros macro e mesoporos, nestas ocorrem uma adsorção pequena inicial seguida de uma adsorção maior devido a interação entre as moléculas, formando multicamadas e sendo ambas relacionadas aos microporos (SOARES, 2001; CLAUDINO, 2003; FLORIDO, 2011).

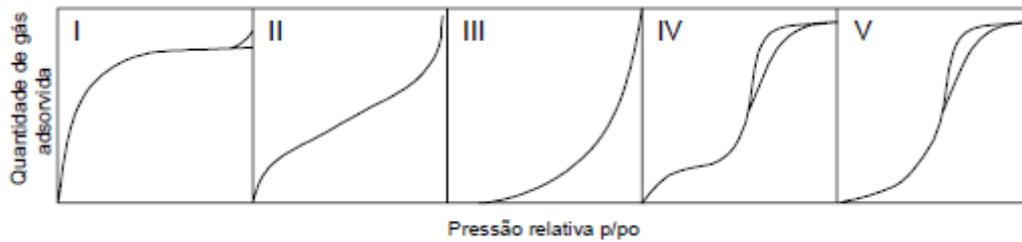


Figura 7 - Isothermas de BET.
 Fonte: BET, 1938 apud Soares, 2001.

A Equação 10, abaixo, trata da linearidade da teoria das multicamadas:

$$\frac{1}{V[(P_0/P - 1)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

V = volume de gás adsorvido a pressão P (L);

V_m = volume de gás requerido para formar a monocamada (L);

P/P₀ = pressão relativa do adsorbato;

C = constante de adsorção.

Existe ainda a isoterma de Freundlich, mais comumente empregada no caso de carvão ativado, considera as energias superficiais heterogêneas, porém, não se ajusta para altas pressões e baixas temperaturas. Assim, a equação 11 representa o ajuste da isoterma de Freundlich.

$$\frac{X}{M} = kC^{1/n}, \quad n > 1 \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

X/M = razão entre o número de mols do soluto adsorvido e a massa do adsorvente (mol g⁻¹) (equivale a Q_e em equilíbrio com C_e);

k = constante de adsorção (L mg⁻¹);

n = avalia a intensidade de adsorção.

Através dessa equação pode-se inferir sobre a adsorção do carvão ativado. Sabe-se que valores altos de k e n representam uma alta adsorção por parte do carvão.

Florido (2011) apresenta, ainda, uma classificação das isothermas apresentadas por Weber e Chakravorti (1974) que as dividia em: irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e não-favorável (Figura 8). A isoterma linear apresenta uma relação direta entre a massa de adsorbato retida no adsorvente e a concentração de adsorbato na solução. As mais

desejadas são as que apresentaram forma convexa, pois neste caso são adsorvidas grandes quantidades mesmo em pequenas concentrações de adsorvato no meio. As irreversíveis formam uma ligação estável entre o adsorvente e o adsorvato, não sendo possível a dessorção desse adsorvato.

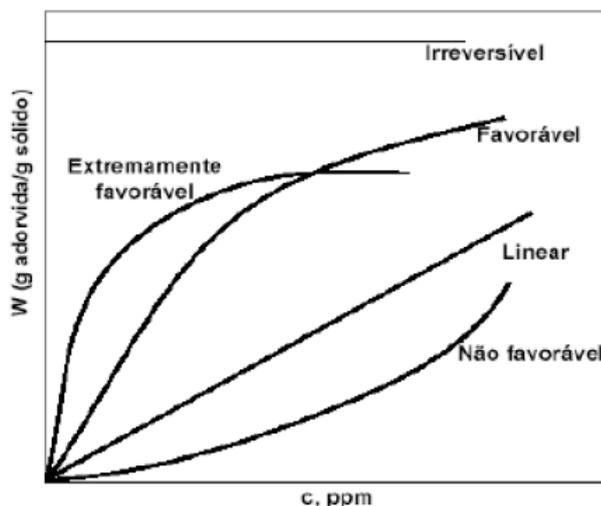


Figura 8 - Classificação de isoterma segundo Weber e Chakravorti.

Fonte: Weber e Chakravorti, 1974 apud Florido, 2011.

Para o dimensionamento do reator de adsorção é necessário conhecer a capacidade de adsorção do material poroso; ao atingir a saturação este pode passar por processos de regeneração para diminuir os gastos com aquisição de novo material adsorvente. Segundo Filho (2001), para avaliar a quantidade de material a ser utilizado e para definir-se a altura da coluna, é necessário determinar a concentração inicial do gás, a concentração de equilíbrio e o tempo do ciclo de regeneração do material adsorvente.

Em estudos para avaliar a adsorção de sulfeto de hidrogênio em coluna de carvão ativado impregnado com solução alcalina de hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) observou-se que a adsorção do gás pelo carvão ativado é potencializada quando este é impregnado com estas substâncias alcalinas. Destaca-se o hidróxido de sódio como o maior potencializador da adsorção pelo carvão ativado, com uma solução de 50 mg de NaOH por grama de carvão obteve-se um aumento de cinco vezes na adsorção do sulfeto de hidrogênio (TSAI et al., 2001).

Le Leuch et al. (2003) apresentou em seu estudo uma comparação entre diferentes carvões ativados granulares, esperava-se que pela molécula de H_2S ser pequena o carvão com maior número de microporos tivesse uma adsorção maior. Porém, o que se observou é que o

carvão WWP3 com 93% de microporos e $976 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ apresentou uma maior adsorção do que o carvão VS15 com 96% de microporos e $1480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Observou-se que a homogeneidade dos poros aumenta a dispersão dos centros ativos nos quais o H_2S pode ser oxidado, o que confirma que o tratamento de sulfeto de hidrogênio com carvão ativado não baseia-se apenas em um processo físico de adsorção mas também em reações de oxidação. No caso do estudo, a presença de grupos de oxigênio apresentados no carvão WWP3 foi fundamental para que ocorresse a oxidação do sulfeto de hidrogênio apresentando uma maior redução do gás em comparação ao carvão VS15. Além disso, o carvão WWP3 apresentou superfície química preferencialmente básica, sendo o sulfeto de hidrogênio uma molécula ácida, as superfícies básicas tendem a favorecer o processo de adsorção. Esses estudos mostram a importância das análises de caracterização do carvão para ser possível uma previsão do tipo de processo que está ocorrendo no material adsorvente.

Asaoka et al. (2012) realizou estudos para avaliar a adsorção de sulfeto de hidrogênio em cinzas de carvão granulado que são subprodutos provenientes de usinas termoelétricas no Japão, cerca de 12 mega toneladas anualmente. Avaliou-se a capacidade de adsorção de sulfeto de hidrogênio aquoso nas cinzas de carvão granular adicionando-se 50 mL de solução de H_2S de 8 e 85 mg de S L^{-1} em frascos do tipo DBO com pH ajustado em 8,2 contendo carvão, e foi medida a concentração de sulfeto de hidrogênio. Realizou-se também um controle sem o uso de carvão para avaliar a perda de sulfeto de hidrogênio por volatilização. Quando comparados com o controle, os frascos com o carvão apresentaram uma diminuição na concentração de sulfeto de hidrogênio significativa. Os frascos de 8 e 85 mg S L^{-1} (ou seja, 250 e 2660 $\mu\text{mol L}^{-1}$) caíram para < 3 e 220 $\mu\text{mol L}^{-1}$ após 3 e 7 dias, respectivamente. Segundo os autores parte dessa diminuição na concentração do sulfeto de hidrogênio se deve a ocorrência de oxidação, formando-se o íon sulfato na solução. Nas amostras de 8 mg S L^{-1} , 25% do H_2S foi oxidada para íons sulfato e 59% foi adsorvido pelo carvão, enquanto para as amostras de 85 mg S L^{-1} esses valores foram de 13 e 63%, respectivamente.

3. METODOLOGIA

A pesquisa consistiu em testar três materiais distintos (carvão ativado, carvão não ativado e solo), para avaliar a capacidade adsorptiva destes perante o sulfeto de hidrogênio. Para isso, primeiramente, foi medida a liberação do sulfeto de hidrogênio na ETE e os materiais foram caracterizados. Após o estudo dos materiais, foram analisadas as condições de operação da ETE pela análise de determinados parâmetros de qualidade, fazendo um monitoramento da entrada e saída da ETE e também avaliando a entrada e a saída propriamente do reator UASB. Essas análises preliminares foram tratadas como testes laboratoriais, pois foram executadas na maior parte no Laboratório de Saneamento da Unifei, Itajubá / MG.

Concluída essa etapa inicial, foram levantados dados da percepção da população ao redor da ETE, pela aplicação de questionários. Essa etapa se repetiu após o tratamento do odor, para verificar se houve mudanças significativas nas respostas.

Então, foram confeccionados filtros com os materiais adsorventes selecionados, e a estrutura foi instalada na saída de biogás do reator UASB. Essa etapa foi acompanhada durante um período, fazendo a análise do biogás. As duas últimas etapas serão tratadas como testes em escala real, pois foram executadas inteiramente no Bairro Estância, na cidade de Itajubá /MG, onde está localizada a ETE em questão.

A seguir serão detalhados os procedimentos para a realização dessas etapas.

3.1 Local de Estudo

O estudo foi realizado em uma estação de tratamento de esgoto compacta do bairro Estância, na cidade de Itajubá / MG, localizada na latitude $-22^{\circ} 28' 47.02''$ e longitude $-45^{\circ} 25' 40.65''$.



Figura 9 - ETE do bairro Estância, em Itajubá/MG.

Fonte: arquivo pessoal.

Inaugurada no dia 03 de setembro de 2011 por um convênio da Secretaria de Estado de Desenvolvimento Regional e Política Urbana de Minas Gerais (Sedru) e a Prefeitura de Itajubá, a ETE encontra-se numa região rural e visa atender aproximadamente 240 moradores. Os moradores dessa região vinham sofrendo com degradação ambiental da área e transmissão de doenças devido ao lançamento do esgoto diretamente no rio próximo (Itajubá, 2011).

O bairro conta com duas estações de tratamento de esgoto compactas, e cada uma é constituída de gradeamento, reator UASB, filtro anaeróbio e poço de visita (Figura 9 e 10).

Portanto, o tratamento baseia-se em processos anaeróbios, que visam uma eficiência total de 80 a 88% de remoção da DBO (Itajubá, 2009). Com a ETE, os efluentes produzidos pela comunidade que antes eram lançados *in natura* no ribeirão Estância, com deságue no rio Sapucaí, passaram a ser tratados.

Inicialmente são retidos os sólidos grosseiros dos esgotos domésticos na caixa de gradeamento e os esgotos são encaminhados para o reator UASB, onde ocorre a primeira etapa de tratamento biológico. A segunda etapa de tratamento biológico é realizada no filtro anaeróbio (reator anaeróbio de leito fixo).

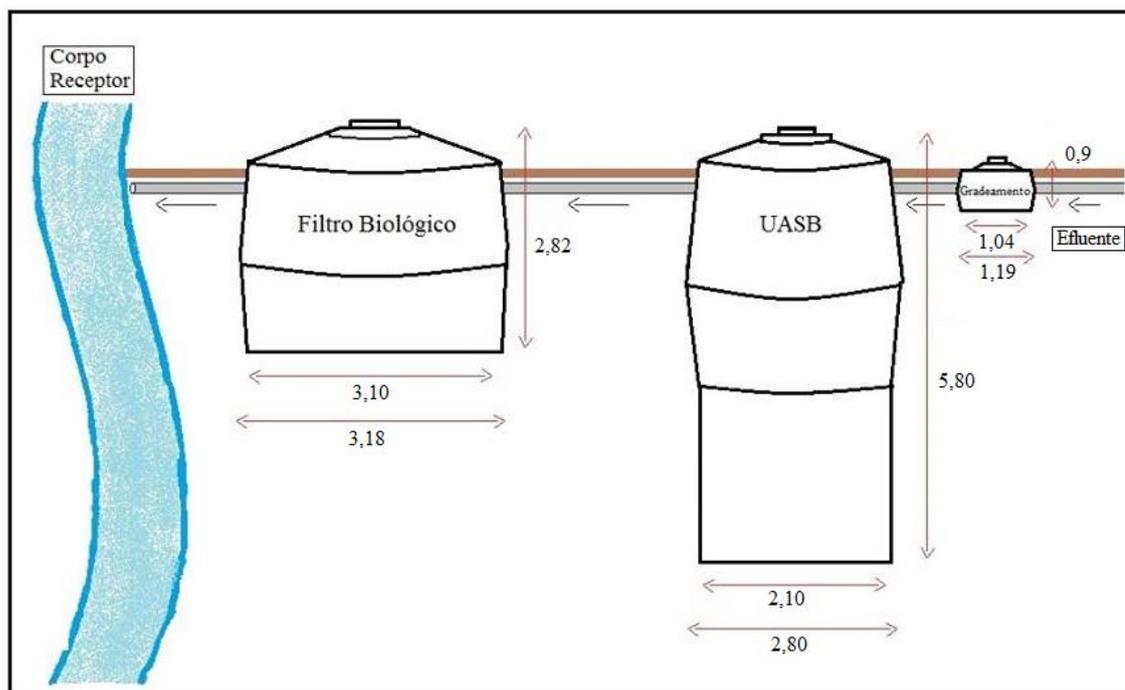


Figura 10 - Esquema das unidades de tratamento da ETE do bairro Estância.

A ETE foi projetada para o tratamento de uma média de 24.000 L de esgoto sanitário gerado diariamente, sendo então a vazão média esperada de $0,28 \text{ L s}^{-1}$ e a vazão máxima $0,50 \text{ L s}^{-1}$. A carga orgânica esperada é de 8,16 kg de DBO por dia (Itajubá, 2009).

O lodo em excesso é removido por caminhões limpa-fossa contratados pela prefeitura da cidade de Itajubá, responsável pela ETE. E os sólidos removidos da caixa de gradeamento são encaminhados para o aterro sanitário de Itajubá - MG (Itajubá, 2009).

3.2 Medida de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ na Atmosfera das Unidades

Para a avaliação preliminar da produção e liberação do sulfeto de hidrogênio na ETE foi feito um acompanhamento por um dia das 07:00 às 19:00 horas, no qual foi medido o H_2S através de um detector de gás digital da marca Instrutherm modelo DG-500 com sensor eletroquímico capaz de quantificar sulfeto de hidrogênio na faixa de 10 a 100 ppm. As leituras foram realizadas em intervalos de 30 minutos em cada unidade de tratamento (gradeamento, reator UASB e filtro anaeróbio) e os dados obtidos serviram para a construção de um gráfico relacionando o horário da leitura com a concentração de gás encontrada nas três unidades de tratamento, mostrados na Figura 10.

3.3 Caracterização dos Materiais Adsorventes

O carvão ativado utilizado é da marca Calgon Carbon, o carvão não ativado é um refugo, e o solo é proveniente do próprio bairro Estância com perfil A e de coloração avermelhada indicando a presença de ferro. O carvão ativado e o vegetal foram caracterizados em triplicata quanto ao pH, grupos básicos e ácidos, número de iodo, tamanho das partículas (granulometria), teor de umidade, cinzas, densidade aparente e capacidade adsortiva, segundo a Tabela 7.

Tabela 7 - Análises de caracterização do carvão ativado e do carvão não ativado e o método utilizado.

| Análise | Método | Materiais | Referência |
|----------------------|----------------|--|-----------------------|
| pH | Potenciometria | pH-metro Digimed modelo DM-20 | ASTM D3838-80 (1999) |
| Cinzas | Gravimetria | Bomba a vácuo Dicim, mufla Fornitec modelo 3058 e estufa Biopar modelo 51505 ^a | ASTM D2866-94 (1999) |
| Densidade Aparente | Volumetria | Balança analítica Shimadzu modelo IUY220 | ABNT NBR 12076 (1991) |
| Número de Iodo | Iodometria | Agitador magnético Fisatom e chapa aquecedora Tecnal modelo TE0852 | ABNT MB 3410 (1991) |
| Superfície Química | Boehm | Agitador magnético Fisatom e chapa aquecedora Tecnal modelo TE0852 | GUIMARÃES (2006) |
| Teor de Umidade | Gravimetria | Estufa Biopar modelo 51505 ^a | ASTM D2867-04 (1999) |
| Granulometria | --- | pH-metro Digimed modelo DM-20 | ABNT NBR 12075 (1991) |
| Capacidade Adsorviva | --- | --- | XU et al. (2010) |
| MEV – EDS | --- | Microscópio eletrônico de Varredura Zeiss EVO MA 15 com metalizador Quorum Q 150R ES e BRUKER X Flash 6110 | ROCHA (2006) |

No Anexo A são descritas as metodologias utilizadas para a caracterização dos materiais, sendo as metodologias repetidas para o carvão ativado e para o carvão não ativado.

3.4 Análise dos Parâmetros de Qualidade na ETE

Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros que foram analisados e os pontos de coleta onde foram coletadas amostras do efluente para realizar tais análises.

Foram realizadas coletas em 9 dias diferentes, para se ter um panorama do funcionamento da ETE. As coletas eram feitas de 20 em 20 min durante o período das 08:00

às 16:00 horas e as vazões eram medidas em cada coleta com auxílio de um balde volumétrico e um cronômetro, essa etapa foi realizada na ETE do bairro Estância. Depois foi montada uma amostra composta por dia considerando a vazão do ponto em cada coleta, essa etapa e a análise dos parâmetros foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Unifei.

Tabela 8 - Parâmetros analisados, pontos da coleta e método analítico (APHA, 1998).

| Parâmetro | Ponto de coleta | Método Analítico | Materiais | Referência |
|---------------------------|---|--|---|--|
| Temperatura | --- | (Método 2550-B) | Termômetro | APHA, 1998 |
| pH | P _{entrada} , P _{UASB} , P _{saída} | Potenciometria (Método 4500-H ⁺ -B) | pH-metro Digimed modelo DM20 | APHA, 1998 |
| Alcalinidade | | Titulometria Potenciométrica (Método 2320-B) | Balança Shimadzu modelo AUY 220 pH-metro: Digimed modelo DM20 | APHA, 1998 |
| Série de sólidos | | Gravimetria (Método 2540) | Estufa marca Biopar modelo 51505A Mufla marca Fornitec modelo 3058 | APHA, 1998 |
| DQO | | Fotometria (Método 5560-C) | Kit para análise de DQO TNT 822 (20 – 1500 mg L ⁻¹) Digestor Nova técnica Fotômetro marca HACH modelo D2800 | APHA, 1998 |
| Ácidos orgânicos voláteis | | Titulometria (Método 5560-C) | Centrífuga Excelsa II modelo 206 BL Chapa de aquecimento Tecnal modelo TE0852 pH-metro Digimed modelo DM-20 Agitador magnético Fisatom | APHA, 1998 |
| Nitrogênio Total | | Fotometria (Kit) | Kit para análise de NT LR TNT 826 (1 - 16 mg L ⁻¹) Kit para análise de NT Cell Test HR 114763 (10 – 150 mg L ⁻¹) Digestor Nova Técnica Fotômetro marca HACH modelo D2800 | --- |
| Nitrogênio de Kjeldhal | | Titulometria (Método 4500-N _{org} -B) | Digestor Nova Técnica Fracos de Kjeldhal Destilador Nova Técnica pH-metro Digimed modelo DM20 Agitador magnético Fisatom | APHA, 1998 |
| Sulfeto | | Iodometria (Método 4500-S ⁻² F e H) | pH-metro Digimed modelo DM-20 | APHA, 1998, adaptado de SÁ (2011) |
| H ₂ S(gás) | | Reator UASB | Titulometria (Método 4500-J-S ⁻²) | Bomba a vácuo Dicim pH-metro Digimed modelo DM-20 |

Sendo P_{entrada} a coleta na entrada da unidade de gradeamento (esgoto bruto), P_{UASB} coleta após o tratamento no UASB, P_{saída} ponto de coleta no local de despejo do efluente tratado no ribeirão (Figura 11).

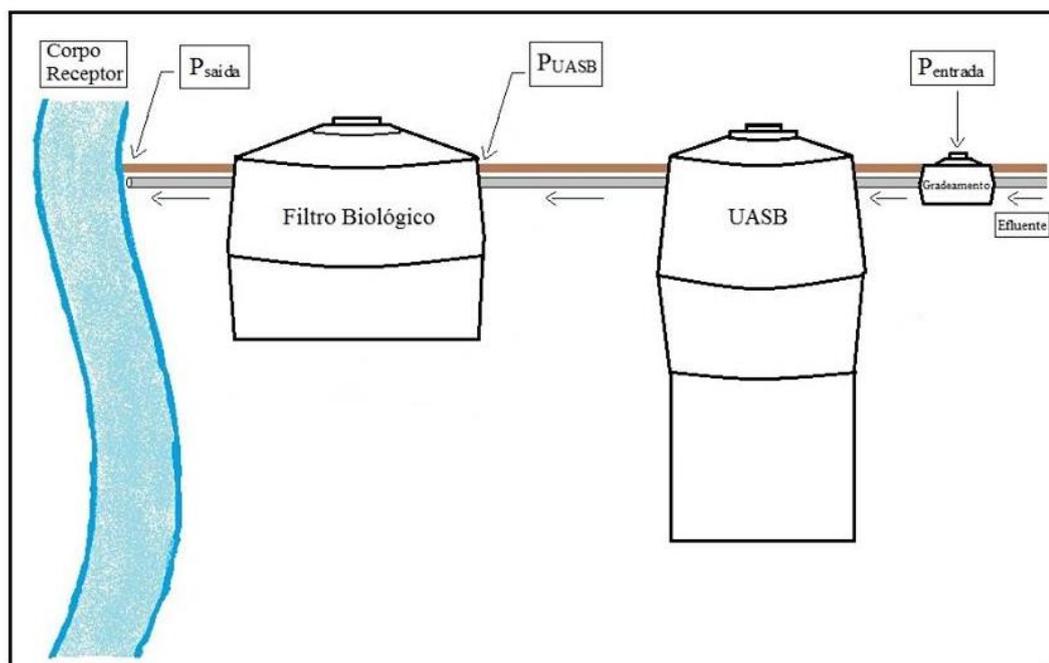


Figura 11 - Esquema identificando os pontos de coleta na ETE.

O sulfeto de hidrogênio foi coletado na saída de gás do reator UASB (Figura 12).



Figura 12 - Saída de gases do reator UASB.

Fonte: Arquivo Pessoal.

No Anexo B são descritas as metodologias utilizadas para a análise dos parâmetros e qualidade da ETE.

3.5 Filtros

Os filtros foram montados previamente no Laboratório de Saneamento da Unifei e posteriormente foram instalados na ETE do Bairro Estância, Itajubá/ MG.

Para a confecção dos filtros foi utilizado um tubo PVC 50 mm, com 4,5 mm de espessura e altura 30 cm. Foi montada uma estrutura para suporte dos filtros e instalado um rotômetro na saída do biogás do reator, para controle da pressão.

Próximo à entrada do biogás em cada filtro foram instalados registros para ter o controle da entrada do biogás e facilitar a leitura na entrada. Os pontos de coleta e leitura do gás eram fechados em dois dos três filtros com presilhas no momento em que um destes eram analisados, para não influenciar a vazão de gás e facilitar a detecção.

Como mostra o esquema, um filtro foi preenchido com carvão ativado, com carvão não ativado e com carvão não ativado e solo. O carvão ocupa 70% em altura de cada filtro e o solo completou com 30% de altura no último filtro para comparação (Figura 13 e 14).

Para preencher o volume estimado de 70% em altura com carvão e 30% em altura com solo, foram necessários: aproximadamente 180 g de carvão ativado, 140g de carvão não ativado e 178g de solo.

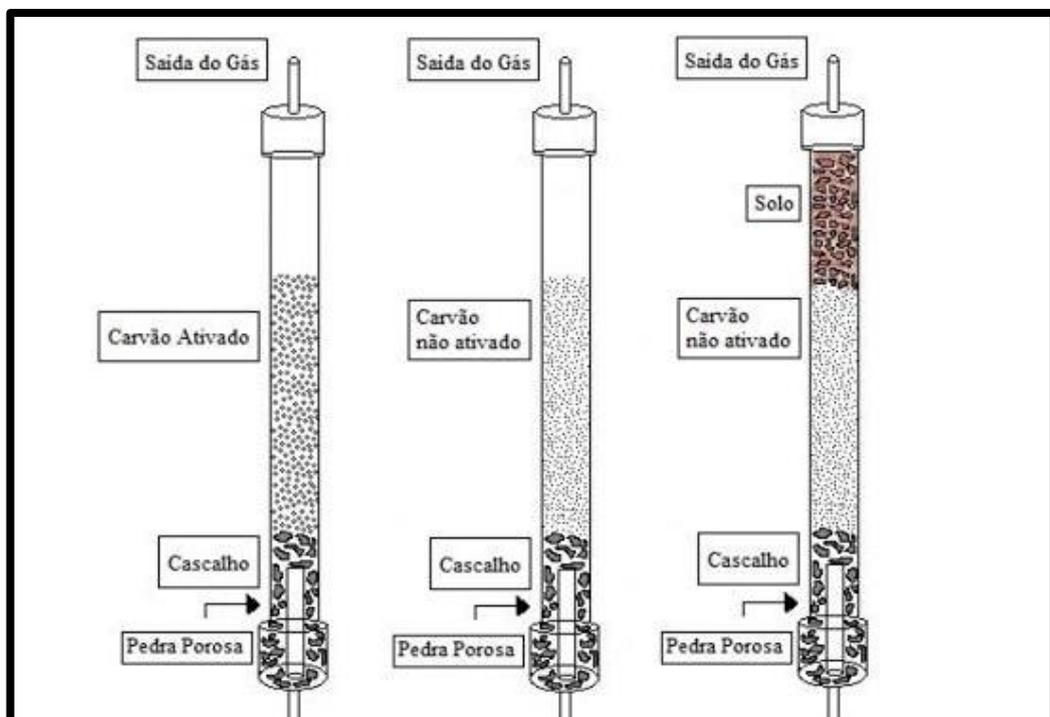


Figura 13 - Composição dos filtros.

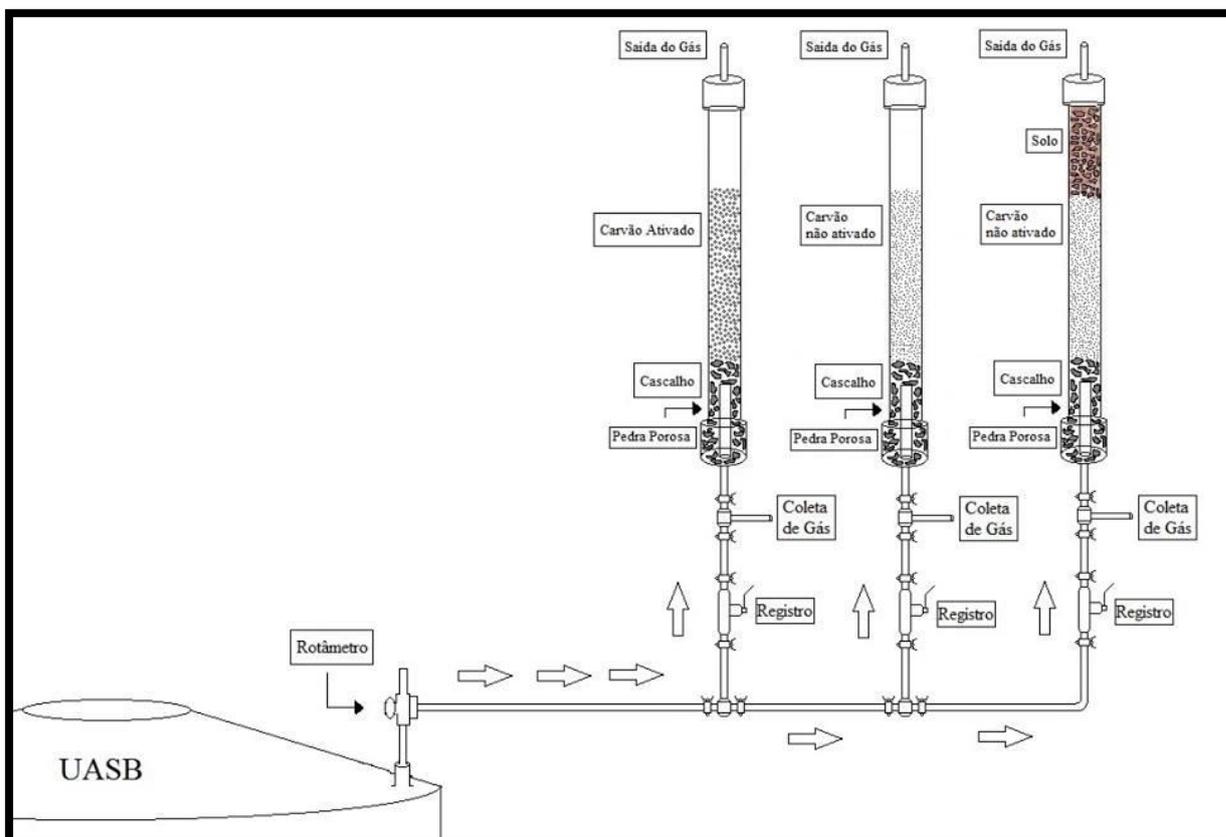


Figura 14 - Esquema da instalação dos filtros para tratamento do sulfeto de hidrogênio.

Para análise do sulfeto de hidrogênio na entrada e na saída dos filtros foram utilizadas metodologias semelhantes às indicadas na Tabela 8 e detalhadas no Anexo B (Figura 15). Durante as análises abria-se o registro de entrada de um dos filtros e fechava-se os demais para que todo o gás liberado pela unidade de tratamento se direcionasse para o filtro em análise. Com o auxílio de uma bomba a vácuo o gás liberado era sugado na direção do filtro e a concentração era lida pelo medidor digital. Para a leitura da concentração de saída o registro de entrada era fechado, deixando aberto apenas o registro de saída.

Para padronizar as medições transformou-se todas as medidas em mg L^{-1} . Para isso considerou-se o volume molar $V_m = 24,45 \text{ L mol}^{-1}$ em temperatura 25°C e a massa molar do sulfeto de hidrogênio $MM = 34,08 \text{ g mol}^{-1}$.



Figura 15 - Filtros para tratamento do sulfeto de hidrogênio durante análise de sulfeto de hidrogênio.

3.6 Questionários

Foram aplicados questionários adaptados de Silva (2007) na população que vive próximo da estação de tratamento (Anexo C). A amostragem foi do tipo não-probabilística intencional, sendo os entrevistados escolhidos pelo pesquisador em torno da ETE, visando entrevistar moradores que moram em todas as direções a partir da ETE.

As questões foram do tipo fechada e de contato direto, permitindo a escolha pelos entrevistados entre as respostas prontas e as que melhor se adaptam à vivência do entrevistado com relação à percepção dos odores. Essas foram aplicadas em duas etapas, uma anterior ao tratamento do odor e a outra posterior a esse tratamento, para verificar a possível melhora nessa condição.

Para a aplicação dos questionários foi enviado um pedido a Comissão de Ética na Pesquisa (CONEP) para a autorização dos mesmos, que recebeu o parecer de número 273.582 pelo Centro Universitário de Itajubá (Universitas). E durante a aplicação desses foram respeitadas as regras da comissão de ética. No momento da abordagem foram fornecidas as informações referentes à pesquisa como o objetivo e a procedência; os indivíduos que não

queriam responder aos questionários independente do motivo foram respeitados; e os que responderam, assinaram um termo dando o consentimento para o uso das respostas na pesquisa; é garantido o anonimato dos moradores sem expô-los à situações constrangedoras.

Os questionários foram aplicados em 17 famílias, com um tempo médio de 10 minutos de duração para cada questionário, sendo o período de aplicação de cada etapa do questionário descrito no cronograma geral do trabalho.

Foi utilizado um GPS de campo para marcação da localização das casas, e com o auxílio do programa GPS TrackMapper foi possível sobrepor os pontos das casas e a localização da ETE no Google Earth.

Para complementar, foram criadas rosas dos ventos das estações do ano para indicar direção do vento na região. Para a criação das rosas dos ventos utilizaram-se os dados de intensidade e direção do vento medidos a cada 10 minutos da estação meteorológica automática da Unifei, que está localizada na latitude 22°24'46'' (24,413) S e longitude 45°24'06''(45,402) W a 850 metros de altitude. O dados compreendem o período de abril de 2010 à março de 2013. Para gerar as rosas do vento foi utilizado o software *Wind Roses Plot* (WRPLOT).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Medida de H₂S (g) na Atmosfera das Unidades

A Figura 16 apresenta os valores de concentração de sulfeto de hidrogênio medidos no reator UASB, no filtro anaeróbico e no gradeamento com o medidor digital Instrutherm DG-500. O reator UASB foi o que apresentou maior concentração de sulfeto de hidrogênio liberado ao longo do dia, e por esse motivo foi escolhido para enfoque do trabalho. Essa liberação em grande escala do reator UASB já era esperada por se tratar de um tratamento anaeróbico, onde ocorre a formação em grande escala do sulfeto de hidrogênio durante a digestão da matéria orgânica, considerando que a maior parte da matéria orgânica é digerida nesta unidade. Em muitos momentos a concentração de sulfeto de hidrogênio no reator UASB ultrapassou o limite máximo de leitura do aparelho, portanto, fazia-se necessário o estudo da possibilidade de diluição do gás ou ainda do uso de um medidor com um limite superior de medição maior para se conhecer a real concentração de sulfeto de hidrogênio na unidade no momento da leitura. Porém, o intuito inicial era apenas de confirmar a presença do gás em altas concentrações para avaliar a viabilidade do estudo ser aplicado na unidade.

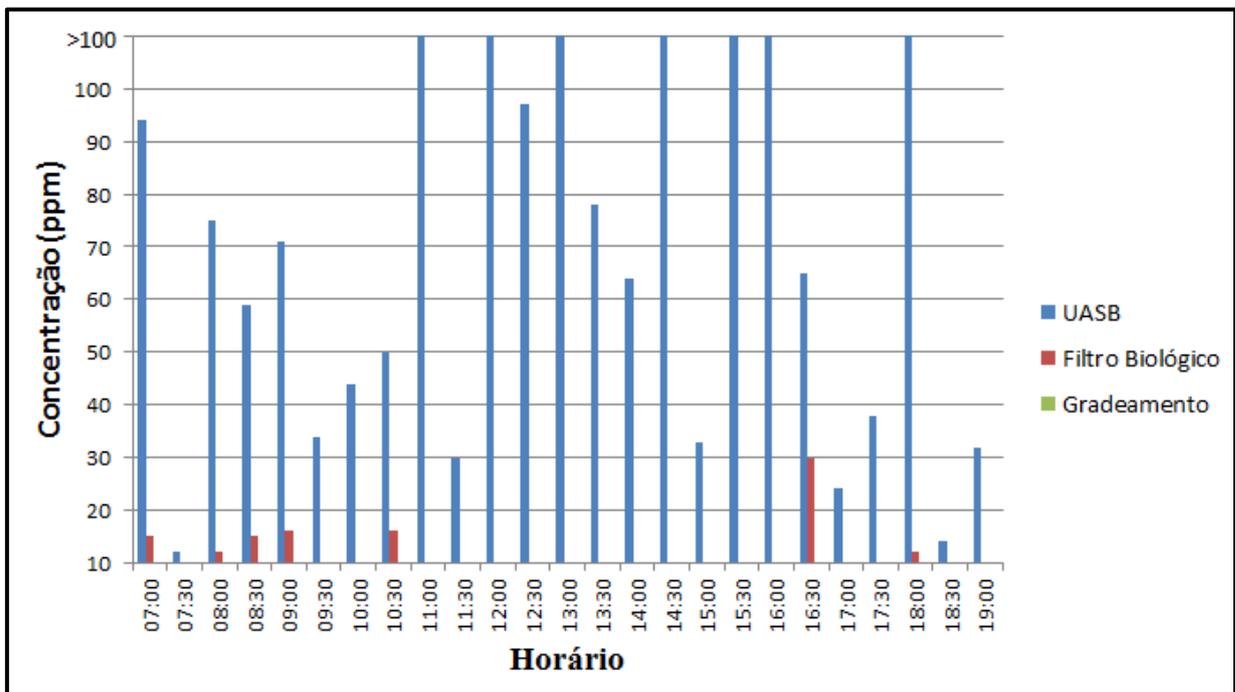


Figura 16 - Gráfico com os valores de H₂S medidos ao longo de um dia na ETE do Bairro Estância em Itajubá / MG.

Como foi apresentado na Tabela 3, também se espera a formação ou desprendimento desse gás no gradeamento, forma-se um ambiente anaeróbio durante a coleta do efluente e com isto há formação do sulfeto de hidrogênio. Conforme a matéria sólida vai sendo retida no gradeamento pode ocorrer de ficar retida também uma parcela menor de matéria orgânica, e com isso ocorre a formação do gás.

O filtro anaeróbio também libera o gás em menores proporções. No caso desta unidade, o funcionamento do tratamento esta comprometido pela retirada do meio reacional por parte de funcionários da prefeitura como limpeza da unidade, sendo este fato verificado posteriormente durante a análise do comportamento da ETE. Logo, o sulfeto de hidrogênio quantificado pode ser parte do que foi produzido durante a digestão da matéria orgânica no reator UASB e ficou dissolvido no efluente, que segue para o filtro. Dependendo da vazão, o efluente ao chegar no filtro anaeróbio forma uma espécie de cascata (Figura 17), e esta turbulência faz com que as bolhas de gás presas no líquido se soltem, liberando sulfeto de hidrogênio para a atmosfera.



Figura 17 - Imagem da parte interna do Filtro Anaeróbio, demonstrando onde ocorre a formação de cascata.

Fonte: arquivo pessoal.

4.2 Caracterização dos Materiais Adsorventes

Foram analisadas as principais características do carvão não ativado e do carvão ativado como apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Características do carvão ativado granular (CAG) e do carvão não ativado (CNA).

| Parâmetro | CAG | CNA |
|--|----------------|---------------|
| pH | 6,51 ± 0,08 | 9,17 ± 0,13 |
| Grupos Básicos (mEq g ⁻¹) | 0,267 ± 0,026 | 1,684 ± 0,025 |
| Grupos Carboxílicos (mEq g ⁻¹) | 0,648 ± 0,040 | 0,736 ± 0,092 |
| Grupos Fenólicos (mEq g ⁻¹) | 0,319 ± 0,050 | 0,387 ± 0,046 |
| Densidade Aparente (g (cm ³) ⁻¹) | 0,590 ± 0,004 | 0,307 ± 0,027 |
| Teor de Umidade (%) | 7,442 ± 0,061 | 8,960 ± 0,530 |
| Número de Iodo (mg g ⁻¹) | 455,56 ± 13,36 | 60,39 ± 1,12 |
| Cinzas (%) | 4,01 ± 0,37% | 9,64 ± 0,23% |
| Granulometria (mm) | 0,6 – 1,0 mm | < 0,25 mm |

Comparando os dois materiais adsorptivos observa-se que o carvão ativado tem caráter ácido enquanto o carvão não ativado tem caráter básico. As análises de pH foram confirmadas pela determinação da superfície química do carvão, que determina a presença de grupos químicos na superfície do material. Como os materiais provêm de fontes diferentes e apresentaram caráter ácido-base também diferentes, e devido a sua característica ácida o carvão ativado pode apresentar menor afinidade pelo sulfeto de hidrogênio. Porém, a adsorção do sulfeto de hidrogênio no carvão não depende apenas do caráter ácido-base deste, depende também do tamanho dos poros e quantidade de poros.

O número de iodo nas análises realizadas foi, em média, 455,56 ± 13,36 mg g⁻¹ para o carvão ativado e 60,39 ± 1,12 mg g⁻¹ para o carvão não ativado. O número de iodo do carvão não ativado foi menor que o obtido para o carvão ativado, interferindo diretamente na adsorção do gás. Uma vez que o número de iodo fornece o número de microporos do carvão, onde preferencialmente o H₂S tende a se ligar, o material que apresentar um maior número de iodo tende a ser o material adsorptivo mais eficiente no tratamento do sulfeto de hidrogênio.

A granulometria dos carvões indica o tamanho dos grãos, sendo que o carvão ativado se encontra na forma granular e o carvão não ativado na forma de pó. Portanto, era de se esperar que o carvão não ativado apresentasse uma granulometria menor a do carvão ativado, como foi obtida.

A capacidade adsorptiva dos materiais foi avaliada para os modelos de Freundlich e Langmuir, e os dois materiais (carvão ativado e carvão não ativado) encaixaram na isoterma de Freundlich, Figuras 18 e 19.

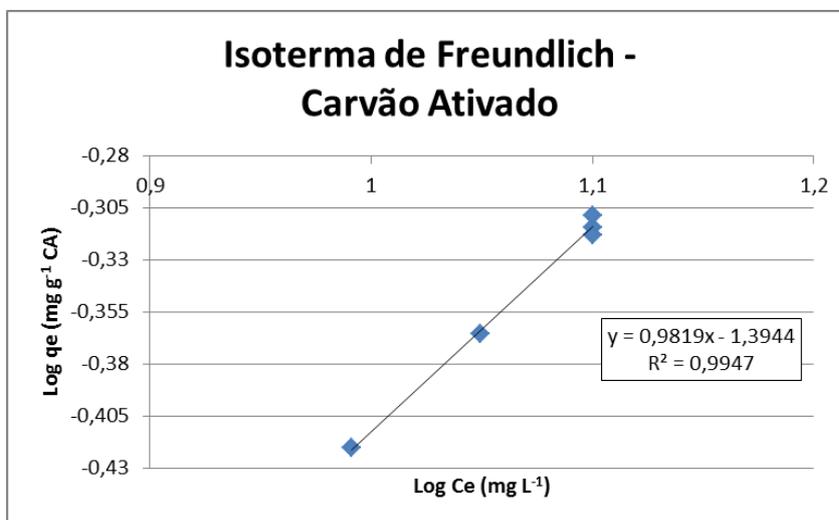


Figura 18 - Gráfico da Isoterma de Freundlich do Carvão Ativado.

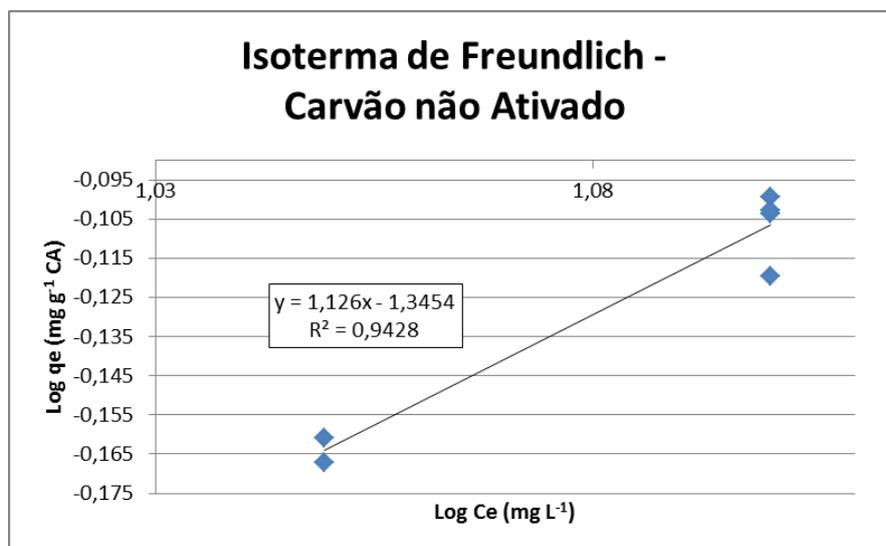


Figura 19 - Gráfico da Isoterma de Freundlich do Carvão não ativado.

A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros de linearização obtidos nas isotermas do carvão ativado e não ativado.

Tabela 10 - Parâmetros de linearização do modelo de Freundlich para o Carvão Ativado e para o Carvão não ativado.

| Material | Parâmetros de linearização do modelo de Freundlich | | |
|--------------------|--|---|----------------|
| | N | Ka (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n} | R ² |
| Carvão Ativado | 1,02 | 24,80 | 0,98 |
| Carvão não ativado | 0,89 | 22,15 | 0,94 |

O valor de n entre 1 a 10 é considerado um indicativo de um processo favorável à adsorção no material, é um indicativo da irreversibilidade da ligação do adsorvente com o adsorvato. Valores de K_a de 0 a 24 indicam uma pequena tendência a adsorção, de 25 a 49 média, 50 a 149 grande e acima de 150 elevada (SILVA, 2005; LOUREIRO, 2012) .

Considerando os parâmetros acima, o carvão ativado apresentou-se como um melhor material adsorvente que o carvão não ativado.

As análises de MEV visaram mostrar a composição de poros do material e identificar se houve alguma modificação aparente nos materiais adsorventes após o uso destes nos filtros de tratamento. A seguir serão apresentadas as imagens, Figuras 20 a 25, dos materiais adsorventes antes e posterior ao uso no tratamento.

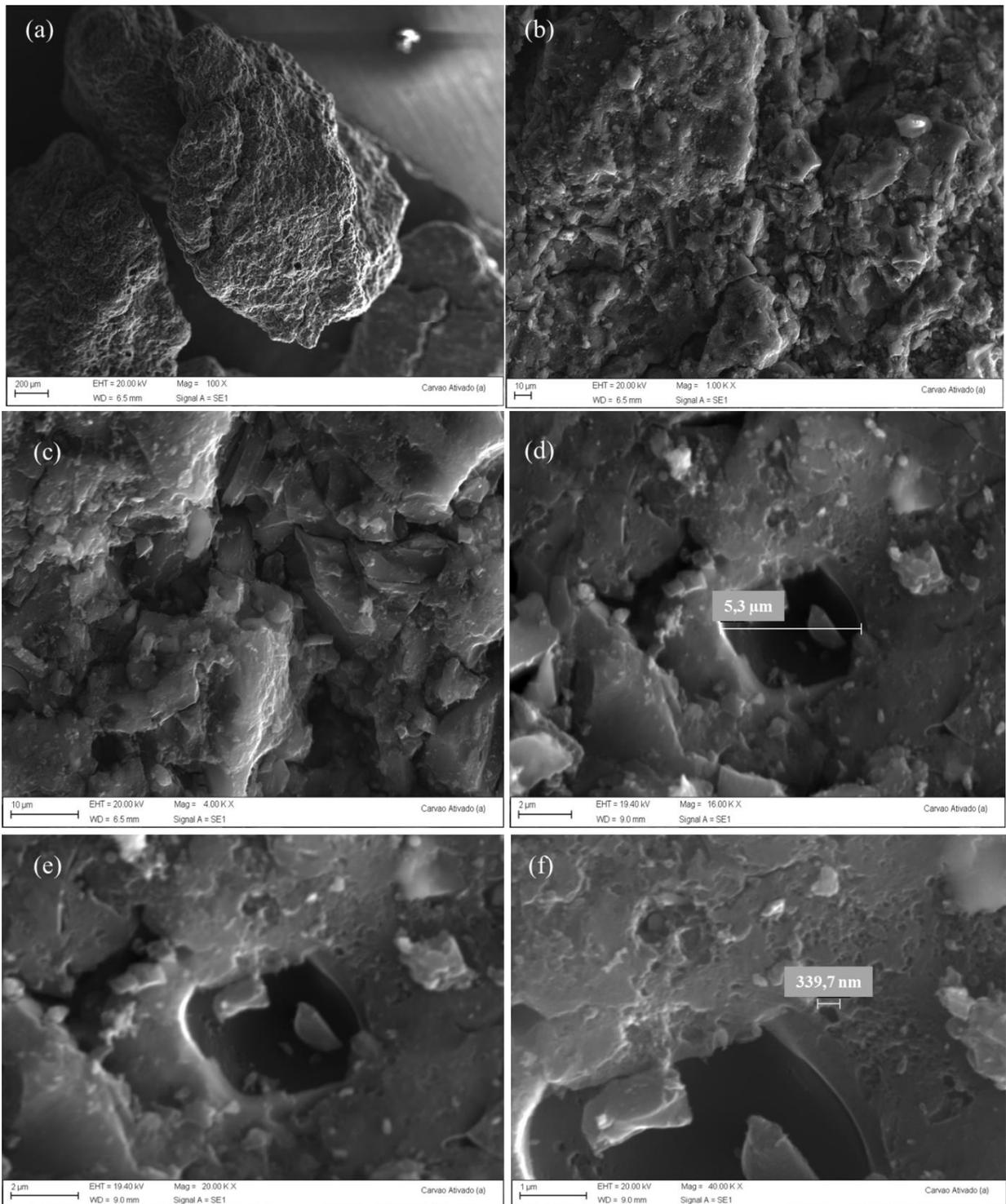


Figura 20 - Fotomicrografias do carvão ativado anterior ao uso nos filtros de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 100 vezes; (b) 1.000 vezes; (c) 4.000 vezes; (d) 16.000 vezes; (e) 20.000 vezes e (f) 40.000 vezes.

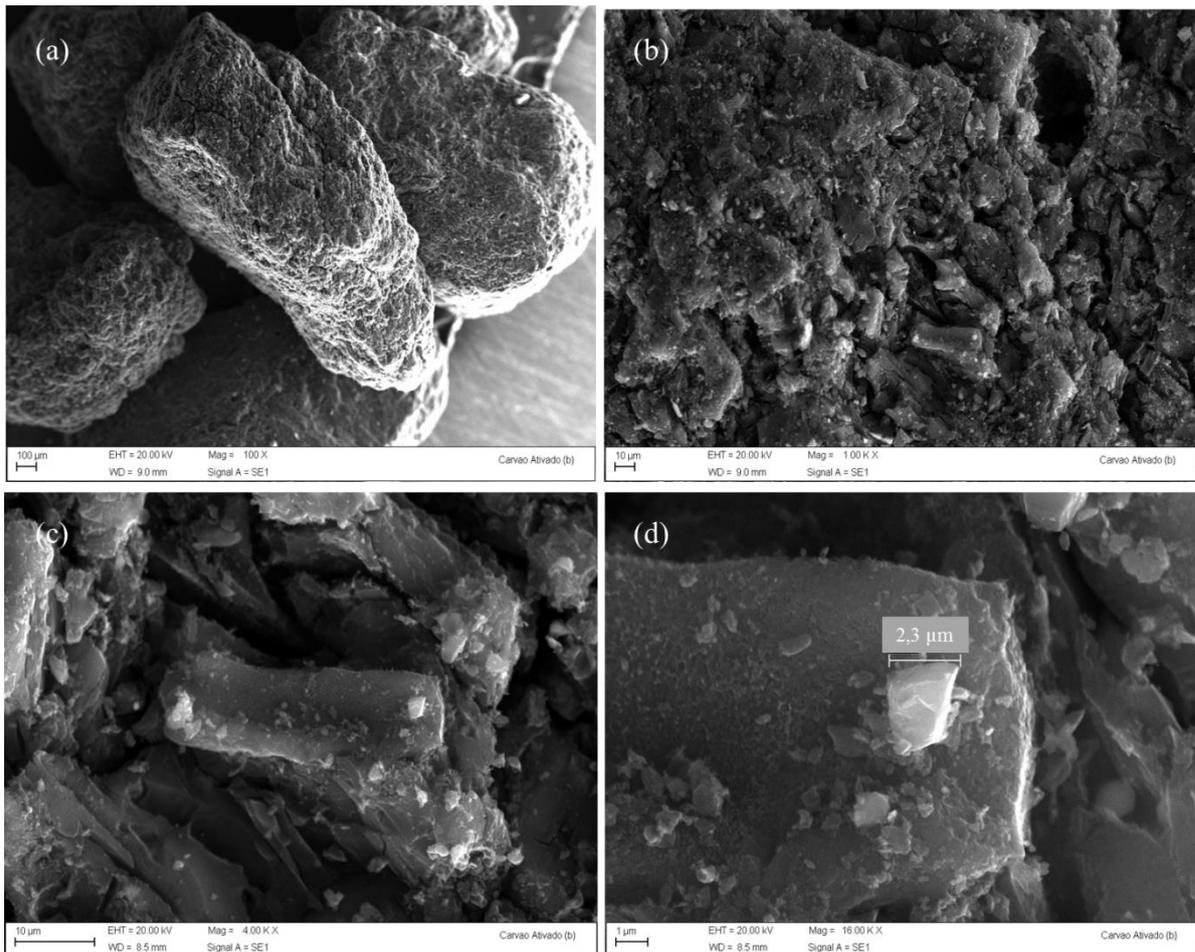


Figura 21 - Fotomicrografias do carvão ativado após o uso nos filtros de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 100 vezes; (b) 1.000 vezes; (c) 4.000 vezes e (d) 16.000 vezes.

Por meio das imagens pode-se observar o tamanho dos poros do carvão ativado, incluindo poros na ordem de micrômetros e nanômetros. Quando compara-se as imagens do carvão ativado antes e após o uso no filtro, observa-se a presença de elementos mais claros, como identificados nas imagens da Figura 21 (c) e (d), podendo indicar a presença de moléculas adsorvidas.

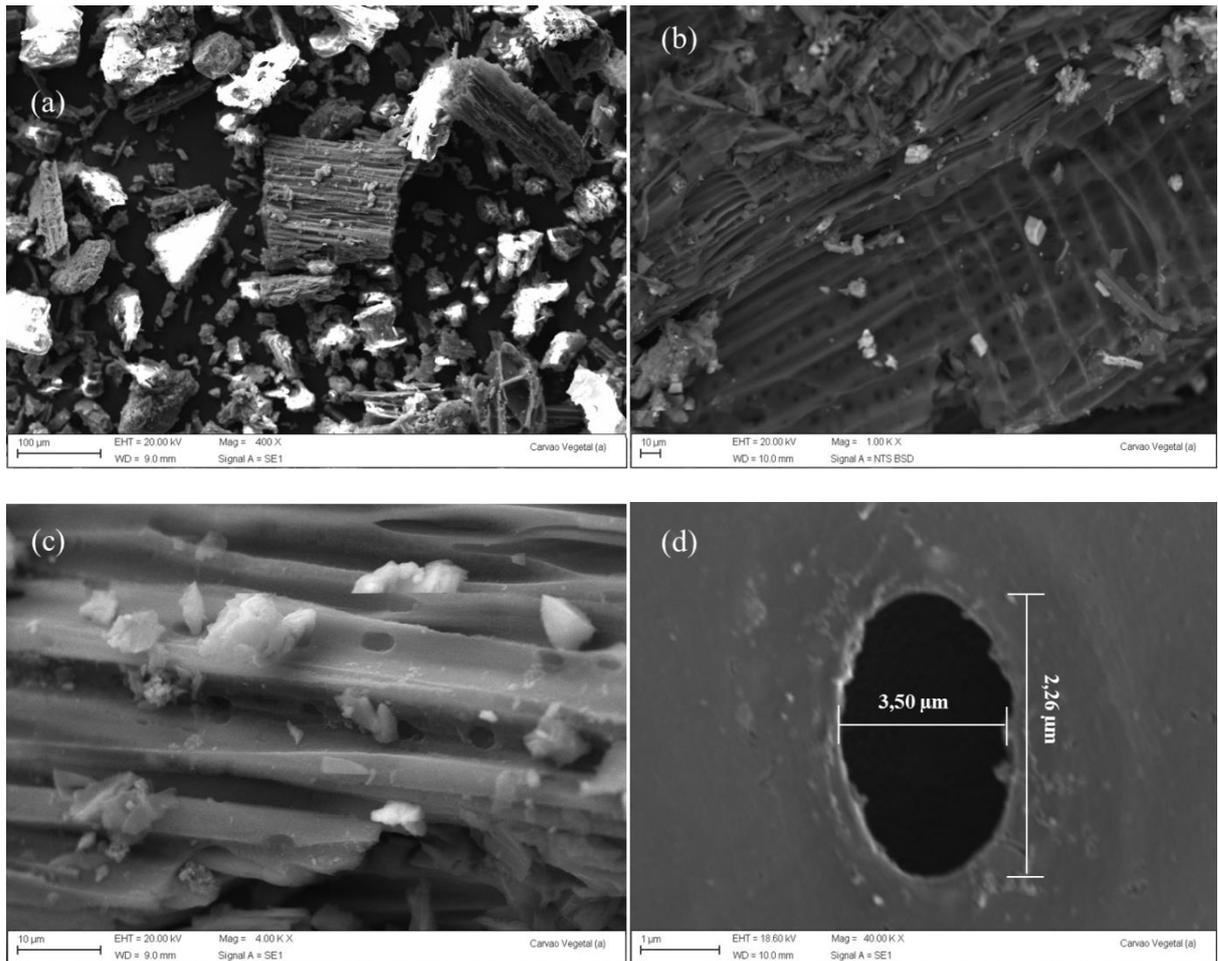


Figura 22 - Fotomicrografias do carvão não ativado anteriormente ao uso nos filtros de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 400 vezes; (b) 1.000 vezes; (c) 4.000 vezes e (d) 40.000 vezes.

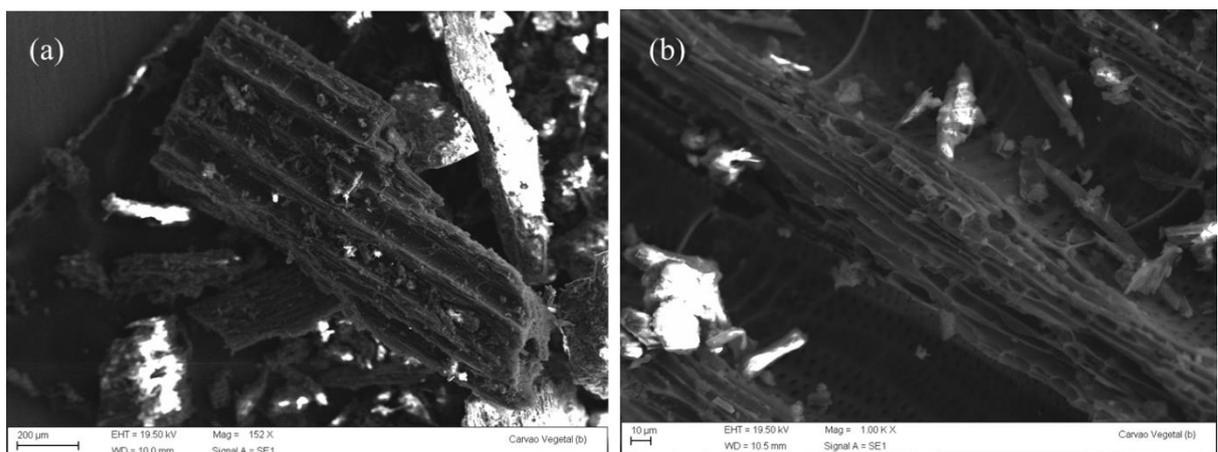


Figura 23 - Fotomicrografias do carvão não ativado após o uso nos filtros de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 400 vezes; (b) 1.000 vezes; (c) 4.000 vezes e (d) 40.000 vezes.

Na Figura 22 observa-se o formato dos poros do carvão não ativado, sendo da ordem de micrometros. Observa-se, também, a presença de moléculas diferentes ao material

carbonoso, isto se deve ao fato do material adsorvivo se tratar de um refugo e algum material pode ter ficado adsorvido no material, mesmo após o tratamento prévio para a análise. Quando se compara o material antes e após o uso nos filtros observou-se que o material não apresentou grande diferença.

Quando comparado o carvão ativado e o carvão não ativado, o carvão não ativado não apresentou poros da ordem de nanômetros, e isto pode influenciar diretamente na adsorção das moléculas de sulfeto de hidrogênio. Apesar de ambos apresentarem a grande maioria dos poros na ordem de micrômetros, o que confere a classificação de existência preferencial de macroporos ($> 50\text{nm}$). Os materiais apresentaram diferenças também na disposição dos poros, o carvão não ativado apresentou os poros dispostos em camadas enquanto o carvão ativado apresentou poros distribuídos irregularmente.

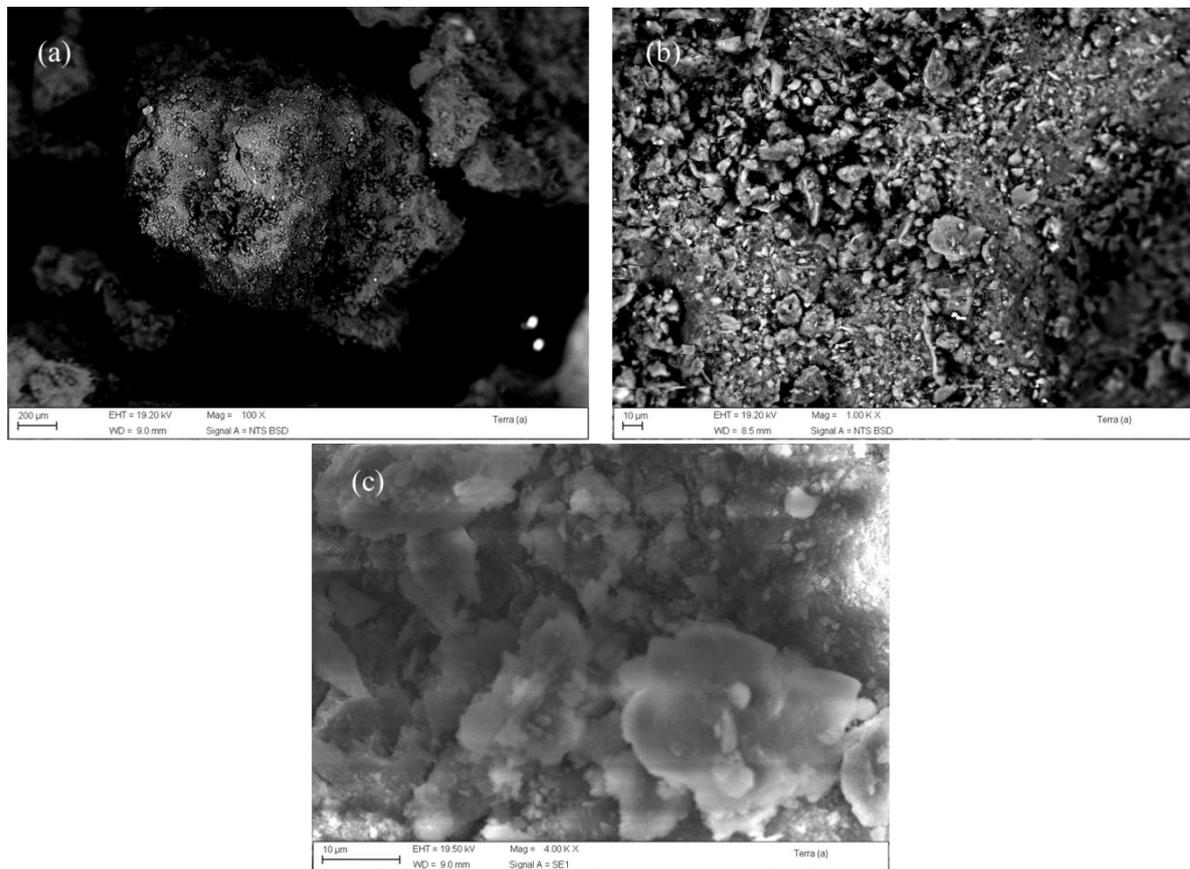


Figura 24 - Fotomicrografias do solo anterior ao uso no filtro de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 100 vezes; (b) 1.000 vezes e (c) 4.000 vezes.

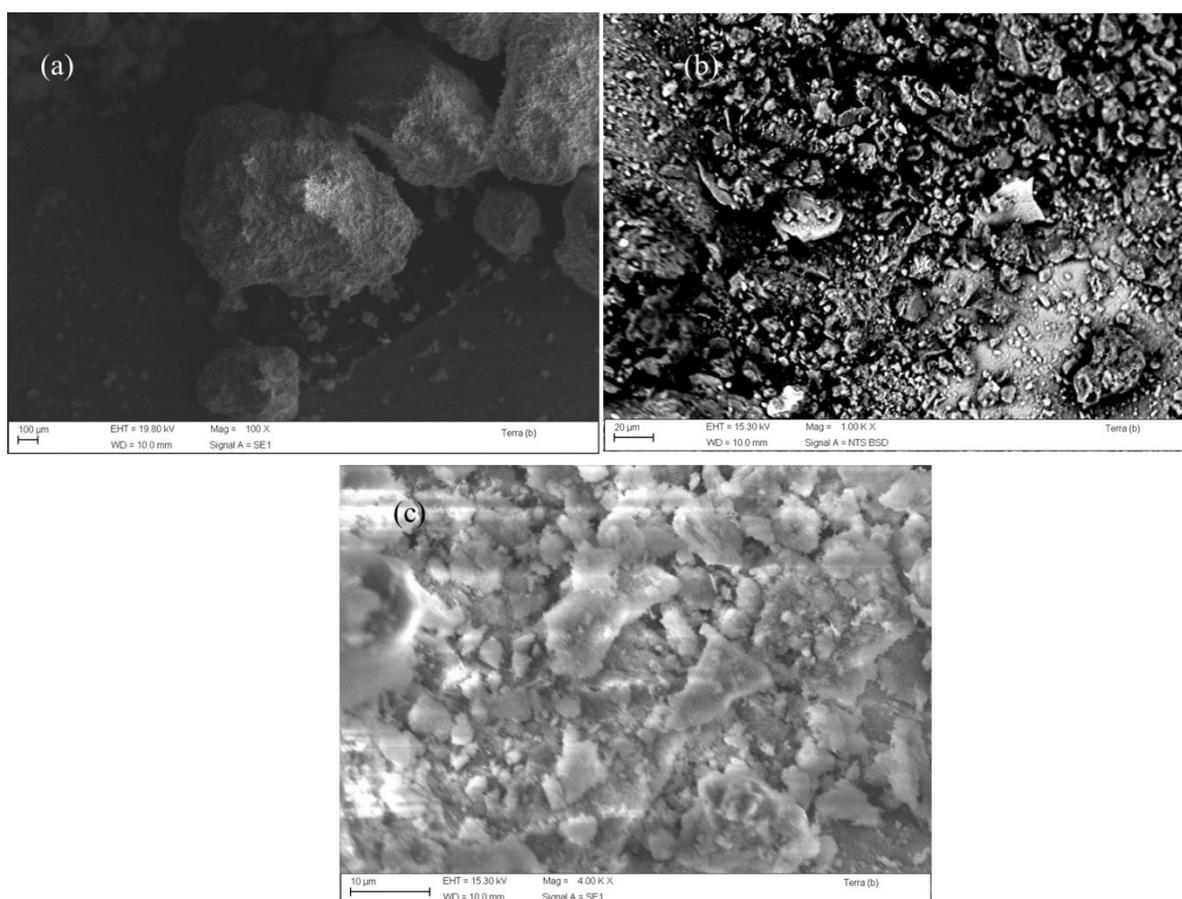


Figura 25 - Fotomicrografias do solo após o uso no filtro de tratamento nos diferentes aumentos: (a) 100 vezes; (b) 1.000 vezes e (c) 4.000 vezes.

Não foi possível a visualização de diferenças significativas entre o material solo antes e após o uso. Mas observa-se que as fotomicrografias do solo após o uso refletiu mais a luz do que antes do uso, o que pode ser um indício de adsorção de sulfeto de hidrogênio.

Quanto à análise de EDS, foi realizada para todos os materiais utilizados nos filtros: carvão ativado, carvão não ativado e solo. Seguem as Tabelas 11, 12 e 13 com os comparativos dos materiais antes e após o uso nos filtros, e os espectros obtidos para cada análise.

Tabela 11 - Dados do EDS realizado no carvão ativado: (a) antes do uso do material no filtro e (b) após o uso do material no filtro.

| Radiação K do elemento | Carvão Ativado (a) | | Carvão Ativado (b) | |
|------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | Fração em massa (%) | Fração em número de átomo (%) | Fração em massa (%) | Fração em número de átomo (%) |
| Carbono (C) | 86,42 | 90,63 | 79,50 | 85,35 |
| Oxigênio (O) | 9,45 | 7,44 | 14,68 | 11,83 |
| Enxofre (S) | 0,86 | 0,34 | 0,71 | 0,29 |
| Flúor (F) | 1,09 | 0,72 | 1,37 | 0,93 |
| Alumínio (Al) | 0,79 | 0,37 | 1,64 | 0,78 |
| Silício (Si) | 0,72 | 0,32 | 1,33 | 0,61 |
| Ferro (Fe) | 0,38 | 0,09 | 0,44 | 0,10 |
| Cálcio (Ca) | 0,21 | 0,07 | 0,23 | 0,07 |
| Potássio (K) | 0,08 | 0,02 | 0,09 | 0,03 |
| Germânio (Ge) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

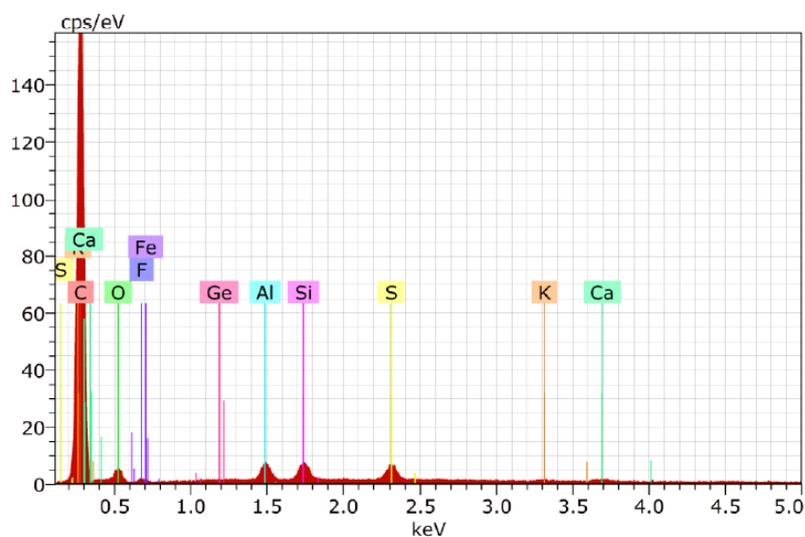


Figura 26 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do carvão ativado antes de seu uso no filtro de tratamento.

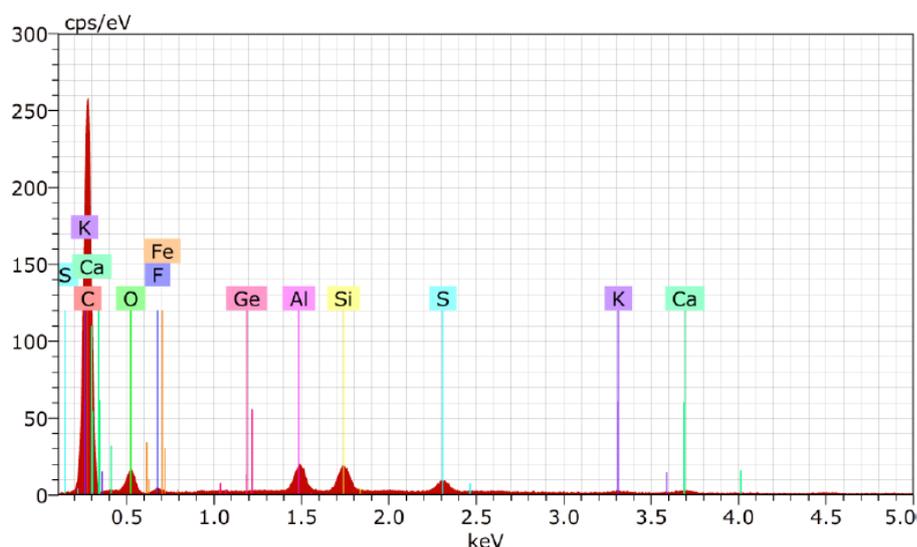


Figura 27 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do carvão ativado após seu uso no filtro de tratamento.

Com a análise espectrofotometria de energia dispersiva (EDS) foi possível observar que ocorrem poucas modificações químicas no material após seu uso. Houve um leve aumento na porcentagem de oxigênio, que pode ter sido ocasionado pelo acúmulo de moléculas de água. Mas, como as modificações foram poucas (em porcentagem de átomos), pode-se considerar que não houve modificações, isto porque para a análise de EDS é selecionada uma região do material para conhecer seu espectro, como torna-se difícil garantir a seleção da mesma região nas duas análises feitas, pode-se esperar que as diferenças não sejam significativas. O enxofre também não apresentou modificação nas porcentagens, porém ele pode estar preso no material sob outra forma, que não a elementar, e por isso a técnica não foi capaz de identificá-lo. Ou ainda, como explicado anteriormente, pode-se ter sido escolhida uma região do material que não continha grandes quantidades do enxofre, isto pode acontecer pois, durante a adsorção o gás pode formar caminhos preferenciais e com isto nem todo o material adsorvente entra em contato com o adsorvato.

Tabela 12 - Dados do EDS realizado no carvão não ativado: (a) antes do uso do material no filtro e (b) após o uso do material no filtro.

| Radiação K do elemento | Carvão não ativado (a) | | Carvão não ativado (b) | |
|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| | Fração em massa (%) | Fração em número de átomo (%) | Fração em massa (%) | Fração em número de átomo (%) |
| Carbono (C) | 75,01 | 82,58 | 74,39 | 82,18 |
| Oxigênio (O) | 17,96 | 14,85 | 18,37 | 15,23 |
| Cálcio (Ca) | 4,03 | 1,33 | 3,66 | 1,21 |
| Potássio (K) | 0,71 | 0,24 | 1,10 | 0,37 |
| Flúor (F) | 0,52 | 0,36 | 0,00 | 0,00 |
| Manganês (Mn) | 0,46 | 0,11 | 0,00 | 0,00 |
| Ferro (Fe) | 0,37 | 0,09 | 0,56 | 0,13 |
| Enxofre (S) | 0,27 | 0,11 | 0,88 | 0,36 |
| Magnésio (Mg) | 0,25 | 0,14 | 0,00 | 0,00 |
| Alumínio (Al) | 0,24 | 0,12 | 0,77 | 0,38 |
| Silício (Si) | 0,09 | 0,04 | 0,22 | 0,10 |
| Cloro (Cl) | 0,07 | 0,03 | 0,00 | 0,00 |
| Fósforo (P) | 0,02 | 0,01 | 0,05 | 0,02 |
| Sódio (Na) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Germânio (Ge) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

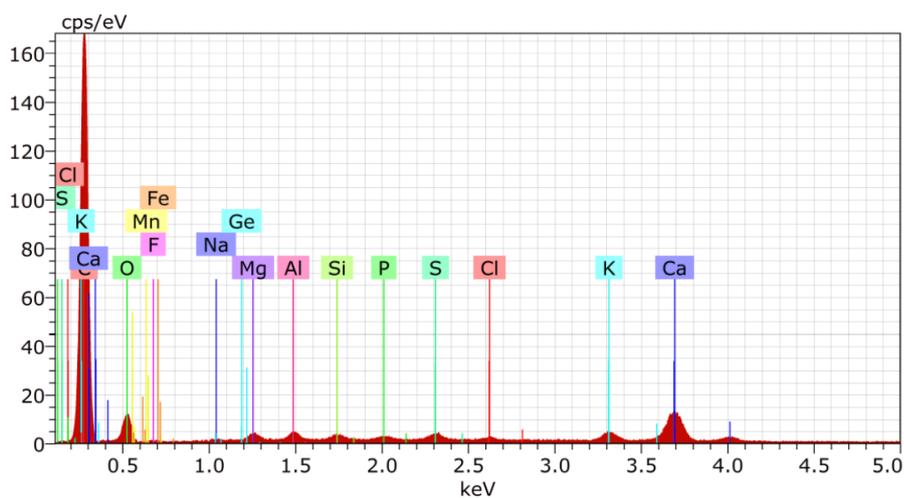


Figura 28 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do carvão não ativado antes de seu uso no filtro de tratamento.

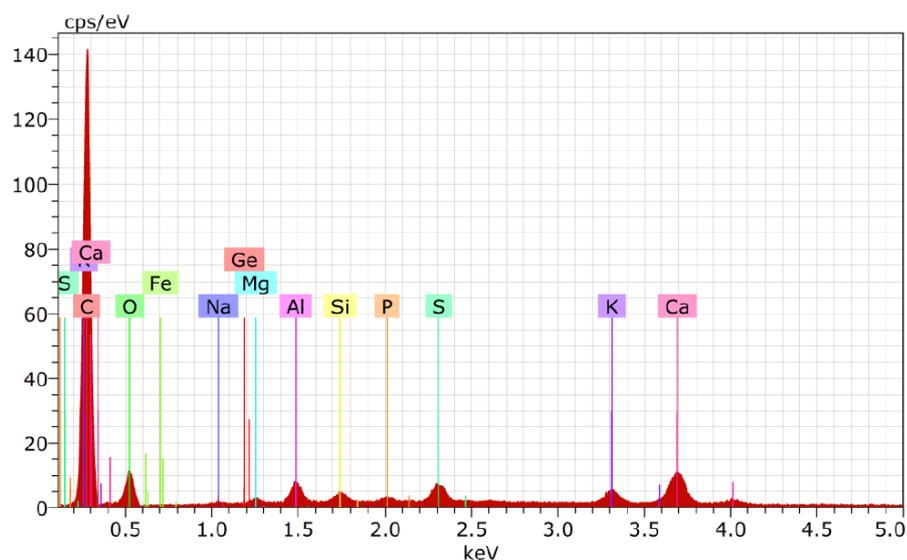


Figura 29 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do carvão não ativado após seu uso no filtro de tratamento.

Nesse caso é possível perceber o aumento na porcentagem de átomos de enxofre presente no material, que mais que triplicou, indicando assim a adsorção do gás por esse material. Os demais elementos que foram encontrados anterior ao uso no filtro e não foram encontrados após o uso, pode ser explicado pelo mesmo motivo anterior, a região que foi analisada pode apresentar características diferentes.

Tabela 13 - Dados do EDS realizado no solo: (a) antes do uso do material no filtro e (b) após o uso do material no filtro.

| Radiação K do elemento | Solo (a) | | Solo (b) | |
|------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | Fração em massa (%) | Fração em número de átomo (%) | Fração em massa (%) | Fração em número de átomo (%) |
| Oxigênio (O) | 51,86 | 63,53 | 49,92 | 62,35 |
| Alumínio (Al) | 16,15 | 11,73 | 16,94 | 12,54 |
| Silício (Si) | 13,99 | 9,76 | 14,84 | 10,56 |
| Ferro (Fe) | 9,84 | 3,45 | 11,69 | 4,18 |
| Carbono (C) | 6,70 | 10,93 | 6,06 | 10,08 |
| Potássio (K) | 0,44 | 0,22 | 0,55 | 0,28 |
| Titânio (Ti) | 0,71 | 0,29 | 0,00 | 0,00 |
| Germânio (Ge) | 0,32 | 0,09 | 0,00 | 0,00 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

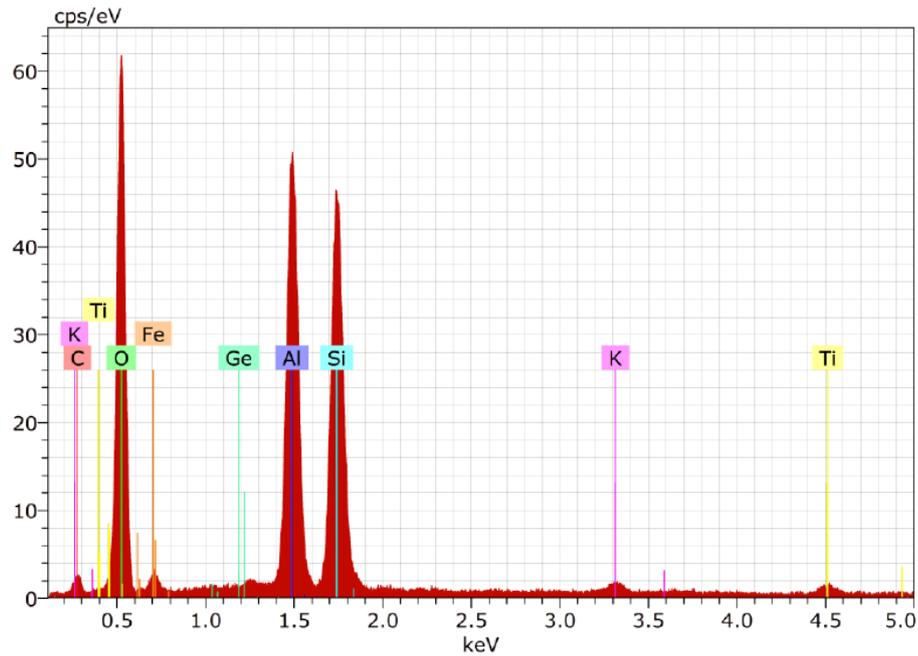


Figura 30 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do solo antes do seu uso no filtro de tratamento.

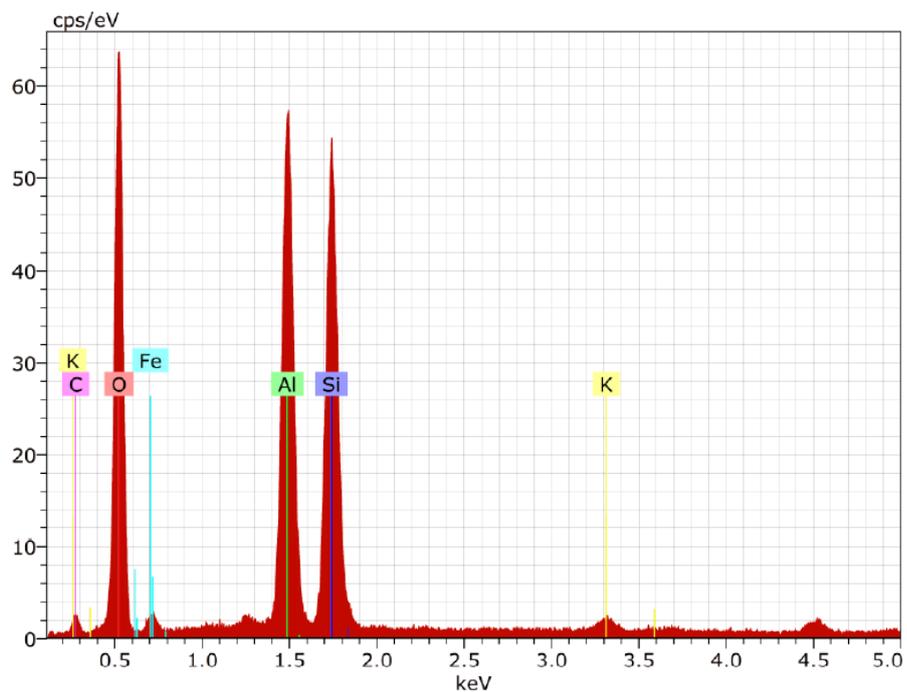


Figura 31 - Espectro da análise de energia dispersiva (EDS) do solo antes do seu uso no filtro de tratamento.

No caso do solo não foram encontrados vestígios de enxofre no espectro, e os demais elementos não variaram muito. O fato da ausência de Ti, Ge e S no último espectro pode ser devido a análise de uma região específica que não continha estes elementos, e que devido aos caminhos preferencias que podem ter sido formados, não adsorveu o enxofre. Porém, essa

análise também pode ser um indício de que o solo estudado não teve caráter adsorvivo, sendo que o sulfeto de hidrogênio adsorvido pelo filtro 3 seria de total responsabilidade do carvão não ativado.

Quando comparados os três materiais quanto a porcentagem de oxigênio, o solo é o que possui maior porcentagem de oxigênio (63,53% em massa) seguido do carvão não ativado (14,85%) e do carvão ativado (7,44%). Essas concentrações estão diretamente ligadas à possibilidade de oxidação do sulfeto de hidrogênio nos filtros, sendo que o material com maior porcentagem de oxigênio tende a oxidar mais o gás, porém depende também da forma como esse oxigênio está presente no material, se é de forma livre ou compondo alguma molécula complexa.

Avaliando a porcentagem de ferro em massa o CAG e o CNA apresentaram valores bem próximos, respectivamente 0,38% e 0,37%. O solo apresentou porcentagem em massa de 9,84% de ferro, o que poderia indicar uma tendência desse material oxidar o H_2S , o que favoreceria no processo de tratamento do gás.

4.3 Análise dos Parâmetros de Qualidade na ETE

Inicialmente foram feitas coletas considerando um monitoramento da ETE, para verificar eficiência do tratamento realizado na estação. Foram coletadas amostras compostas durante 9 dias distribuídos no período de 21 de maio a 22 de junho de 2013. Na Tabela 14 são apresentados os dados obtidos para cada parâmetro avaliado. Foram realizados testes estatísticos para comparar as médias obtidas, os valores dos testes encontram-se no Anexo D.

Conforme observa-se na Tabela 14 os valores de pH da entrada (afluente), saída do UASB e saída do filtro anaeróbio pouco variaram. Encontrando-se na faixa de pH ótimo para a maioria das bactérias anaeróbias, inclusive as metanogênicas, que segundo Tchobnoglous et al. (2003) seria de pH 6,5 – 7,5. A faixa de pH pode ainda ser um indicador de funcionamento do reator UASB, assim uma faixa de 6,6 – 7,4 indica um bom funcionamento do reator, devido a produção de metano prevalecendo sobre a produção de ácidos. Nessa faixa de pH encontrada espera-se, também que o sulfeto de hidrogênio presente esteja também na forma H_2S dissolvido. Os valores de pH foram avaliados estatisticamente, através do teste t-Student para comparação de médias, e não houve diferença estatística entre a média de pH da entrada e da saída do reator UASB, mas houve em relação a saída do filtro anaeróbio.

As temperaturas dos esgotos se mantiveram constantes (aproximadamente 22°C) na entrada, e na saída do UASB e do filtro anaeróbio. Esse parâmetro é de grande importância na

dinâmica do crescimento microbiano e na velocidade do metabolismo, afetando todo o processo de degradação da matéria orgânica (CAMPOS, 1999). As bactérias anaeróbias apenas conseguem controlar sua temperatura interna através do meio em que se encontram, por isto a variação de temperatura pode comprometer o tratamento.

Tabela 14 - Valores obtidos dos parâmetros analisados no balanço de massa da ETE, sendo \bar{x} o valor médio e DP o desvio padrão.

| Parâmetros | Unidades | Entrada | Saída UASB | Saída FB | |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | | ($\bar{x} \pm DP$) | ($\bar{x} \pm DP$) | ($\bar{x} \pm DP$) | |
| pH | --- | 6,48 \pm 0,17 | 6,63 \pm 0,31 | 6,82 \pm 0,20 | |
| temperatura | °C | 22,2 \pm 1,7 | 22,2 \pm 1,7 | 22,2 \pm 1,7 | |
| Alcalinidade | pH = 8.3 | mg CaCO ₃ L ⁻¹ | 0,0 \pm 0,00 | 0,0 \pm 0,0 | 0,4 \pm 1,1 |
| | pH= 4.5 | mg CaCO ₃ L ⁻¹ | 30,6 \pm 1,5 | 42,6 \pm 8,5 | 47,8 \pm 14,4 |
| AOV | mg L ⁻¹ | 8,7 \pm 9,6 | 8,7 \pm 9,6 | 17,5 \pm 23,4 | |
| NTK | mg L ⁻¹ | 4,8 \pm 3,5 | 3,5 \pm 2,4 | 2,7 \pm 2,1 | |
| NT | mg L ⁻¹ | 14,7 \pm 3,1 | 19,4 \pm 2,3 | 20,6 \pm 3,3 | |
| NO ₂ + NO ₃ | mg L ⁻¹ | 10,1 \pm 5,6 | 15,9 \pm 3,8 | 17,9 \pm 3,7 | |
| DQO | mg L ⁻¹ | 223,00 \pm 42,89 | 168,92 \pm 25,06 | 136,42 \pm 10,00 | |
| Sulfeto total | mg L ⁻¹ | 2,4 \pm 0,8 | 1,9 \pm 1,0 | 1,8 \pm 1,2 | |
| Sulfeto dissolvido | mg L ⁻¹ | 1,6 \pm 1,2 | 0,9 \pm 0,9 | 0,8 \pm 0,9 | |
| Sólidos Sedimentáveis | mL h ⁻¹ | 0,10 \pm 0,20 | 0,17 \pm 0,41 | 0,00 \pm 0,00 | |
| Sólidos | Totais | mg L ⁻¹ | 253,33 \pm 14,22 | 238,28 \pm 65,01 | 242,00 \pm 75,75 |
| | Fixos | mg L ⁻¹ | 100,92 \pm 48,27 | 92,42 \pm 58,74 | 101,67 \pm 39,45 |
| | Voláteis | mg L ⁻¹ | 154,83 \pm 46,15 | 144,08 \pm 39,66 | 165,83 \pm 60,05 |
| Sólidos dissolvidos | Totais | mg L ⁻¹ | 59,25 \pm 78,81 | 74,10 \pm 93,52 | 71,80 \pm 67,68 |
| | Fixos | mg L ⁻¹ | 69,67 \pm 44,62 | 57,25 \pm 57,61 | 34,20 \pm 40,36 |
| | Voláteis | mg L ⁻¹ | 74,00 \pm 52,90 | 53,20 \pm 43,42 | 61,00 \pm 15,90 |
| Sólidos suspensos | Totais | mg L ⁻¹ | 208,56 \pm 71,29 | 138,27 \pm 78,20 | 171,40 \pm 103,14 |
| | Fixos | mg L ⁻¹ | 73,83 \pm 34,68 | 88,76 \pm 88,54 | 65,40 \pm 54,86 |
| | Voláteis | mg L ⁻¹ | 123,33 \pm 49,79 | 98,00 \pm 34,93 | 106,17 \pm 64,96 |

Segundo Seghezzo et al. (1998 apud MEYSTRE, 2007), a faixa ótima de funcionamento de um reator anaeróbio é entre 30 – 40°C, e fora dessa faixa a digestão ocorre num decréscimo de 11% proporcional a cada 1°C que a temperatura diminui. Assim, uma temperatura próxima à 22°C faz com que a eficiência na digestão da matéria orgânica possa ser inferior ao esperado.

Os valores obtidos (Tabela 14 e Figura 32) mostram que apesar da alcalinidade do sistema ter sido maior que a concentração de ácidos orgânicos voláteis, não foi suficiente para neutralizar todo o ácido orgânico volátil produzido.

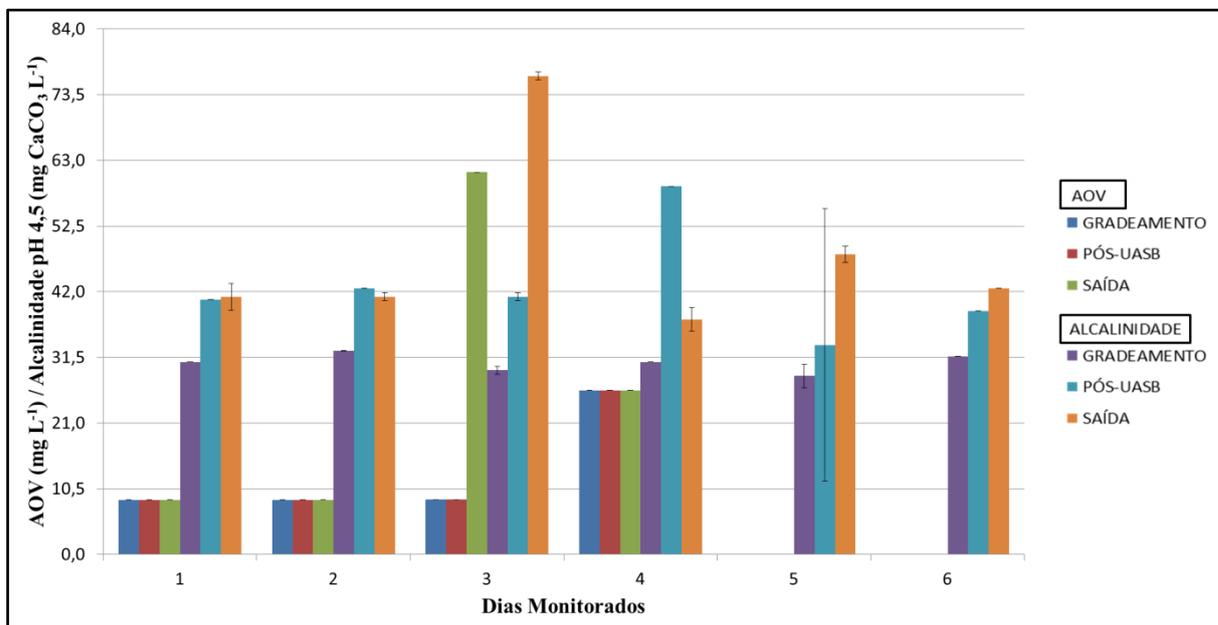


Figura 32 - Gráfico com os valores de ácidos orgânicos voláteis (AOV) e alcalinidade, obtidos na entrada, na saída do UASB e na saída do filtro anaeróbio.

A alcalinidade aumentou durante o processo, ou seja, foi produzida durante a digestão anaeróbia, enquanto o ácido orgânico volátil dobrou sua concentração na etapa final do tratamento (filtro anaeróbio). Isso pode ser um indicativo de que a medida foi realizada no momento em que toda a alcalinidade havia neutralizado os ácidos voláteis formados, e a partir daí, observa-se esse aumento na concentração de ácidos voláteis (de em média 8,73 mg L⁻¹ para 17,46 mg L⁻¹). Porém não foi observado uma queda na medida de pH, uma vez que a elevação da alcalinidade gera um efeito tampão no meio reacional. Segundo teste t-Student, os valores de alcalinidade e de AOV de entrada, saída do UASB e saída do filtro anaeróbio são estatisticamente diferentes.

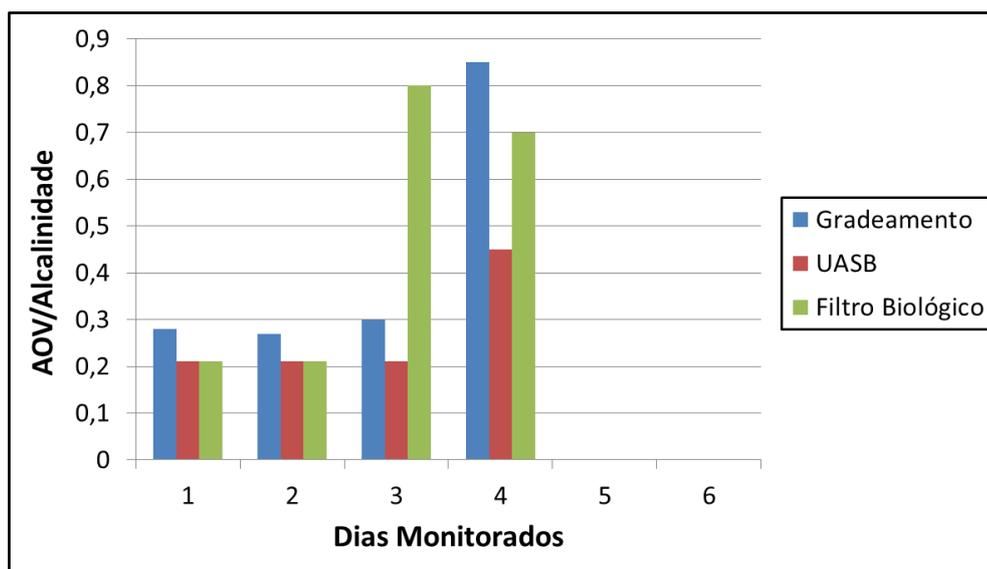


Figura 33 - Gráfico da relação de AOV / Alcalinidade que indica funcionamento do tratamento.

O gráfico de relação AOV / Alcalinidade, Figura 33, mostra que as amostras compostas de número 3 e 4 apresentaram uma relação de valor superior a 0,3 no gradeamento (4) e na saída do filtro anaeróbico (3 e 4), sendo que valores desta ordem já indicam uma desestabilização do sistema. Por outro lado grande parte das amostras apresentou a relação abaixo de 0,3, sendo uma parcela menor ou igual a 0,2, indicando certa estabilidade no sistema.

Avaliando a série nitrogenada no sistema (Tabela 14 e Figura 34), observa-se que o gradeamento apresentou uma concentração menor de nitrito e nitrato do que o na saída do UASB e na saída do filtro anaeróbico, mostrando que os compostos nitrogenados estão sendo degradados a nitrito e nitrato conforme evolui-se na etapa de tratamento. Em contrapartida a concentração de NTK diminui, demonstrando que o NH_3 esta sendo degradado à nitrito + nitrato.

Os valores de nitrogênio total representam a somatória das concentrações de nitrito, nitrato e NTK no meio. Como pode-se observar, em quase todas as amostras esses valores apresentaram superiores que os demais, exceto na última amostra, que os valores obtidos na análise de nitrogênio total foi estatisticamente igual ao do nitrato e nitrito, ou seja, nessa data de coleta todo o nitrogênio foi transformado em nitrito e nitrato.

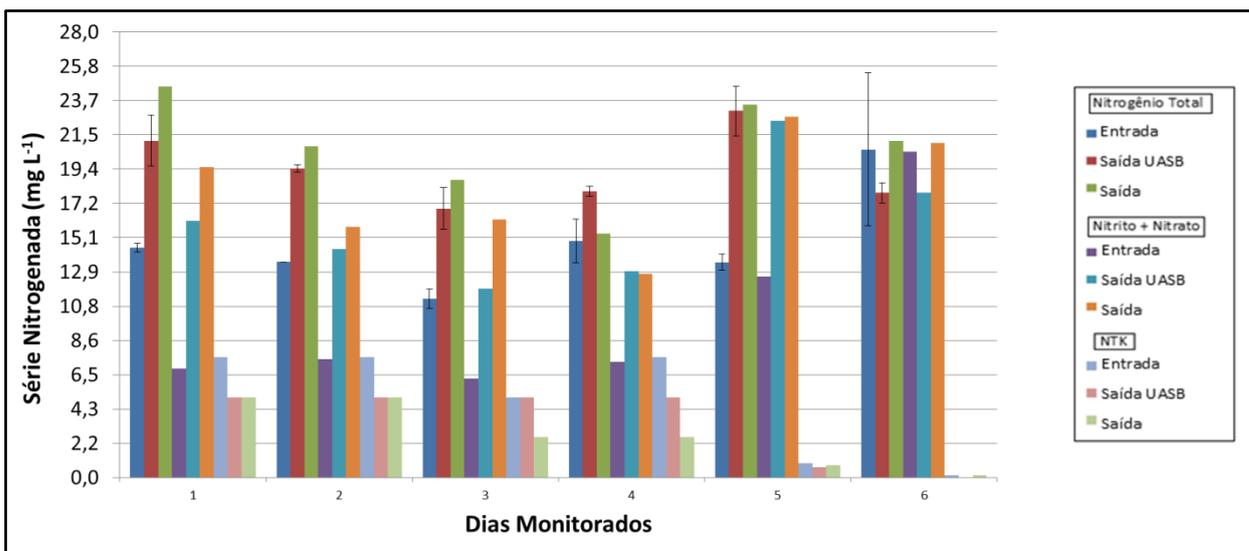


Figura 34 - Gráfico da concentração das diferentes espécies de nitrogênio na entrada, na saída do UASB e na saída do filtro anaeróbio (final do tratamento).

A demanda química de oxigênio (DQO) medida na ETE apresentou-se baixa para o esperado em um esgoto sanitário antes do tratamento (variando de 250 a 1000 mg L⁻¹, segundo Tchobanoglous et al., 2003). Esse valor inferior pode ser explicado pela diluição do esgoto na água das chuvas que ocorreria em alguns dias de coleta, já que a maioria das casas no local não apresenta rede pluvial e, então, a água da chuva acaba sendo coletada junto com o esgoto. Porém, a DQO diminuiu durante as etapas de tratamento, indicando certa eficiência no tratamento.

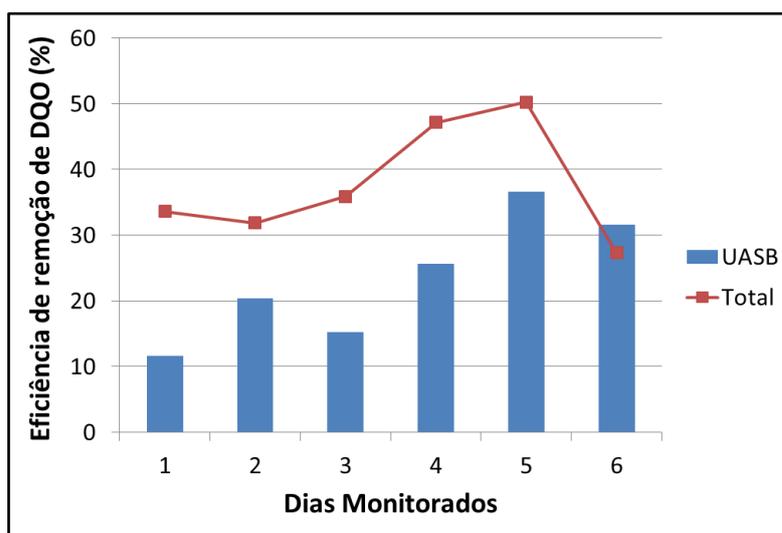


Figura 35 - Gráfico de remoção de DQO, indicando a remoção no reator UASB e a remoção global da estação de tratamento.

A Figura 35 mostra a eficiência de remoção de DQO no tratamento e no reator UASB, inferior à esperada nesse tipo de tratamento. Testes estatísticos (t-Student) comprovam que

existe diferença estatística entre os valores de DQO obtidos. Na última amostra composta analisada observou-se que a DQO de saída foi maior que a de entrada, gerando uma remoção pelo reator UASB maior que a remoção global. Esse fato pode ter ocorrido devido à alguma desestabilização da biomassa no reator, fazendo com que esta levasse algum tempo a se estabilizar novamente.

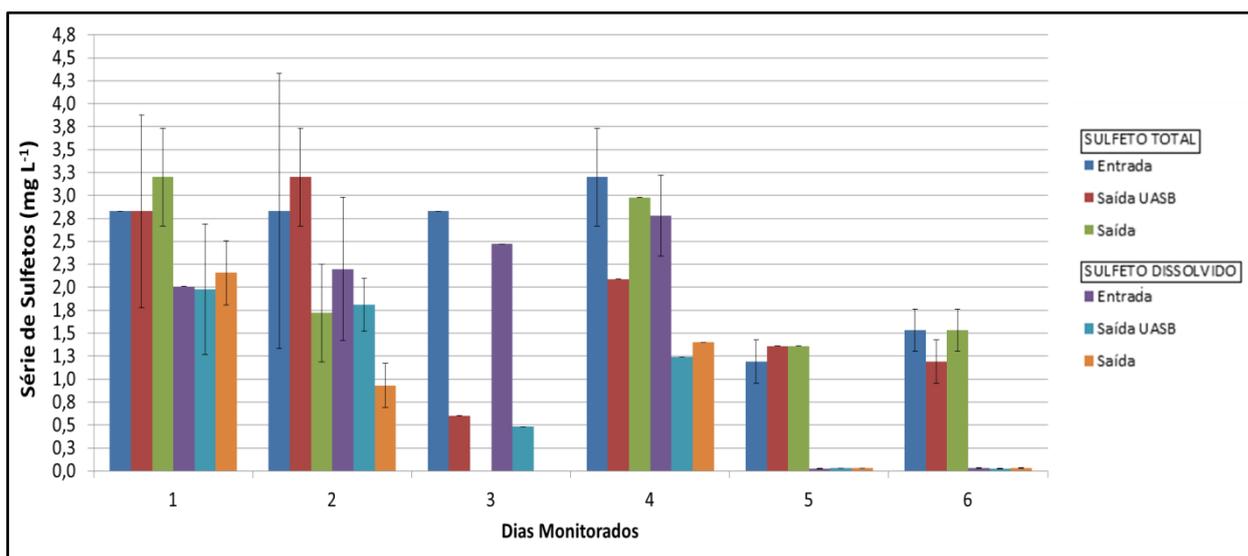


Figura 36 - Gráfico com as concentração de sulfeto total e sulfeto dissolvido na entrada, saída do UASB e saída do filtro anaeróbio (final do tratamento).

O sulfeto dissolvido, Figura 36, apresentou concentrações iguais estatisticamente em todas as etapas do tratamento. Com valores inferiores a 3 mg L^{-1} , o sulfeto dissolvido representa uma parcela de todo o enxofre presente no meio. Os valores maiores de sulfeto total indicam a presença de outras formas de enxofre no meio, podendo ser sulfetos metálicos.

O valor de sólidos totais encontra-se na faixa esperada para esgoto de 250 mg L^{-1} (SEGHEZZO et al., 1998 apud MEYSTRE, 2007), sendo esse segregado em sólidos dissolvidos e sólidos voláteis. Na tabela 15 apresentam-se os valores de porcentagem de remoção dos sólidos.

Tabela 15 - Porcentagem de remoção de sólidos após o reator UASB e após o filtro anaeróbio.

| Remoção (%) | Saída UASB | Saída final |
|----------------------------|-------------------|-------------------|
| Sólidos Totais | $10,34 \pm 10,14$ | $12,56 \pm 12,23$ |
| Sólidos Totais Voláteis | $12,37 \pm 6,40$ | $15,19 \pm 10,80$ |
| Sólidos Suspensos Totais | $50,06 \pm 38,63$ | $51,39 \pm 37,08$ |
| Sólidos Suspensos Voláteis | $37,83 \pm 39,24$ | $33,45 \pm 20,64$ |

Para o aprofundamento do funcionamento do reator UASB foram feitas novas coletas considerando, agora, um balanço de massas apenas do reator. Para verificar eficácia do tratamento no reator foram coletadas amostras compostas durante 3 dias distribuídos no período de 05 a 13 de dezembro de 2013. Na Tabela 16 são apresentados os dados obtidos para cada parâmetro avaliado.

Tabela 16 - Valores obtidos dos parâmetros analisados no balanço de massa da ETE, sendo \bar{x} o valor médio e DP o desvio padrão.

| Parâmetros | | Unidades | Entrada | Saída |
|-----------------------|----------|--------------------------------------|----------------------|----------------------|
| | | | ($\bar{x} \pm DP$) | ($\bar{x} \pm DP$) |
| pH | | --- | 6,75 \pm 0,05 | 6,47 \pm 0,20 |
| temperatura | | °C | 23,2 \pm 0,5 | 22,9 \pm 0,9 |
| alcalinidade | pH = 8.3 | mg CaCO ₃ L ⁻¹ | 0,0 \pm 0,0 | 0,0 \pm 0,0 |
| | pH = 4.5 | mg CaCO ₃ L ⁻¹ | 68,8 \pm 29,2 | 95,7 \pm 36,1 |
| AOV | | mg L ⁻¹ | 10,6 \pm 3,2 | 10,6 \pm 3,2 |
| DQO | | mg L ⁻¹ | 319,16 \pm 67,51 | 280,83 \pm 74,63 |
| Sólidos Sedimentáveis | | mL h ⁻¹ | 0,20 \pm 0,20 | 0,00 \pm 0,00 |
| Sólidos totais | Totais | mg L ⁻¹ | 269 \pm 11,24 | 235 \pm 6,17 |
| | Fixos | mg L ⁻¹ | 112,67 \pm 1,00 | 109,78 \pm 5,74 |
| | Voláteis | mg L ⁻¹ | 156,34 \pm 11,59 | 125,22 \pm 0,51 |
| Sólidos dissolvidos | Totais | mg L ⁻¹ | 220,22 \pm 24,35 | 187,55 \pm 3,29 |
| | Fixos | mg L ⁻¹ | 105,33 \pm 18,27 | 107,78 \pm 25,86 |
| | Voláteis | mg L ⁻¹ | 114,89 \pm 9,72 | 79,78 \pm 22,72 |
| Sólidos suspensos | Totais | mg L ⁻¹ | 53,11 \pm 14,00 | 50,05 \pm 1,55 |
| | Fixos | mg L ⁻¹ | 5,17 \pm 17,00 | 5,33 \pm 24,90 |
| | Voláteis | mg L ⁻¹ | 51,09 \pm 0,59 | 58,22 \pm 1,17 |

Como na outra campanha de coleta, o pH e a temperatura foram estatisticamente iguais na entrada e na saída do reator UASB. Através do teste t-Student, determinou-se que os valores de ácidos orgânicos voláteis encontrados não possuem diferença estatística na entrada e na saída do reator, enquanto a alcalinidade apresentou concentrações diferentes, tendo aumentado após o tratamento da matéria orgânica no reator UASB. O que indica que a alcalinidade do meio foi capaz de tamponar o pH, neutralizando grande parte dos ácidos orgânicos voláteis. Esse fator interfere diretamente na produção de sulfeto de hidrogênio, pois como se sabe, em pH próximo a neutro o sulfeto de hidrogênio está presente também na forma H₂S dissolvida.

A remoção de DQO, Figura 37, na segunda campanha apresentou resultados baixos em algumas amostras, isto se deve as fortes chuvas em dias anteriores às coletas, pois se

tratava de verão. Assim, como explicado anteriormente, a presença de água da chuva sendo coletada com o esgoto dilui a DQO no meio, além de prejudicar a degradação por parte das bactérias anaeróbias.

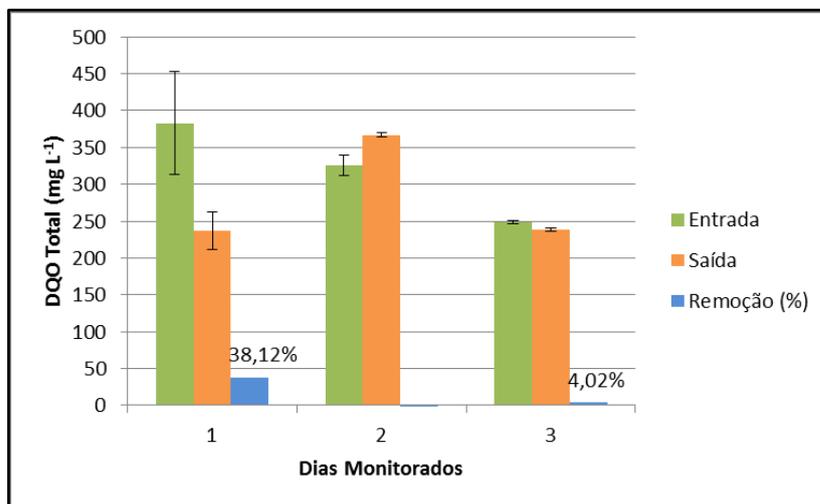


Figura 37 - Gráfico da remoção de DQO pelo reator UASB na segunda campanha de balanço de massa.

4.4 Filtros

Antes da instalação dos filtros foi avaliada a captação do sulfeto de hidrogênio como esta descrito na Tabela 8 e no Anexo B e comparou-se com os resultados obtidos pela leitura feita com o medidor multiparâmetro. O principal intuito desse teste foi verificar a concentração ideal de acetato de zinco para a captura do gás, por isso foram testadas as concentrações de 1N e 2N.

A Figura 38 apresenta o gráfico que relaciona a concentração de acetato de zinco e a concentração de sulfeto de hidrogênio coletado no UASB.

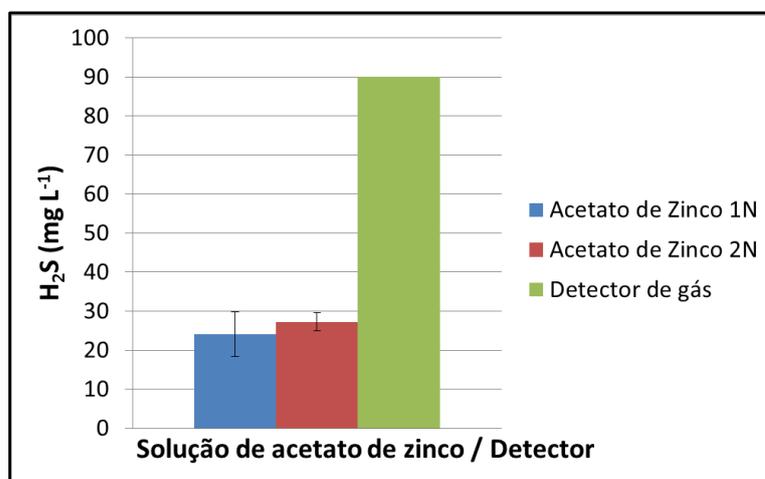


Figura 38 - Gráfico com valores obtidos na coleta de sulfeto de hidrogênio com diferentes concentrações de acetato de zinco.

A captura do sulfeto de hidrogênio é comprometida devido à transferência de massa, que irá depender da concentração de acetato de zinco e da quantidade de reagente. Porém, a análise por acetato se faz importante por garantir as medidas de concentrações na faixa do limite de quantificação do aparelho. Observou-se que, aumentando a concentração da solução, a diferença de concentração de sulfeto de hidrogênio capturada era mínima. Assim a concentração escolhida para os demais testes foi de 1N, considerando o menor gasto do reagente acetato de zinco.

Definida a concentração de acetato que seria usada na coleta do gás, os filtros foram instalados na ETE. O período de testes com os filtros foi de 12 de novembro a 5 de dezembro de 2013, sendo que nesse período o gás foi analisado na entrada e na saída dos filtros, e também na saída do reator UASB. No período em que os filtros encontravam-se instalados na ETE foram medidos alguns parâmetros no reator UASB, para acompanhar seu funcionamento.

O pH não variou estatisticamente, apresentando valores médios de pH de 7,38 – 7,61 a 25°C. A temperatura do ambiente apresentou variação maior, pois os dados foram coletados em diferentes horários ao longo de um dia, variando de 21 – 42°C. Durante os dias analisados, em média, a concentração medida de sulfeto de hidrogênio estava acima de 100 ppm ($>140 \text{ mg L}^{-1}$).

As Figuras 39, 40 e 41 mostram a concentração de entrada e de saída e os valores de remoção do sulfeto de hidrogênio em cada filtro, respectivamente 1, 2 e 3.

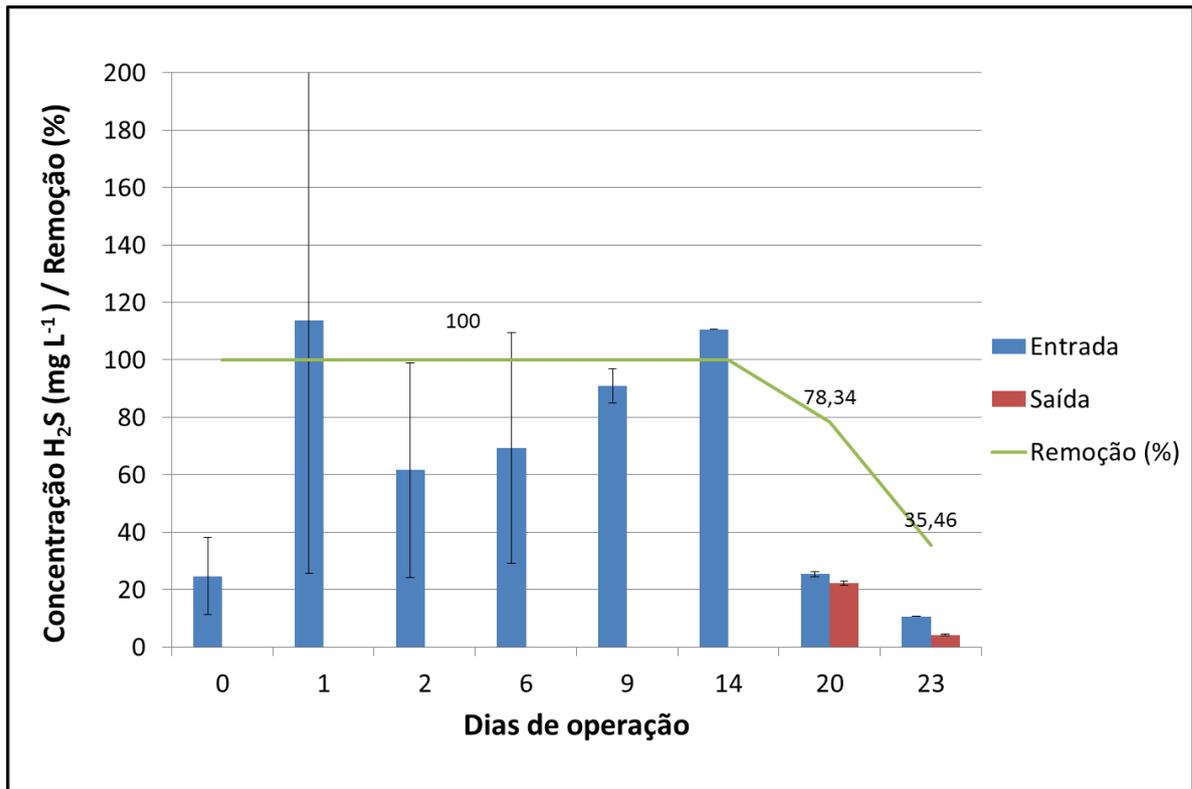


Figura 39 - Concentrações de H_2S ($mg L^{-1}$) na entrada e na saída do filtro e a porcentagem de remoção no Filtro 1, composto por carvão ativado.

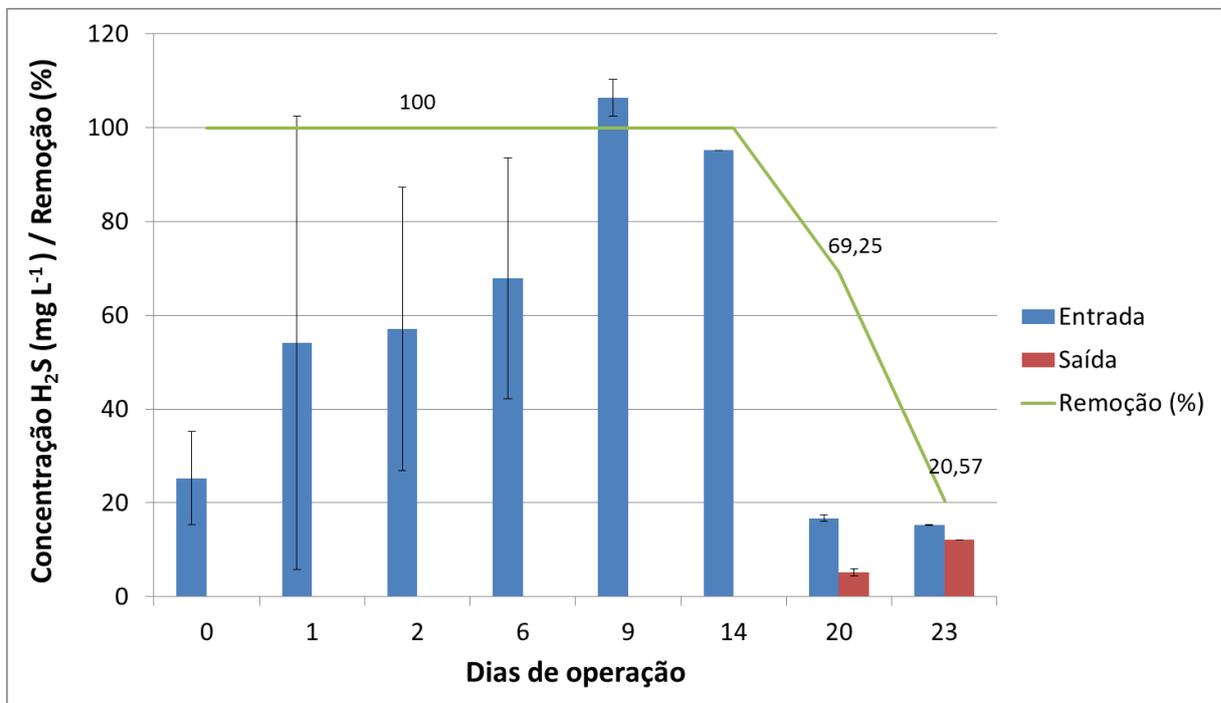


Figura 40 - Gráfico das concentrações de H_2S ($mg L^{-1}$) na entrada e na saída do filtro e a porcentagem de remoção no Filtro 2, composto por carvão não ativado.

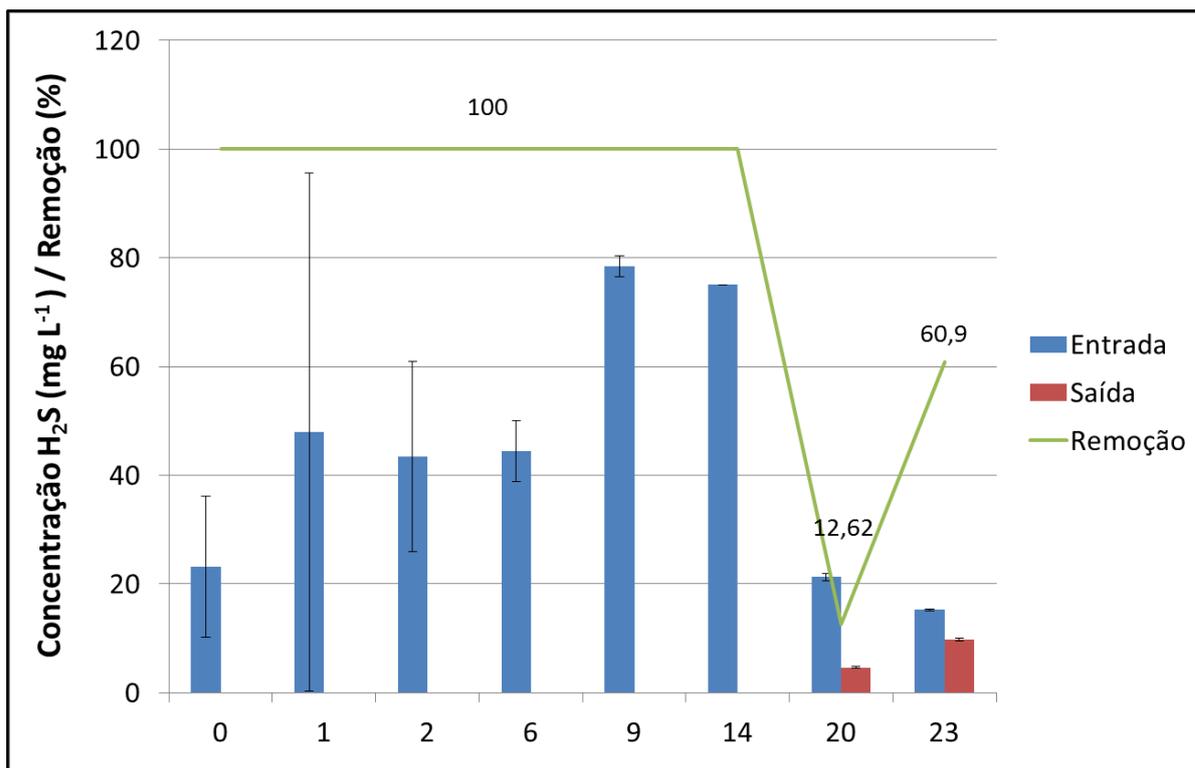


Figura 41 - Gráfico das concentrações de H₂S (mg L⁻¹) na entrada e na saída do filtro e a porcentagem de remoção no Filtro 3, composto por carvão não ativado e solo.

Pelas Figuras acima pode-se observar que a adsorção do sulfeto de hidrogênio foi de 100% até o 20º dia de tratamento. Os filtros 1 e 2 se comportaram de forma bastante semelhante, apresentando uma queda na remoção com o passar dos dias. Já o filtro 3 apresentou uma aumento na porcentagem de remoção, isto pode ter ocorrido por parte do sulfeto de hidrogênio ter ficado retido no solo e, com o fluxo de sulfeto entrando continuamente, parte do gás pode ter escapado diminuindo muito a porcentagem de remoção (12,62%). Após esse escape de gás, o material fica livre para adsorver mais sulfeto de hidrogênio, aumentando novamente a porcentagem de remoção (60,9%).

4.5 Questionários

Foram entrevistados um total de 17 representantes de famílias que abrangem as casas situadas antes e depois da ETE conforme é mostrado na Figura 42.

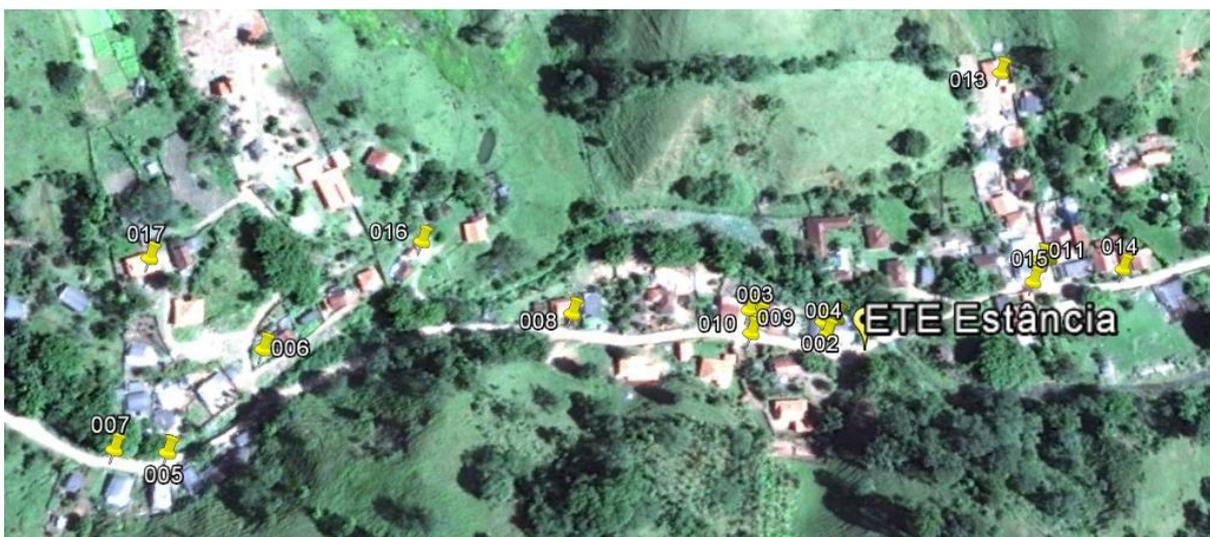


Figura 42 - Pontos com a localização dos moradores entrevistados e da ETE estância, existem duas casas que se encontram no mesmo ponto geográfico por se tratarem de duas casas no mesmo terreno (pontos 002 e 016).

Fonte: Google Earth, 2013 e GPS Track Maker, 2013.

Antes do tratamento com os filtros, foram aplicados os questionários na área selecionada, a aplicação de questionários ocorreu em maio de 2013, no Outono. A segunda etapa, após o início do tratamento com os filtros, ainda durante o ciclo, foi aplicada em dezembro de 2013, no Verão.

Dos entrevistados, um total de 16 (aproximadamente 94%) respondeu sentir algum odor proveniente da ETE antes do tratamento e este valor caiu para 7 (aproximadamente 41%) após o tratamento. Destes, aproximadamente 25% (4 entrevistados) afirmam que o odor tem intensidade fraca, 6% (1 entrevistado) intensidade forte e 69% (11 entrevistados) afirmam sentir odor de intensidade muito forte antes do tratamento. Após o início do tratamento 29% afirmou que o odor tinha intensidade fraca (2 entrevistados), 57% afirmam ter intensidade forte (4 entrevistados) e 14% acham que o odor tem intensidade muito forte (1 entrevistado) (Figura 43).

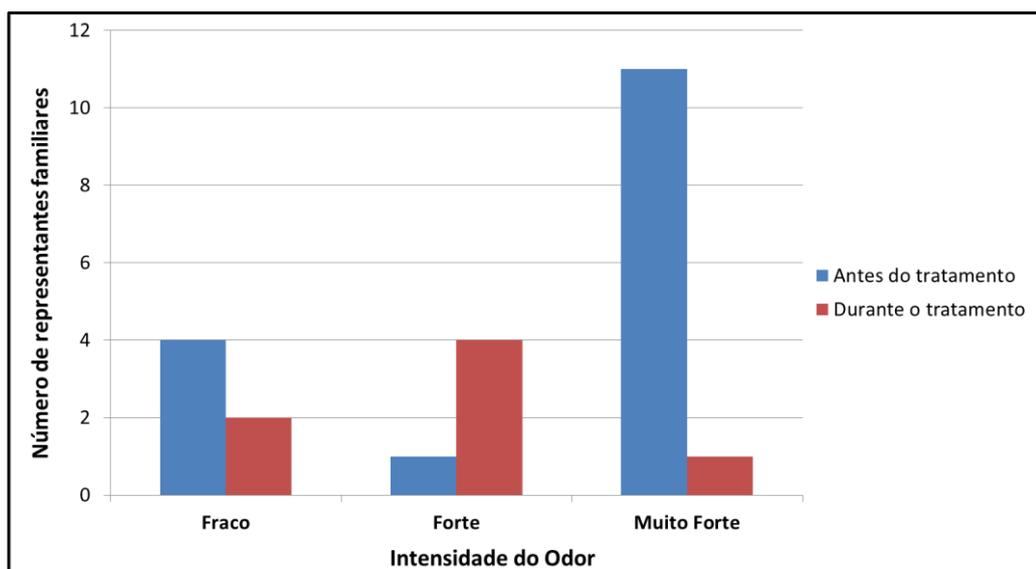


Figura 43 - Gráfico com os dados de intensidade do odor.

Os períodos de maior frequência do odor antes do tratamento são durante a tarde e a noite correspondendo a 30% e 52% respectivamente e, o período da manhã ou a opção todos os períodos foram optadas cada uma por 9% das respostas. Durante o tratamento, o odor foi diagnosticado apenas no período da tarde (57%) e da noite (43%), mantendo a prevalência de horário detectada anteriormente.

Antes do tratamento, apenas 1 entrevistado respondeu nunca sentir o odor, dos demais aproximadamente 59% respondeu sentir o odor diariamente (10 entrevistados), e com frequência semanal e mensal foram respondidos por aproximadamente 18% cada um (3 entrevistados). Após a aplicação dos filtros, 10 entrevistados disseram nunca sentir odor, dos 7 entrevistados que afirmaram sentir o odor 57% continuou sentindo o odor diariamente (4 entrevistados), 29% sentem semanalmente (2 entrevistados) e 14% sente mensalmente (1 entrevistado).

Tabela 17 - Frequência da percepção do odor antes e após o início do tratamento.

| Frequência | Anterior o tratamento | Durante o tratamento |
|--------------|------------------------|------------------------|
| Nunca | 1 entrevistado (5%) | 10 entrevistados (58%) |
| Diariamente | 10 entrevistados (59%) | 4 entrevistados (24%) |
| Semanalmente | 3 entrevistados (18%) | 2 entrevistados (12%) |
| Mensalmente | 3 entrevistados (18%) | 1 entrevistado (6%) |

Dos entrevistados que sentem algum odor, 14 (em torno de 93%) responderam que este odor dura por horas e 2 (7%) responderam que o cheiro dura por segundos, minutos. Esse

dado modificou-se um pouco após o tratamento, 4 entrevistados (57%) afirmaram que esses duram apenas alguns minutos. Demonstrando que houve uma melhora no tempo de permanência do odor.

Do total de entrevistados, 29% (5 entrevistados) disseram não apresentar sintomas ou consequências possíveis do odor, porém 71% (12 entrevistados) responderam apresentar sim sintomas possíveis do odor, sendo esses: dores de cabeça (em 92%), estresses (em 33%), falta de apetite (em 42%), vômitos (em 33%), tonturas (17%), rinite (25%) e sinusite (8%). Esses dados mudaram após o tratamento com a instalação dos filtros, passando para 82% (14 entrevistados) os que responderam não sentir nenhum sintoma proveniente do odor, e em relação aos sintomas apresentados tem-se o novo quadro: dores de cabeça (em 100%), vômitos (em 67%), estresses (33%), falta de apetite (33%) e tontura (33%) (Figura 44).

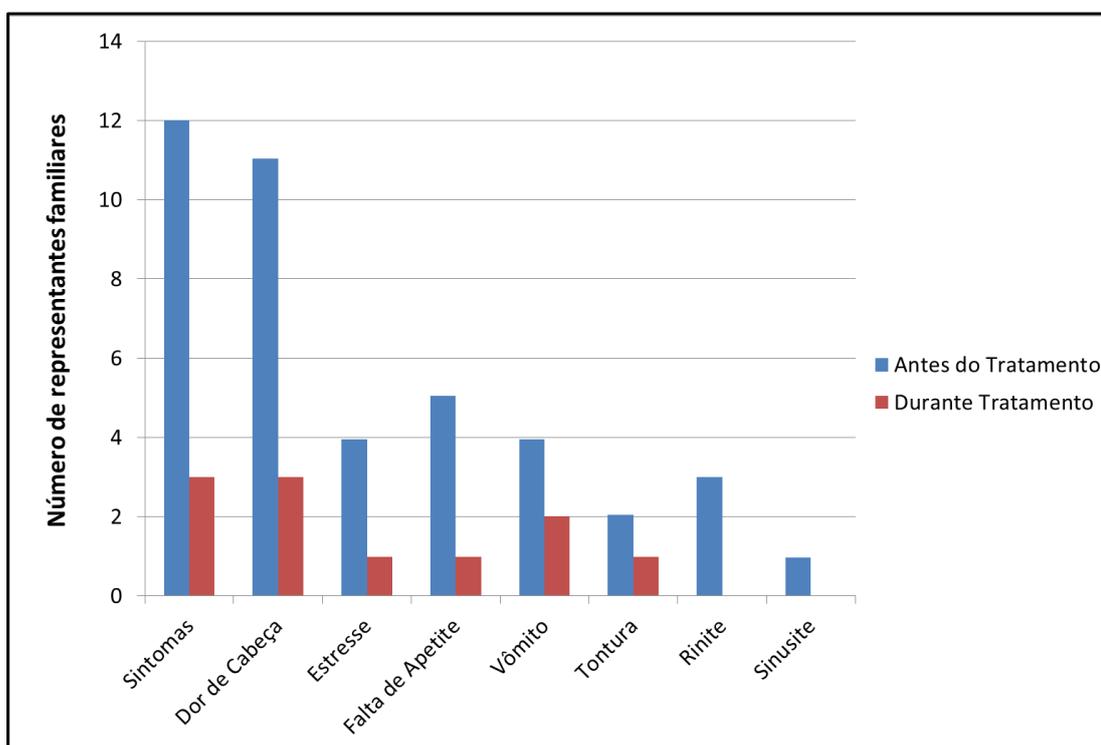


Figura 44 - Sintomas apresentados pela população antes e após o tratamento.

Com relação à pergunta final, 12 entrevistados responderam que o odor os deixa extremamente irritados correspondendo a 70% antes do tratamento e esse número caiu para 1 morador (6%) após o tratamento, 2 (12%) disseram que o odor os incomoda na primeira etapa e esse valor aumentou para 6 entrevistados (35%). Na primeira e na segunda etapa 3 entrevistados (18%) responderam que o odor os incomoda pouco, e na primeira etapa nenhum entrevistado respondeu que o odor não o incomoda, contrário a segunda etapa em que 7 entrevistados (41%) afirmaram que o odor não os incomoda.

Os questionários têm o intuito de ser comparativo, e como se pode perceber, as condições de vida para essa população melhorou. Essa melhora é mais um indicativo que o tratamento foi eficiente, pois a maior parte da população parou de sentir os sintomas, de se sentir incomodada com o odor, diminuindo o incômodo. É importante destacar que alguns moradores que vivem em frente à ETE sentiram uma melhora significativa na liberação do odor, sendo que estes eram os que mais se sentiam incomodados.

Para avaliar a influência da direção do vento predominante e a percepção da população quanto ao odor fez-se necessário a divisão dos entrevistados em regiões (Figura 45), sendo divididos em Região 1 que fica ao sul da ETE, Região 2 que compreende a região de entrevistados mais próxima à ETE e Região 3 que fica ao norte da ETE.

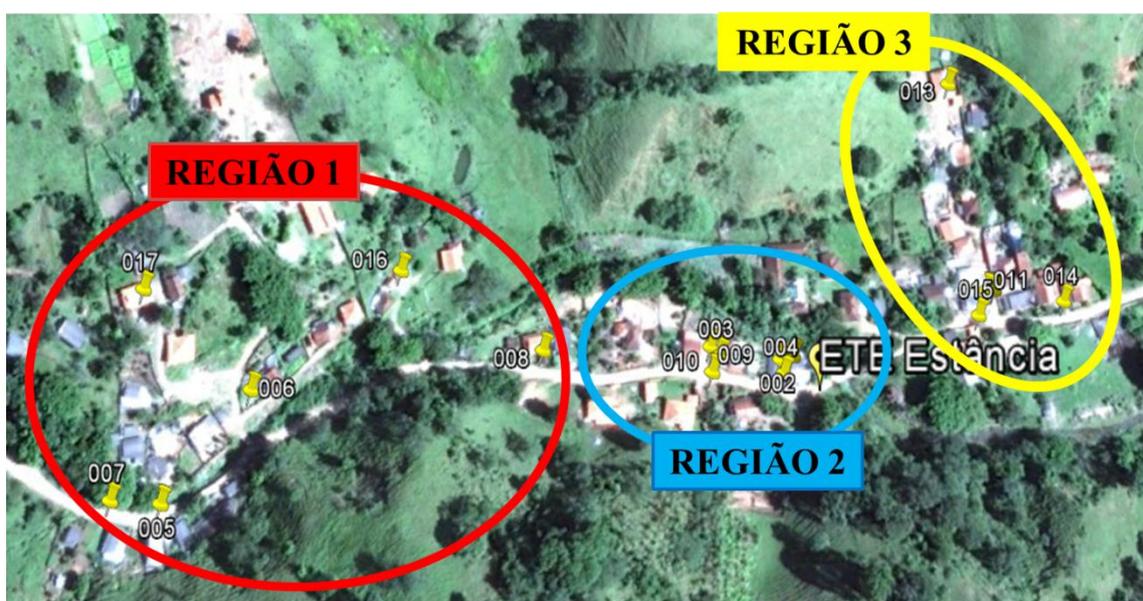


Figura 45 - Divisão das regiões conforme disposição dos pontos geográficos das casas entrevistadas existem duas casas que se encontram no mesmo ponto geográfico por se tratarem de duas casas no mesmo terreno (pontos 002 e 016). Fonte: Google Earth, 2013 e GPS Track Maker, 2013.

As rosas dos ventos obtidas indicaram predominância de vento no sentido norte na primeira etapa dos questionários (Outono) e na segunda etapa (Verão) o vento se dividia em norte e sul, como demonstrado na Figura 46. O vento sentido norte segue na direção da região 3 selecionada, enquanto o vento sentido sul segue na direção da região 1.

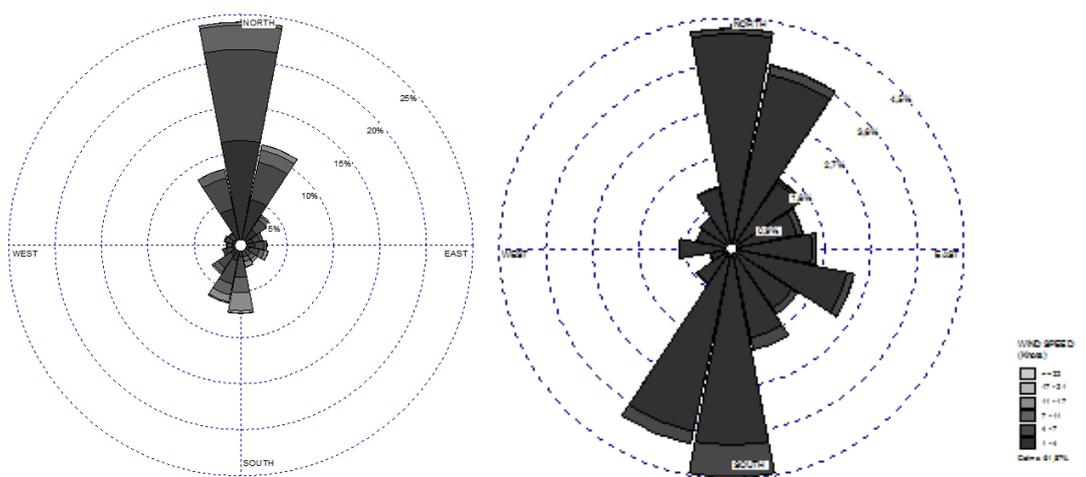


Figura 46 - Rosa dos ventos de outono à esquerda e do verão à direita.

Considerando a divisão de regiões, 100% dos entrevistados das Regiões 1 e 2 afirmaram sentir odor proveniente da ETE (7 e 6 pessoas, respectivamente) enquanto 75% (3 pessoas) da região 3 afirmaram sentir algum odor e 25% (1 pessoa) afirmou não sentir odor proveniente da ETE.

Com relação a intensidade do odor, dos que afirmaram sentir algum odor, a disposição ficou da seguinte forma (Tabela 18):

Tabela 18 - Dados de intensidade por região dos entrevistados.

| Região / Intensidade | Região 1 | Região 2 | Região 3 |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fraco | ≈ 29% (2 pessoas) | ≈ 17% (1 pessoa) | ≈ 33% (1 pessoas) |
| Forte | ≈ 14% (1 pessoa) | --- | --- |
| Muito Forte | ≈ 57% (4 pessoas) | ≈ 83% (5 pessoas) | ≈ 67% (2 pessoas) |

Os dados indicam que a influência do vento na primeira etapa de aplicação dos questionários não foi tão significativa uma vez que em todas as regiões um número maior de entrevistados afirmou sentir o odor com intensidade forte. Além disso, deve-se ressaltar que das três regiões, apenas um morador da Região 3 afirmou não sentir o odor, justamente a região para onde o vento tem predominância. Existe ainda o fato dos moradores da Região 3 terem se interessado menos por responder os questionários (apenas 4 moradores no total), enquanto que moradores da Região 2 (localizada logo em frente à ETE) demonstraram um interesse maior em participar dos questionários e de convidar mais pessoas para participar também.

Durante o tratamento, considerando a segunda etapa das entrevistas que foram realizadas no verão, 41% dos entrevistados afirmaram ainda sentir o odor (7 entrevistados). Destes aproximadamente 29% dos entrevistados da Região 1 e 83% da Região 2 (5 pessoas) ainda sentiam algum odor. Enquanto que na Região 3, nenhum morador afirmou sentir ainda odor proveniente da ETE. Esses dados vem confirmar que a direção do vento não influenciou diretamente na percepção do odor pela população, considerando que ainda no Outono os ventos predominavam tanto para a Região 3 e passaram a se intensificar também com direção para a Região 1, que foram as regiões onde a população deixou de sentir o odor em sua maioria (71% e 100%, respectivamente).

Estas observações podem ser explicadas pelo fato do H_2S ser mais denso que o ar, com isso a tendência deste gás é permanecer próximo à unidade de tratamento onde é formado e liberado.

CONCLUSÃO

A ETE apresentou elevadas concentrações de sulfeto de hidrogênio, principalmente na saída do reator UASB, tornando viável um estudo de tratamento do gás liberado nesta unidade. As demais unidades também apresentaram uma liberação de sulfeto de hidrogênio, porém em menor concentração.

Os carvões apresentaram características bem diferentes, assim, esperava-se que apresentassem um comportamento distinto na adsorção do gás. O carvão ativado tendia a ser preferencial no processo de adsorção por apresentar: poros na ordem de nanômetros (microporos), como demonstrado na análise do MEV, que são ideais na adsorção do sulfeto de hidrogênio; apresentou número de iodo quase 8 vezes maior que também indica a quantidade de microporos.

As isotermas de Freundlich, com coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,94, mostraram-se adequadas para representar a capacidade adsorptiva dos carvões estudados, indicando que o carvão ativado possui capacidade adsorptiva superior à do carvão não ativado. Porém, a adsorção do sulfeto de hidrogênio ocorreu de forma bem semelhante nos três filtros, possivelmente pelo fato do carvão não ativado possuir maior porcentagem de oxigênio o que facilitaria a ocorrência de oxidação, equilibrando com as vantagens apresentadas pelo carvão ativado, além do caráter básico que tende a favorecer o processo de adsorção do sulfeto de hidrogênio por este ser ácido. Além disso, é possível que o material adsorvente utilizado tenha sido em excesso, e com isto os filtros apresentaram adsorção semelhante, porém caso fosse trabalhado no limiar entre a quantidade de carvão e de gás liberado essa tendência poderia ter destoadado um pouco mais.

Outro fator a ser considerado é que tanto o carvão ativado como o não ativado apresentaram alto teor de umidade, de aproximadamente 7 e 9%, o que poderia ter interferido negativamente no processo de adsorção, porém isto não ocorreu, pois a afinidade do material pelo gás foi superior. Esse alto teor de umidade pode, ainda, ter favorecido o processo de oxidação do sulfeto de hidrogênio, explicando a diminuição na concentração deste gás.

Esses materiais apresentaram uma eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio de 100% durante 21 dias, após este período houve um decréscimo na porcentagem de remoção. Esse tempo é bastante representativo, considerando que foram utilizadas massas de material adsorptivo inferiores a 200 g. Estima-se que, sob as mesmas condições estudadas, 3,5 Kg de

carvão não ativado é suficiente para garantir ao atendimento do limiar de percepção de odor durante um ano com um custo aproximado de R\$10,00. Assim, o estudo levanta a possibilidade do uso de carvão não ativado em comunidades rurais com um custo mínimo e com a ausência da necessidade de mão de obra especializada, tornando possível e viável o tratamento do odor gerado nessas condições.

O tratamento no geral foi eficiente, apresentando melhoras nas condições de vida da população. O sulfeto de hidrogênio é menos denso que o ar, logo tende a ficar na região próxima ao reator. Porém, com os ventos mais intensos em um sentido o gás pode ser arrastado seguindo a sua direção predominante. Na primeira etapa dos questionários os ventos tendiam para o norte, e na segunda etapa eram direcionados principalmente ao norte e ao sul atingindo diretamente as casas avaliadas. Nesta última etapa, mesmo os ventos atingindo casas em direções que anteriormente não atingiam em grandes intensidades, observou-se a melhora do odor pela população.

Espera-se que o sulfeto de hidrogênio seja liberado para a atmosfera em maior concentração quando ocorrem altas temperaturas já que a atividade microbiana aumenta com o aumento da temperatura e a solubilidade do gás no meio também diminui. Como a segunda etapa dos questionários foi realizada durante o verão onde a concentração do gás na atmosfera era maior e, mesmo assim, observou-se a melhora na presença do odor pela percepção da população.

Como sugestão para trabalhos futuros fica a possibilidade de utilizar esses filtros em série, ou acrescentar outras misturas de materiais adsorptivos. E talvez testar filtros maiores, com uma massa maior de material adsorptivo para verificar o novo tempo em que a adsorção ainda ocorre com eficiência alta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. Métodos de Ensaio MB 3412. **Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente - Método de ensaio**. Rio de Janeiro: 1991a.
- ABNT. Métodos de Ensaio MB 3412. **Carvão Ativado Pulverizado –Determinação granulométrica**. Rio de Janeiro: 1991b.
- ABNT. Métodos de Ensaio MB 3411. **Carvão Ativado Pulverizado –Determinação de índice fenol**. Rio de Janeiro: 1991c.
- ABNT. Métodos de Ensaio MB 3412 3410. **Carvão Ativado Pulverizado –Determinação de índice de iodo**. Rio de Janeiro: 1991d.
- AIR LIQUIDE. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico: H₂S, CO, CH₄, O₂ e N₂. São Paulo: Air Liquide Brasil, 2010.
- ANDRADE NETO, C. O. **Sistemas Simples para Tratamento de Esgotos Sanitários: Experiência Brasileira**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 1997.
- ANTUNES, R.; MANO, A. P. **Odores em Estação de Tratamento de Águas Residuárias**. In: Anais do 7º Congresso da Água, Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, 2004.
- ASAOKA, S.; HAYAKAWA, S.; KIM, K. H.; TAKEDA, K.; KATAYAMA, M.; YAMAMOTO, T.. Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 377, p. 284 – 290, 2012.
- ASTM, D 3838 -80. Test Method for pH of Activated Carbon. USA, 1999.
- ASTM, D 2866 -94. Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. USA, 1999.
- ASTM, D 2867 -04. Test Methods for Moisture in Activated Carbon. USA, 1999.
- ATSDR. **Toxicological profile for hydrogen sulfide**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. E.U.A.: Atlanta, 1999.
- ATSDR. **Hydrogen sulfide – CAS#7783-06-4**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. E.U.A.: Atlanta, 1999.
- BAIRD, C.. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2ª ed., 2002.
- BALBINOT, A. **Poluição Olfativa – composição, mensuração e técnicas de tratamento de efluentes com potencial odorífero**. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2010. Originalmente apresentada como trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- BRASIL, Ministério das Cidades. **Plano Nacional de Saneamento Básico**. Brasília: 2013.

BELLI FILHO, P.; LISBOA, H. M.. **Odor e desodorização de estações de tratamento de efluentes líquidos**. In: Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999.

BOKOWA, A. H.. Review of Odour Legislation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 23, p. 31 – 36, 2010.

BRENNAN, B. Odour nuisance. **Water and Waste Treatment**, vol. 36, p. 30-33, 1993. Apud SILVA, A. B. **Avaliação da produção de odor na Estação de Tratamento de Esgoto Paranoá e seus problemas associados**. Brasília, DF: 2007. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2007.

CAMPOS, J. R. (Coordenador). Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbico e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: PROSAB, ABES, 1999.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, MG: UFMG, v. 5, 1997.

CHERNICHARO, C. A. L.; FILHO, P. B.; COSTA, R. H. R.; GONÇALVES, R. F.; FILHO, B. C.; LISBOA, H. M.. **Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: PROSAB2, cap. 1 e 8, p 455-490, 2001.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R. M.; SOUZA, C. L.; MELO, G. C. B. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 3, p 229-236, 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Florianópolis, SC: UFSC, 2003. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Cap. 3, 2003.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº003 de 28 de Junho de 1990. Dispõe sobre poluição atmosférica e os padrões de qualidade do ar para monitoramento e controle de poluentes atmosféricos. Ministério do Meio Ambiente, Seção 1, p 15.937- 15.939, 1990.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente, p 58- 63, 2005.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº430 de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, do CONAMA. Ministério do Meio Ambiente, 2011.

EPA, United States Environmental Protection Agency. **Odor and corrosion control in sanitary sewerage systems and treatment plants**. Desing Manual. Washington: EPA, v. 625, p. 1- 6, 1985.

EPA, United States Environmental Protection Agency. **Guide to Field Storage of Biosolids and Other Organic By-Products Used in Agriculture and for Soil Resource Management**. Washington: EPA, 2000.

EPA, United States Environmental Protection Agency. **Toxicological review of Hydrogen Sulfide**. In support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIs). Washington: EPA, 2003.

FERREIRA, C. A. S. **Remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento em sistemas pós-filtros adsorvedores de carvão ativado granular**. São Paulo, SP: USP, 2009. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Cap. 3, p. 14 – 31, 2009.

FERREIRA FILHO, S. S. F.; FERNANDES, A. N. **Remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento: aplicação de carvão ativado em pó**. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003. Joinville: SC, 2003.

FERNÁNDEZ, R. L. **Comparative evaluation of conventional and innovative biotechnologies for odour abatement in wastewater treatment plants**. Espanha: Universidad de Valladolid, 2012. Originalmente apresentada como dissertação de doutorado, Universidade de Valladolid, 2012.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas**. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2011. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cap. 1, 2011.

GLÓRIA, R. M. **Estudos dos processos de formação, acumulação, emissão, e oxidação do sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos**. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2009. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

- GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M.. Odour measurements for sewage treatment works: review paper. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 579 – 597, 2001.
- HEUKELELEKIAN, H. Effect of the addition of sodium nitrate to sewage on hydrogen sulphide production and BOD reduction. **Sewage Works**, v. 15, p. 255–261, 1943. Apud ZHANG, L. et.al. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review. **Water Research**, v. 42, p. 1 – 12, 2008.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Atlas de Saneamento**. Atlas de saneamento 2011. Rio de Janeiro: p 1-26, 2011.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades, 2010**. Disponível em: <www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.html>. Acessado em: 02 de abril de 2013.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico_ PNSB 2008**. Rio de Janeiro: p 40-26, 2010.
- ITAJUBÁ, Prefeitura de Itajubá, 2009. **Manual Descritivo da Estação de Tratamento de Esgoto do bairro Estância**. Itajubá, MG: 14 de outubro de 2009.
- ITAJUBÁ, Prefeitura de Itajubá, 2011. Disponível em: <<http://www.itajuba.mg.gov.br/noticia.php?id=1993>>. Acessado em: 03 de abril de 2013.
- ITAJUBÁ, Prefeitura de Itajubá, s.d. Disponível em: <www.itajuba.mg.gov.br>. Acessado em: 02 de abril de 2013.
- JEON, E. C.; SON, H. K.; SA, J. H.. Emission Characteristics and Factors of Selected Odorous Compounds at a Wastewater Treatment Plant. **Sensors**, v. 9, p. 311 – 326, 2009.
- LE LEUCH, L. M.; SUBRENAT, A.; LE CLOIREC, P.. Hydrogen Sulfide Adsorption and Oxidation onto Activated Carbon Cloths: Applications to Odorous Gaseous Emission Treatments. **Langmuir**, v. 19, p. 10869 – 10877, 2003.
- LE CLOIREC, P. Adsoption en traitement de l’air. **Technique de l’ingénieur, traité Environnement G 1 770**, p. 1-13. Apud BALBINOT, A. **Poluição Olfativa – composição, mensuração e técnicas de tratamento de efluentes com potencial odorífero**. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2010. Originalmente apresentada como trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- LETTINGA, G.; HULSHOF POL, L. W.; ZEEMAN, G. **Biological wastewater treatment. Part I: anaerobic wastewater treatment**. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, 1996. *apud* CHERNICHARO, C. A. L.. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 5, 1997.

- LUPATINI, G.; GARBOSSA, L. H. P.; CARDOSO, F. A.; WEIGERT, G.; ANDREOLI, C. V.. **Monitoramento de odores de estação de tratamento de esgoto anaeróbia em Quatro Barras/PR**. In: Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, 2004.
- MAINIER, F. B.; ROCHA, A. A.. **H₂S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação do Enxofre**. In: Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2003. Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.
- MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. **O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o Meio Ambiente**. In: Anais do II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2005. Rio de Janeiro: UFF, p 612- 618, 2005.
- MTE. Portaria nº 3.124 de 8 de junho de 1978. **NR15 – Atividades e Operações Insalubres**. Disponível em: <http://portal.mte.gov.br/data/files/FF8080812DF396CA012E0017BB3208E8/NR-15%20%28atualizada_2011%29.pdf>. Acesso em: 10 de abril de 2013.
- MEYSTRE, J. A.. **Partida de um reator UASB, em escala piloto, para tratamento de efluente doméstico: estudo de caso para a região da serra da mantiqueira**. Itajubá: Unifei, 2007. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Itajubá, 2007.
- OLIVEIRA, S. M. A. C.; VON SPERLING, M.. Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte I – Análise de desempenho. Engenharia Sanitária Ambiental, v. 10, n. 4, p. 347 – 357, 2005.
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139 – 1143, 2009.
- ROCHA, W. D.. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Ouro Preto, MG: 2006. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.
- SÁ, L. M.. Modelagem Matemática da Formação e Emissão do Gás Sulfídrico no Tratamento de Esgotos Domésticos. Vitória, ES: 2011. Originalmente apresentada como dissertação de doutorado, Universidade de Federal do Espírito Santo, 2011.
- SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J. B.; HAMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G.. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 175 – 190, 1998.

SILVA, A. B. **Avaliação da produção de odor na Estação de Tratamento de Esgoto Paranoá e seus problemas associados.** Brasília, DF: 2007. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2007.

SOARES, A. G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina.** Campinas: Unicamp, 2001. Originalmente apresentada como dissertação de doutorado, Universidade de Campinas, 2001.

SOUZA, C. L.. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB.** Belo Horizonte: UFMG, 2010. Originalmente apresentada como dissertação de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. INC. **Wastewater engineering treatment and reuse.** McGraw Hill Companies, Metcalf & Eddy Inc., 4ª ed., 2003.

TSAI, J. H.; JENG, F. T.; CHIANG, H. L.. Removal of H₂S from Exhaust Gas by use of Alkaline Activated Carbon. **Adsorption**, v. 7, p. 357 – 366, 2001.

VERSIANI, B. M. **Desempenho de um reator UASB submetido a diferentes condições operacionais tratando esgotos sanitários do Campus da UFRJ.** Rio de Janeiro, UFRJ, 2005. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto.** Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2ª ed., cap. 4, 1996.

XU, Q.; TOWNSEND, T.; REINHART, D. Attenuation of hydrogen sulfide at construction and demolition debris landfills using alternative cover materials. **Waste Management**, n. 30, p. 660 – 666, 2010.

ZHANG, L.; SCHRYVER, P.; GUSSEME, B.; MUYNCK, W.; BOOM, N.; VERSTRAETE, W.. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review. **Water Research**, v. 42, p. 1 – 12, 2008.

WEBER, W.J.; SMITH, J.M.. Simulation and Design Models for Adsorption Processes. **Environ Sci Technol**, v. 21, n.11, p. 1040-1050, 1987. Apud FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas.** Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2011. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cap. 1, 2011.

WEF; ASCE. **Odor control in wastewater treatment plants**. New York, 1995, p. 282. Apud GLÓRIA, R. M. **Estudos dos processos de formação, acumulação, emissão, e oxidação do sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos**. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2009. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

ANEXO A

Caracterização do Carvão

1. pH

O pH do carvão foi determinado através dos procedimentos da norma ASTM D 3838-80 (1999 apud LOREIRO, 2012) que consiste em um método potenciométrico. Anteriormente à leitura do pH o material foi tratado dissolvendo 10g de carvão, pesado em balança analítica, em 100 mL de água destilada destilada. A amostra dissolvida foi aquecida até 90°C com agitação por 15 min \pm 10 s. O material foi filtrado e resfriado até atingir a temperatura 50 \pm 5°C, e mediu-se o pH.

2. Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas foi utilizada a norma ASTM D 2866-94 (1999 apud LOREIRO, 2012) adaptada.

Previamente secou-se quatro cadinhos em mufla à 650 \pm 25°C por 1 hora, e depois de resfriados à temperatura ambiente em dessecador foram pesados em balança analítica. O carvão também foi seco previamente em estufa a 150 \pm 5°C por 3 horas e resfriado à temperatura ambiente em dessecador.

Depois de seco, pesou-se 1 g de carvão em cada cadinhos e colocou-os novamente na mufla à 650 \pm 25°C por 8 horas. Após resfriados, foram pesados e anotou-se os valores para utiliza-los na equação a seguir (Equação 12):

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa de sólidos restantes (g)}}{\text{massa inicial da amostra (g)}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 12})$$

3. Densidade Aparente

A determinação de densidade aparente será obtida através da norma ABNT NBR 12076 (1991 apud LOREIRO, 2012). Inicialmente, uma massa suficiente de carvão capaz de preencher uma proveta de 100 mL e a proveta de 100 mL foram secas em estufa à temperatura de 130 \pm 5°C por 3 horas. Em seguida a proveta foi resfriada e pesada em balança analítica.

A proveta foi, então, preenchida com o carvão seco até a marca de 100 mL e pesou-se, obtendo a massa do carvão. Posteriormente, bateu-se o fundo da proveta numa superfície de madeira ou borracha até atingir a máxima compactação do material. Anotou-se o volume

(mL) ocupado pelo carvão, após a compactação, e calculou-se a densidade aparente através da equação a seguir (Equação 13):

$$p_a = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad (\text{Equação 13})$$

onde:

p_a = densidade aparente (g mL^{-1});

M_1 = massa da proveta (g);

M_2 = massa do carvão ativado somada a massa da proveta (g);

V = volume obtido após compactação do carvão ativado (mL).

4. Número de iodo

A análise de determinação do número de iodo do carvão foi feita seguindo a norma ABNT MB 3410 (1991). Inicialmente foi moído cerca de 10 g de carvão ativado até que 95% ou mais passe por peneira ABNT nº 325. O carvão que atravessou a peneira foi colocado para secar em estufa à $130 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 3 horas.

Pesou-se 1,0 g do carvão ativado seco em balança analítica em um Erlenmeyer de 250 mL, previamente seco sob as mesmas condições durante 30 min. Foi adicionado 10 mL de solução de ácido clorídrico 1:5 e agitou-se até que a amostra ficasse úmida. Em seguida a amostra foi aquecida até ebulição por 30 s, retirou-se da chapa aquecedora e resfriou a temperatura ambiente.

Acrescentou-se 100 mL da solução de iodo 0,1 N padronizada, fechou-se o frasco e agitou-se vigorosamente. Solução foi então filtrada por gravidade em papel filtro de \varnothing 18,5 cm, rejeitando os 25 mL iniciais. Do filtrado restante, pipetou-se 50 mL que foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizada, até a obtenção de uma coloração levemente amarelada. A partir desse ponto, foi adicionado cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% e prosseguiu a titulação até que a coloração azul desapareceu. Os volumes utilizados da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizada foram anotados, e calculou-se o número de iodo a partir desse volume.

$$i = \frac{A - (2,2 \times B \times V)}{M} \quad (\text{Equação 14})$$

onde:

i = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual ($\text{mg de I}_2 \text{ g}^{-1}$);

A = normalidade da solução titulada x fator de correção da solução x 12693;

B = normalidade da solução titulante x fator de correção da solução x 126,93;

V = volume total utilizado de tiosulfato de sódio 0,1 N (mL);

M = massa da amostra de carvão ativado utilizada (g).

Para calcular a normalidade do filtrado residual utiliza-se a seguinte equação:

$$C = \frac{B \times V}{50} \quad (\text{Equação 15})$$

onde:

C = normalidade do filtrado residual

B₁ = normalidade da solução titulante x fator de correção da solução;

V = volume total utilizado de tiosulfato de sódio 0,1 N (mL);

O valor de C deve encontrar-se na seguinte faixa $0,0080 < C < 0,0335$ N, caso contrário o experimento deveria ser repetido com variações da massa do carvão ativado utilizadas. No caso de ser menos que 0,0080 deve-se utilizar uma massa menor e no caso de ser maior que 0,0335 N deve-se utilizar uma massa maior. Após encontrado o valor de C obtinha-se o valor de D (fator de correção) através de uma Tabela 19.

E assim, é possível obter-se o número de iodo através da equação 16 abaixo:

$$I = i \times D \quad (\text{Equação 16})$$

onde:

i = número de iodo sem o fator de correção;

D = fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado pela Tabela 19.

Tabela 19 - Fator de correção. Fonte: ABNT, 1991d.

| (C) | 0,0000 | 0,0001 | 0,0002 | 0,0003 | 0,0004 | 0,0005 | 0,0006 | 0,0007 | 0,0008 | 0,0009 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0080 | 1,1625 | 1,1613 | 1,1600 | 1,1575 | 1,1550 | 1,1538 | 1,1513 | 1,1500 | 1,1475 | 1,1463 |
| 0,0090 | 1,1438 | 1,1425 | 1,1400 | 1,1375 | 1,1363 | 1,1350 | 1,1325 | 1,1300 | 1,1288 | 1,1275 |
| 0,0100 | 1,1250 | 1,1238 | 1,1225 | 1,1213 | 1,1200 | 1,1175 | 1,1163 | 1,1150 | 1,1138 | 1,1113 |
| 0,0110 | 1,1100 | 1,1088 | 1,1075 | 1,1063 | 1,1038 | 1,1025 | 1,1000 | 1,0988 | 1,0975 | 1,0963 |
| 0,0120 | 1,0950 | 1,0938 | 1,0925 | 1,0900 | 1,0888 | 1,0875 | 1,0863 | 1,0850 | 1,0838 | 1,0825 |
| 0,0130 | 1,0800 | 1,0788 | 1,0775 | 1,0763 | 1,0750 | 1,0738 | 1,0725 | 1,0713 | 1,0700 | 1,0688 |
| 0,0140 | 1,0675 | 1,0663 | 1,0650 | 1,0625 | 1,0613 | 1,0600 | 1,0588 | 1,0575 | 1,0563 | 1,0550 |
| 0,0150 | 1,0538 | 1,0525 | 1,0513 | 1,0500 | 1,0488 | 1,0475 | 1,0463 | 1,0450 | 1,0438 | 1,0425 |
| 0,0160 | 1,0413 | 1,0400 | 1,0388 | 1,0375 | 1,0375 | 1,0363 | 1,0350 | 1,0333 | 1,0325 | 1,0313 |
| 0,0170 | 1,0300 | 1,0288 | 1,0275 | 1,0263 | 1,0250 | 1,0245 | 1,0238 | 1,0225 | 1,0208 | 1,0200 |
| 0,0180 | 1,0200 | 1,0188 | 1,0175 | 1,0163 | 1,0150 | 1,0144 | 1,0138 | 1,0125 | 1,0125 | 1,0113 |
| 0,0190 | 1,0100 | 1,0088 | 1,0075 | 1,0075 | 1,0063 | 1,0050 | 1,0050 | 1,0038 | 1,0025 | 1,0025 |
| 0,0200 | 1,0013 | 1,0000 | 1,0000 | 0,9988 | 0,9975 | 0,9975 | 0,9963 | 0,9950 | 0,9950 | 0,9938 |
| 0,0210 | 0,9938 | 0,9925 | 0,9925 | 0,9913 | 0,9900 | 0,9900 | 0,9888 | 0,9875 | 0,9875 | 0,9863 |
| 0,0220 | 0,9863 | 0,9850 | 0,9850 | 0,9838 | 0,9825 | 0,9825 | 0,9813 | 0,9813 | 0,9800 | 0,9788 |
| 0,0230 | 0,9788 | 0,9775 | 0,9775 | 0,9763 | 0,9763 | 0,9750 | 0,9750 | 0,9738 | 0,9738 | 0,9725 |
| 0,0240 | 0,9725 | 0,9708 | 0,9700 | 0,9700 | 0,9688 | 0,9688 | 0,9675 | 0,9675 | 0,9663 | 0,9663 |
| 0,0250 | 0,9650 | 0,9650 | 0,9638 | 0,9638 | 0,9625 | 0,9625 | 0,9613 | 0,9613 | 0,9606 | 0,9600 |
| 0,0260 | 0,9600 | 0,9588 | 0,9588 | 0,9575 | 0,9575 | 0,9563 | 0,9563 | 0,9550 | 0,9550 | 0,9538 |
| 0,0270 | 0,9538 | 0,9525 | 0,9525 | 0,9519 | 0,9513 | 0,9513 | 0,9506 | 0,9500 | 0,9500 | 0,9488 |
| 0,0280 | 0,9488 | 0,9475 | 0,9475 | 0,9463 | 0,9463 | 0,9463 | 0,9450 | 0,9450 | 0,9438 | 0,9438 |
| 0,0290 | 0,9425 | 0,9425 | 0,9425 | 0,9413 | 0,9413 | 0,9400 | 0,9400 | 0,9384 | 0,9388 | 0,9388 |
| 0,0300 | 0,9375 | 0,9375 | 0,9375 | 0,9363 | 0,9363 | 0,9363 | 0,9363 | 0,9350 | 0,9350 | 0,9346 |
| 0,0310 | 0,9333 | 0,9333 | 0,9325 | 0,9325 | 0,9325 | 0,9319 | 0,9313 | 0,9313 | 0,9300 | 0,9300 |
| 0,0320 | 0,9300 | 0,9294 | 0,9288 | 0,9288 | 0,9280 | 0,9275 | 0,9275 | 0,9275 | 0,9270 | 0,9270 |
| 0,0330 | 0,9263 | 0,9263 | 0,9257 | 0,9250 | 0,9250 | | | | | |

Exemplo: C = 0,0132 - fator de correção (D) = 1,0775

5. Superfície Química

A análise da superfície química do carvão foi realizada através do método de Boehm (apud GUIMARAES, 2006), no qual os grupos funcionais foram determinados por neutralização básica e posterior titulação.

5.1 Determinação de grupos básicos

Em uma amostra de 1,0 g de carvão ativado adicionou-se 50 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, e agitou-se a temperatura ambiente por 24 horas em recipiente tampado (com filme plástico). Uma alíquota de 10 mL do filtrado foi titulado com solução padrão NaOH 0,1 mol L⁻¹, usando a fenolftaleína como indicador. Realizou-se um branco em duplicata, seguindo o mesmo procedimento, porém sem adição do carvão. E para o cálculo dos grupos segue a Equação 17:

$$mEq \text{ grupos} = [V_t \times N_b \times (V_b - V_{am})] / V_{al} \quad \text{Equação (17)}$$

Onde:

V_b = volume da solução padrão de NaOH gastos na titulação do branco (mL);

V_{am} = volume da solução padrão de NaOH gastos na titulação da amostra (mL);

V_t = volume da solução de HCl utilizada no experimento (mL);

V_{al} = Volume da alíquota do filtrado utilizado no experimento (mL);

N_b = concentração da solução de NaOH (mEq L⁻¹) (massa molar pelo número de hidroxilas que libera)

Para calcular a quantidade de grupos por g de carvão basta dividir pelo valor da massa da amostra utilizada, M_c.

5.2 Determinação de grupos ácidos

Em três amostra de 1,0 g de carvão com mesma massa adicionou-se 50 mL hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (Na₂CO₃) ou carbonato de sódio (NaHCO₃) 0,1 mol L⁻¹, e agitou-se a temperatura ambiente por 24 horas em recipiente tampado (com filme plástico). À uma alíquota de 10 mL do filtrado adicionou-se um excesso de HCl 0,1 mol L⁻¹ (± 15 mL a 20 mL) que foi titulado por retorno com solução padrão NaOH 0,1 mol L⁻¹, usando a fenolftaleína como indicador. No caso das amostras contendo carbonato e bicarbonato, adicionou-se 15 mL e 20 mL da solução de HCl respectivamente, ferveu-se essa solução, e após resfriada a temperatura ambiente titulou-se com solução padrão de NaOH.

Realizou-se um branco em duplicata, seguindo o mesmo procedimento, porém, sem adição do carvão. E para o cálculo dos grupos segue a Equação 18:

$$mEq \text{ grupos} = [V_t \times N_b \times (V_{am} - V_b)] / V_{al} \quad \text{Equação (18)}$$

Onde:

V_b = volume da solução padrão de NaOH gastos na titulação do branco (mL);

V_{am} = volume da solução padrão de NaOH gastos na titulação da amostra (mL);

V_t = volume da solução de NaOH, Na_2CO_3 ou $NaHCO_3$ utilizada no experimento (mL);

V_{al} = Volume da alíquota do filtrado utilizado no experimento (mL);

N_b = concentração da solução de NaOH ($mEq L^{-1}$) (massa molar pelo número de hidroxilas que libera).

Para calcular a quantidade de grupos por g de carvão basta dividir pelo valor da massa da amostra utilizada, M_c .

O bicarbonato de sódio (Na_2CO_3) fornece a quantidade de grupos carboxílicos, os grupos lactônicos são obtidos pela diferença da quantidade de grupos determinada pelo carbonato de sódio ($NaHCO_3$) e o bicarbonato de sódio e os grupos fenólicos foram obtidos pela diferença entre a quantidade obtida pelo hidróxido de sódio (NaOH) e o carbonato de potássio.

6. Teor de umidade

O teor de umidade do carvão será determinado pela norma ASTM D 2867-04 (apud LOREIRO, 2012).

Foi pesado de 1 a 2g se o carvão ativado passar por peneira nº 50 ou de 5 a 10g caso as partículas de carvão possuíssem tamanho maior. Decidida a massa necessária, foram anotadas as massas do béquer, do carvão ativado e de ambos em balança analítica. Coloca-se o béquer contendo a amostra na estufa à $150 \pm 5^\circ C$ durante 3 horas. Em seguida resfriou-se a amostra em dessecador contendo sílica gel até a temperatura ambiente, e novamente foi pesado. O teor de umidade é calculado através da equação abaixo:

$$TU (\%) = \frac{(C - D) \cdot 100}{(C - B)} \quad \text{(Equação 19)}$$

Onde:

TU = teor de umidade (%);

B = massa do recipiente com a amostra seca (g);

C = massa do recipiente antes da estufa (g);

D = massa do recipiente (g).

7. Granulometria

A determinação do tamanho dos grãos do carvão ativado granular será obtida pela técnica de granulometria realizada de acordo com a técnica NBR 7181 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1984).

O ensaio consiste na quantidade de carvão ativado que atravessa pelas peneiras 18, 30, 40 e 60 Mesh por via úmida. O resultado é a porcentagem de massa de carvão ativado pulverizado passante por meio de cada peneira.

8. Capacidade adsortiva do carvão

Para a determinação da capacidade adsortiva foi utilizado um esquema (desenvolvido no Laboratório de Saneamento da Unifei, porém a análise propriamente dita foi realizada em campo) como demonstrado na Figura 47.

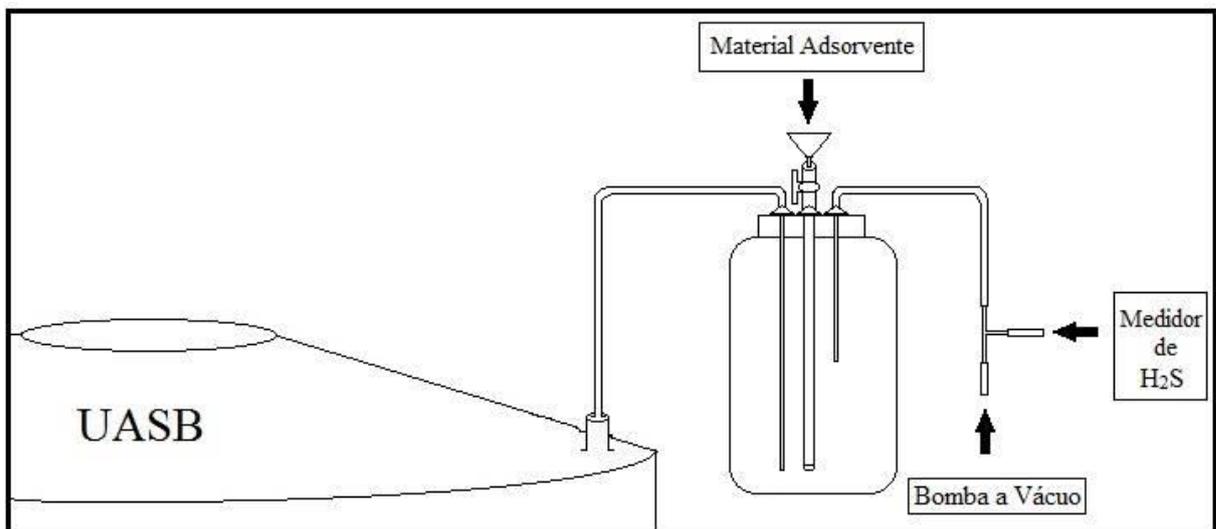


Figura 47 - Esquema montado para a análise de adsorção do carvão.

A análise foi feita segundo uma adaptação do Xu et al. (2010), que consistiu em encher um frasco de 5 Kg preto e fosco com o biogás liberado pelo reator UASB da ETE até a saturação. Após cheio era feita a leitura da quantidade de H₂S no frasco para conhecer a concentração inicial. Em seguida abriu-se um registro contido na tampa do frasco, por onde adicionou-se uma massa conhecida do material adsorvente no frasco. Após a adição do

material adsorvente era feita a leitura do H_2S para acompanhar o processo de adsorção por parte do carvão e os valores foram anotados.

Sabendo-se a massa de carvão (d_C), a concentração inicial (C_o) e a concentração residual (C_e) de sulfeto de hidrogênio, se obtêm a concentração de H_2S adsorvida por unidade de carvão (q_e), conforme a seguinte equação (Equação 20):

$$q_e = (C_o - C_e) \text{ (mg L}^{-1}\text{)} / d_C \text{ (g)} \quad \text{(Equação 20)}$$

A partir desses resultados, é possível calcular as isotermas tanto para o modelo de Freundlich quanto para o modelo de Langmuir.

Para a construção da isoterma segundo o modelo de Freundlich, faz-se logaritmo da concentração residual (C_e) e da massa de H_2S por unidade de CAG (q_e). Cria-se então uma equação linearizada, sendo na abscissa o $\log C_e$ e na ordenada $\log q_e$ (Figura 48).

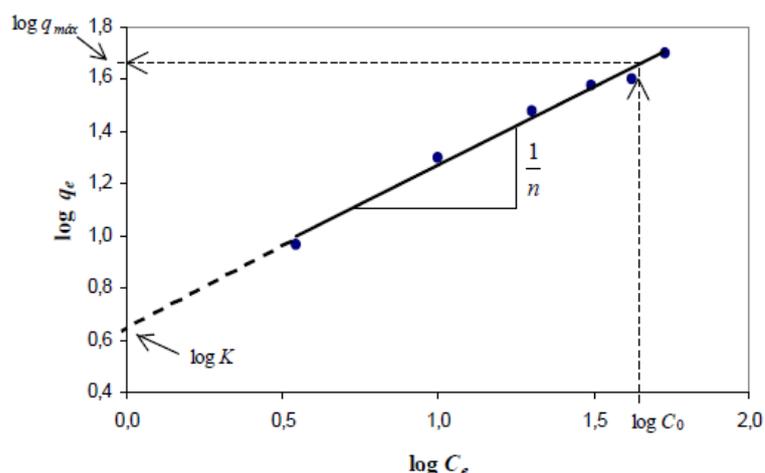


Figura 48 - Modelo de isoterma de adsorção segundo equação de Freundlich. Fonte: Silva, 2005.

Para obter a capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$), deve-se considerar a concentração inicial (C_o) no eixo das concentrações residuais de equilíbrio (C_e) e traçar uma linha reta até a interseção com a isoterma, e então fazer a leitura correspondente no eixo das ordenadas (q_e).

A partir da inclinação da reta obtém-se o valor de $1/n$ e no ponto onde $\log C_e$ é nulo tem-se o valor de $\log K$, esses parâmetros fornecem informações sobre o processo de adsorção.

Para a construção da isoterma de Langmuir os valores da abscissa correspondem à $1/C_e$ e da ordenada $1/q_e$, como tem-se na Figura 49.

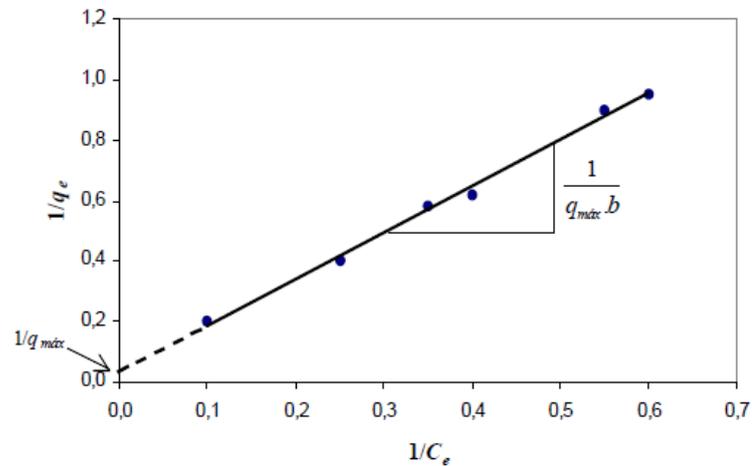


Figura 49 - Modelo de isoterma de adsorção segundo equação de Langmuir. Fonte: Silva, 2005.

A obtenção da capacidade máxima adsortiva é através do inverso do ponto na ordenada da reta no qual a abscissa é nula.

9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao Espectômetro de Energia Dispersiva (EDS)

Para a análise da microestrutura dos materiais utilizou-se a técnica instrumental de microscopia eletrônica de varredura, que é capaz de visualizar os poros dos materiais e proporcionar grandes aumentos da imagem.

Os materiais foram secos previamente em estufa a 105°C por 3 h, foram colados no suporte (Figura 50) e posteriormente metalizados através de uma fina camada de ouro.



Figura 50 - Suporte onde foram colados os materiais para em seguida passar pelo processo de metalização. Fonte: arquivo pessoal.

Os raios X provenientes da interação entre elétron-amostra podem fornecer a composição química elementar do material.

Para a realização dessas análises foi utilizado um aparelho MEV acoplado a um EDS do Laboratório LCE do Instituto de Engenharia Mecânica (IME) da Unifei, Itajubá / MG, e a

análise foi repetida no material antes e após o uso nos filtros para verificar se havia alguma modificação no material.

ANEXO B

Análises dos Parâmetros de Qualidade da ETE

1. Potencial Hidrogeniônico (pH)

A medida de pH foi realizada com base no método 4500-H⁺-B retirado do Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). Tal metodologia mensura a atividade dos íons de hidrogênio por meio de um eletrodo específico para hidrogênio, esse responde de forma linear de acordo com a variação do pH do meio.

Primeiramente o pH-metro foi calibrado com duas soluções tampão padrão de pH 4 e pH 7, e posteriormente foi feita a leitura do pH da amostra.

2. Temperatura e temperatura ambiente

As medidas da temperatura foram obtidas conforme o método 2550-B proposto pela APHA (1998). A medição da temperatura ambiente, bem como da temperatura do efluente antes e após o tratamento, foi realizada com termômetro manual.

3. Alcalinidade

A análise foi realizada conforme o método 2320-B do Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). Baseia-se na presença de íons hidroxila na amostra provenientes da reação do soluto com a adição de padrão ácido.

Adicionou-se 25 mL da amostra em um Erlenmeyer e titulou-se com solução de ácido 0,02N até o pH 8.3 e o volume foi anotado, posteriormente continuava-se a titulação até pH 4.5, novamente o volume utilizado de titulante era anotado. Com os volumes utilizados é possível calcular a alcalinidade da amostra segundo a equação 21.

$$\text{CaCO}_3 \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{[(V_a \times N_a \times 50.000)]}{\text{volume da amostra (mL)}} \quad \text{(Equação 21)}$$

onde:

V_a = volume de ácido (mL);

N_a = normalidade do ácido (N).

4. Série de sólidos

A análise dos sólidos foi feita conforme a metodologia 2540 apresentada em APHA (1998). Foram avaliados sólidos totais, dissolvidos, suspensos, fixos e sedimentáveis.

Os sólidos totais determinam a quantidade de matéria presente na amostra após sua evaporação e secagem podendo estar dissolvida, em forma de coloide ou em suspensão. Os sólidos dissolvidos representam a fração que é capaz de passar por um filtro com poros de 2 µm, ou menor, e os sólidos suspensos correspondem à porção retida. Os sólidos fixos representam a parte dos resíduos que não se volatilizam em determinada temperatura (em torno de 550°C) sendo a matéria inorgânica presente na amostra enquanto, os sólidos voláteis representa a parte que se volatiliza, representando a fração orgânica da amostra. Já os sólidos sedimentáveis é a quantidade de material que sedimenta em um cone Imhoff após um período definido em repouso, representando a quantidade de sólidos que poderiam ser retirados por simples decantação (APHA, 1998).

As amostras coletadas foram acondicionadas em temperatura de 4°C, e analisadas preferencialmente 24 horas após a coleta, porém não ultrapassando o período de 7 dias (APHA, 1998).

4.1 Sólidos Totais (ST), Totais Fixos (SF) e Totais Voláteis (SV)

Previamente os cadinhos de porcelana foram secos em mufla com temperatura de aproximadamente 550°C por 2 horas e resfriados em dessecador. Após resfriados, foram pesados os cadinho (p_0), tomando o cuidado de não tocá-los diretamente para que o peso não se altere.

Homogeneizada a amostra, transferiu-se 10 mL para um cadinho de porcelana, e evaporou-se a amostra em estufa à 103 – 105°C durante 24 horas, ou até atingir peso constante. Transferiu-se o cadinho com a amostra para o dessecador até que esfrie e pesou-se novamente (p_1). Em seguida, colocou-se a amostra na mufla à 550°C por 2 horas, e depois novamente transferiu-se para o dessecador para esfriar e realizar nova pesagem (p_2).

O resíduo representa os sólidos fixos e a diferença entre sólidos totais e sólidos fixos é a fração volátil. Os cálculos são feitos segundo as equações 22, 23 e 24.

$$ST \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(p_1 - p_0) \times 1000}{\text{Volume da amostra (mL)}} \quad \text{(Equação 22)}$$

$$F \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(p_2 - p_0) \times 1000}{\text{Volume da amostra (mL)}} \quad \text{(Equação 23)}$$

$$SV \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = ST - SF \quad \text{(Equação 24)}$$

4.2 Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Fixos (SSF) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

Secou-se filtros de fibra de vidro previamente em mufla com temperatura de aproximadamente 550°C por 2 horas e resfriou-se em dessecador. Após resfriado pesou-se o filtro (p_0), tomando o cuidado de não tocá-los diretamente para que o peso não se altere.

A técnica se assemelha a anterior, porém a amostra é previamente filtrada através de filtro de fibra de vidro e o resíduo retido no filtro foi seco em estufa a 103 – 105°C até um peso constante (p_1). A quantidade de sólidos em suspensão foi dada pela diferença de peso do filtro. Para sólidos suspensos fixos o filtro usado para determinação do total foi levado à mufla em uma temperatura de 550°C, sendo resfriado em dessecador e pesado (p_2). A diferença de peso do filtro antes e após a mufla representa a fração volátil e o resíduo a porção fixa.

Com os pesos obtidos calcula-se os resultados finais através das equações 25, 26 e 27.

$$\text{SST (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(p_1 - p_0) \times 1000}{\text{Volume da amostra (mL)}} \quad \text{(Equação 25)}$$

$$\text{SSF (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(p_2 - p_0) \times 1000}{\text{Volume da amostra (mL)}} \quad \text{(Equação 26)}$$

$$\text{SSV (mg L}^{-1}\text{)} = ST - SF \quad \text{(Equação 27)}$$

4.3 Sólidos Sedimentáveis

Foi transferido exatamente 1 litro da amostra homogeneizada para um cone Innhoff e deixou-se em repouso. Foi efetuada uma leitura após 30, 45 e 60 minutos e calculada a velocidade de sedimentação em mL h⁻¹.

4.4 Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF) e Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)

Os cadinhos de porcelana foram secos previamente em mufla com temperatura de aproximadamente 550°C por 2 horas e resfriar em dessecador. Após resfriado pesou-se o cadinho (p_0), tomando o cuidado de não tocá-los diretamente para que o peso não se altere.

Após homogeneizada a amostra, uma alíquota de 10 mL foi transferida para um cadinho de porcelana, e evaporada a amostra em estufa à 180°C até atingir peso constante. Transferiu-se o cadinho com a amostra para o dessecador até que esfriasse e pesou-se novamente (p_1). Em seguida, colocou-se a amostra na mufla à 550°C por 2 horas, e depois novamente transferiu-se para o dessecador para esfriar e realizou-se nova pesagem (p_2).

Com os dados obtidos pelas pesagens são calculados os valores pelas equações 28, 29 e 30.

$$\text{SDT (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(p_1 - p_0) \times 1000}{\text{Volume da amostra (mL)}} \quad (\text{Equação 28})$$

$$\text{SDF (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(p_2 - p_0) \times 1000}{\text{Volume da amostra (mL)}} \quad (\text{Equação 29})$$

$$\text{SDV (mg L}^{-1}\text{)} = \text{ST} - \text{SF} \quad (\text{Equação 30})$$

5. DQO

A análise foi realizada conforme os métodos 5220-D do Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998) através do uso do kit.

O procedimento consiste na quantidade (mg) de O_2 que é consumida por litro de amostra sobre as condições experimentais. Nesse procedimento, a amostra foi aquecida por 2 horas com a presença de agente oxidante forte (dicromato de potássio - K_2CrO_4). Os compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato em ion cromo verde.

Inicialmente aqueceu-se o digestor a 150°C e foram pipetados 2 mL da amostra e transferidos para um frasco de análise. Foi feita a digestão por duas horas, e resfriou-se o frasco por cerca de 20 min até atingir a temperatura igual ou menor que 120°C. Agitou-se novamente o frasco, e resfriou-se até 20°C ou menos e em seguida foi feita a leitura em um fotômetro.

6. Ácidos orgânicos voláteis (AOV)

A análise foi realizada conforme o método 5560-C do Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998) adaptado. Os ácidos voláteis podem ser removidos por destilação a partir da solução aquosa, por causa da co-destilação com água. A remoção de sólidos reduz a chance de hidrólise de materiais complexos à ácidos orgânicos voláteis, reduzindo então o erro da análise. A técnica compreende a quantificação de ácidos com até 6 carbonos, tendo uma melhor resposta quanto maior o peso molecular.

Homogeneizou-se e transferiu-se 200 mL da amostra coletada para quatro tubos de Nesler, centrifugou a 4000 rpm por 15 min. Transferiu-se 25 mL do sobrenadante para um béquer contendo 50 mL de água destilada. Titulou-se com ácido sulfúrico padronizado (0,1N) até pH 3,0. Adicionou-se pérolas de vidro e ebuliu por 5 min. Titulou-se com NaOH (0,1N) até pH 4,0 e o volume foi anotado (V_1), continuou-se titulando até pH 7,0 e anotou-se o novo volume (V_2).

Com os volumes obtidos, pode-se calcular a concentração de ácidos orgânicos voláteis, expresso em mg/L de ácido acético, com a equação 31 a seguir:

$$\text{AOV (mg L}^{-1}\text{)} = 480 \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot (V_2 - V_1) \quad (\text{Equação 31})$$

Onde:

N_{NaOH} = normalidade da solução de NaOH (N);

V_1 = volume gasto de NaOH para a titulação até pH 4,0 (mL);

V_2 = volumes gasto de NaOH para titulação até pH 7,0 (mL).

7. Nitrogênio Total

Nitrogênios orgânico e inorgânico são oxidados a nitrato pela digestão com peroxodissulfato. Os íons de nitrato reagem com 2,6- dimetilfenol (DMP) em uma solução de ácido sulfúrico ou fosfórico para formar 4-nitro-2,6-dimetilfenol que é determinado por fotômetro. A análise é feita em amostras que tenham pH entre 3-12 e temperatura entre 15 – 25°C.

O kit LR é composto de solução A de Hidróxido de Sódio, reagente B pastilha oxidante, reagente C microcap. E o kit HR é composto pelos reagentes N-1k, N-2k e N-3k. Para saber qual kit utilizar deve-se checar antes o DQO, caso o valor de DQO der muito elevado (ex.: 7000 mg L⁻¹) faz-se necessária a diluição da amostra com água destilada para a leitura no kit HR.

Para concentrações menores que 16 mg L^{-1} (kit LR) primeiro o digestor foi pré-aquecido a 100°C . Adicionou-se em um tubo de reação seco 1,3 mL da amostra, 1,3 mL da solução A e 1 pastilha B e digeriu-se por 1 hora a 100°C , deixou-se esfriar a temperatura ambiente ($\pm 20^\circ\text{C}$), e adicionou-se 1 microcap C. Agitou-se vigorosamente, até que todo o conteúdo liofilizado fosse removido da microcap e todas as faixas desaparecessem.

Pipetou-se lentamente 0,5 mL da amostra digerida para um tubo menor de leitura e adicionou-se lentamente 0,2 mL da solução D com o auxílio de uma pipeta. Tampou-se imediatamente e novamente agitou-se até que não fosse possível mais ver as faixas. Após 15 minutos foi feita a leitura em um fotômetro.

Para concentrações entre na faixa $10 - 150 \text{ mg L}^{-1}$ no tubo de reação seco adicionou-se 1 mL da amostra, 9 mL de água destilada, uma medida da tampa do frasco do reagente N-1k e 6 gotas do reagentes N-2k. Aqueceu-se a amostra a 120°C por 1 hora, e após 10 min agitou-se brevemente a amostra.

Após o preparo da amostra, pipetou-se 1mL dessa amostra ou do sobrenadante em caso de turbidez ou do precipitado em caso de precipitação, e adicionou-se 1 mL do reagente N-3k. Fechou-se imediatamente o frasco, agitou-se e repousou-se a célula de reação por 10 min e em seguida foi feita a leitura no fotômetro.

8. Nitrogênio Total de Kjeldahl (NTK)

A análise foi realizada conforme o método 4500-N_{org}-B do Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). Essa análise fornece a soma do nitrogênio orgânico e do nitrogênio amoniacal. Caso a amostra coletada não possa ser analisada de imediato, deve-se preservar em pH entre 1,5-2 com ácido sulfúrico (H_2SO_4 conc.) a 4°C . O excesso de matéria orgânica na amostra interfere na relação sal/ácido interferindo diretamente na temperatura de destilação da amostra, por isso deve-se adicionar 10mL de H_2SO_4 concentrado para cada 3 gramas de DQO. E o branco deve ser tratado da mesma forma que a amostra.

Na presença de H_2SO_4 , sulfato de potássio (K_2SO_4) e sulfato cúprico (CuSO_4) como catalisador, as diversas formas de nitrogênio orgânico são convertidas em nitrogênio amoniacal. E assim a amostra pode ser determinada pelo método de determinação do nitrogênio amoniacal.

Primeiro a amostra foi homogeneizada e adicionou-se ao frasco de Kjeldhal. Adicionou-se 50 mL do reagente de digestão, colocou-se o frasco no digestor e com o lavador

de gases ligado. Esperou-se para que aparecessem fumos brancos na parte superior do frasco, indicando o término da digestão. Resfriou-se a temperatura ambiente, e em seguida foram adicionados 120 mL de água destilada, 25 mL da solução hidróxido de sódio/ tiosulfato de sódio, e colocou-se o tubo no aparelho de destilação. Na saída do destilado, colocou-se um balão volumétrico (250 mL) contendo 50 mL de solução absorvente de ácido bórico. O destilado foi coletado até atingir o menisco do balão, e transferido para um béquer de 500 mL.

Em outro balão de 250 mL, transferiu-se 50 mL do indicador de ácido bórico, completou-se com água e mediu-se o pH dessa solução.

O destilado coletado foi titulado com solução de ácido sulfúrico padronizada a 0,02N até o pH medido da solução.

9. Sulfeto

A análise foi realizada pela adaptação de Sá (2011) do método 4500-S²⁻ F e H do Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Caso as amostras não fossem analisadas no mesmo dia da coleta, devia ser adicionado 10 mL de acetato de zinco 2N para preservar. O pH final da solução deveria ser no mínimo 9, caso o valor esteja abaixo era necessário ajustar o pH com solução de NaOH, preencher a garrafa completamente com amostra e fechar.

As amostras coletadas foram tratadas com solução de cloreto de alumínio, para garantir a separação do sulfeto da matéria insolúvel. Adicionou-se 10 mL de NaOH 6 N em um frasco de 500 mL, preenchendo o frasco de vidro com a amostra e imediatamente adicionou-se 10 mL de solução de AlCl₃, fechou-se imediatamente o frasco. Agitou-se o frasco até a formação de flocos, podendo variar o volume de reagentes até a obtenção de um sobrenadante claro, porém controlando para que o pH se mantenha entre 6 e 9. Repousou-se até que o sobrenadante estivesse claro e fosse facilmente retirado (aproximadamente 5 a 15 min). Com isso obteve-se um sobrenadante clarificado, sendo analisadas a concentração de sulfeto total (H₂S + HS⁻ + S²⁻) e H₂S dissolvido pelo método iodométrico.

Em 100 mL de amostra, adicionou-se solução de iodo 0,025N em excesso até que a sua coloração permanecesse, 1 mL de HCl 6N e água destilada se necessário para completar o volume de 10 mL de reagentes (iodo + HCl + água). Titulou-se o excesso com solução de tiosulfato de sódio 0,025 N padronizada, até o aparecimento de coloração levemente amarelada, adicionou-se o indicador de amido e continuou-se a titulação até o desaparecimento

da coloração azul. Sabendo-se o volume utilizado de tiosulfato, calcula-se a concentração de sulfeto total (ST) conforme equação 32 a seguir:

$$S_T \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(V_{\text{iodo}} \cdot C_{\text{iodo}} - V_{\text{tio}} \cdot C_{\text{tio}}) \times 1600}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{(Equação 32)}$$

Onde:

V_{iodo} = volume gasto de solução de iodo (mL);

C_{iodo} = normalidade da solução de iodo (N);

V_{tio} = volume gasto da solução de tiosulfato (mL);

C_{tio} = normalidade da solução de iodo (N);

V_{amostra} = volume da amostra (mL).

A partir do valor do sulfeto total, é possível calcular a concentração de sulfeto não ionizado (H_2S) em função do pH, através da equação 33:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{S_T}{10^{\text{pH}-\text{pk}_1} + 1} \quad \text{(Equação 33)}$$

Onde:

$\text{pK}_1 = 7,0 \pm 0,3$.

10. $\text{H}_2\text{S(g)}$

A técnica utilizada foi a metodologia adaptada por Sá (2011) do método 4500-J-S²⁻ do Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). O gás foi borbulhado para um frasco lavador conforme Figura 51, contendo 50 mL de solução de acetato de zinco 1 N, cada coleta foi realizada em 40 minutos.

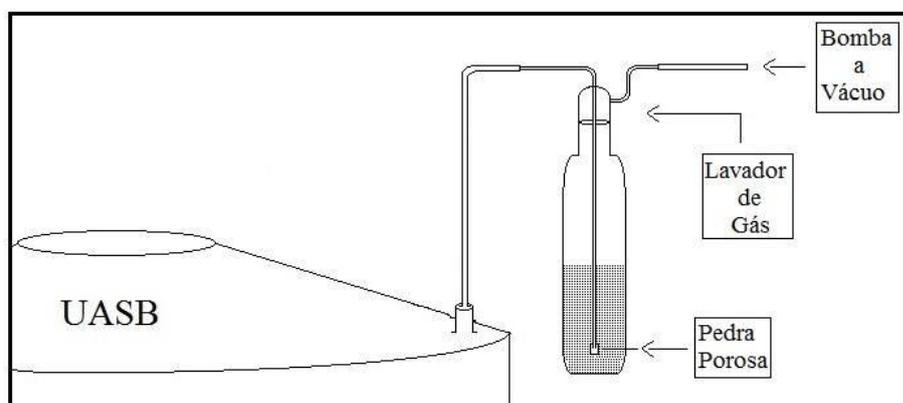


Figura 51 - Esquema montado para a coleta do gás sulfeto de hidrogênio.

Assim após o tratamento da amostra, essa foi analisada segundo o método descrito anteriormente para a quantificação de sulfeto total. A concentração de H₂S no biogás pode então ser determinada em ppm pela equação a seguir:

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{bio}} = \frac{S_T \times V_{\text{sol}}}{\rho_{\text{H}_2\text{S}} \times V_{\text{bio}}} \quad (\text{Equação 34})$$

onde:

S_T = concentração de sulfeto total na amostra (mg L⁻¹);

V_{sol} = volume de solução de zinco alcalina utilizada (mL);

$\rho_{\text{H}_2\text{S}}$ = massa específica do H₂S na fase gasosa (1,393 g L⁻¹);

V_{bio} = volume de biogás produzido durante a lavagem, através de um medidor de gás (L).

ANEXO C

Pesquisa Sobre o Odor da ETE-Itajubá

Nome (morador): _____

Idade: _____

Telefone: _____

Data: ____/____/____

1) O senhor (a) sente algum cheiro proveniente da ETE?

sim não

2) Qual a intensidade do cheiro?

fraco forte muito forte

3) Qual o horário que mais sente cheiro?

manhã tarde noite

4) Com que frequência você percebe o odor proveniente da ETE?

nunca diariamente semanalmente mensalmente

5) Normalmente, qual a duração do odor?

rápidos, segundos ou minutos demorados, horas

Média de duração _____

6) Você sente algum sintoma ou consequência devido a esses odores?

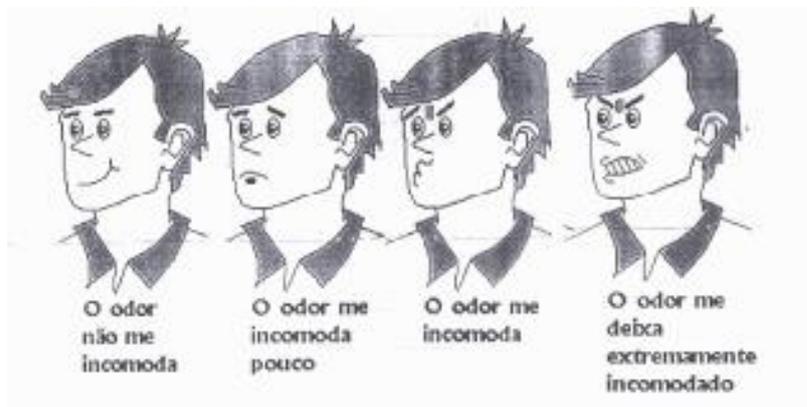
sim não

7) Se a resposta do item anterior for positiva, quais os sintomas?

dor de cabeça estresse falta de apetite vômito outros

Outros _____

8) Olhando estas figuras, em qual delas você se enquadra com relação ao mau cheiro proveniente da ETE?



ANEXO D

Testes Estatísticos

Teste t-Student

Hipóteses:

- $H_0: m_v = 0$

- $H_1: m_v < 0$

m_v = média de entrada – média de saída

Nível de confiança:

$e = 0,05$ teste bilateral

$p = 1 - e = 0$ pareado

Variável do teste:

$t_{n-1} \rightarrow$ amostras com menos de 30 valores

$t_{6-1} = t_{5;0,05} = 2,01505$

$-2,01505 < x < + 2,01505 \rightarrow$ aceita-se H_0 .

Foi realizado o teste t-Student para um balanço de massa do reator UASB (entrada e saída do UASB) e um balanço de massa geral (entrada e saída da ETE). A tabela a seguir apresentará os valores de t obtidos e a decisão tomada.

| Parâmetro | Balanço de massa do UASB | Decisão | Balanço de massa da ETE | Decisão |
|--------------------|--------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| DQO | + 4,50997 | Rejeita H_0 | + 5,70100 | Rejeita H_0 |
| pH | - 1,20977 | Aceita H_0 | - 3,46913 | Rejeita H_0 |
| NTK | + 2,46821 | Rejeita H_0 | + 2,77926 | Rejeita H_0 |
| NT | - 2,75588 | Rejeita H_0 | - 3,31396 | Rejeita H_0 |
| Sulfeto Total | + 1,30249 | Aceita H_0 | + 1,22551 | Aceita H_0 |
| Alcalinidade | - 3,57393 | Rejeita H_0 | - 2,76148 | Rejeita H_0 |
| AOV | 0,00000 | Aceita H_0 | - 1,00000 | Aceita H_0 |
| Nitrito + Nitrato | - 3,17458 | Rejeita H_0 | - 4,47876 | Rejeita H_0 |
| Sulfeto Dissolvido | + 1,83266 | Aceita H_0 | + 1,92835 | Aceita H_0 |
| ST | + 1,58987 | Aceita H_0 | + 0,32505 | Aceita H_0 |
| STV | + 1,30271 | Aceita H_0 | - 0,4312 | Aceita H_0 |
| SS | + 2,08583 | Aceita H_0 | + 1,22481 | Aceita H_0 |
| SSV | + 2,11992 | Rejeita H_0 | + 0,76338 | Aceita H_0 |