

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

**Estudo da remoção de sulfeto de hidrogênio e amônia
utilizando resíduos alcalinos da construção civil**

Larissa Helena da Rocha Meira

Itajubá, maio de 2014

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

Estudo da remoção de sulfeto de hidrogênio e amônia
utilizando resíduos alcalinos da construção civil

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

Área de Concentração: Meio ambiente e recursos hídricos

Orientadora: Dra. Herlane Costa Calheiros

Mai de 2014

Itajubá

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

M514e

Meira, Larissa Helena da Rocha

Estudo da remoção de sulfeto de hidrogênio e amônia utilizando resíduos alcalinos da construção civil / Larissa Helena da Rocha Meira. – Itajubá, (MG) : [s.n.], 2014.

130 p. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Herlane Costa Calheiros.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Álcalis. 2. Cal. 3. Resíduos de construção e demolição. 4. UASB. 5. H₂S. I. Calheiros, Herlane Costa, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

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

Larissa Helena da Rocha Meira

Estudo da remoção de sulfeto de hidrogênio e amônia
utilizando resíduos alcalinos da construção civil

Dissertação aprovada por banca examinadora em 26 de maio de 2014, conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências em Meio Ambiente e Recursos Hídricos*.

Banca Examinadora:

Professora Doutora Herlane Costa Calheiros

Professor Doutor André Geraldo Cornélio Ribeiro

Professora Doutora Vanessa Silveira Barreto Carvalho

Itajubá

2014

*Dedico este trabalho a Deus, minha família e
meu noivo.*

AGRADECIMENTOS

Apesar de não haverem palavras que expressem o amor e a gratidão quero primeiramente e acima de agradecer a Deus por me fortalecer, guiar meus passos e por me presentear com pessoas maravilhosas que me ajudam com muito amor e gratuidade, obrigada pelo dom da minha vida e pela minha família, o Senhor é tudo em minha vida. Agradeço a meus pais Roberval e Geralda e a meus irmãos Bruno e Thiago e suas esposas pelo companheirismo, amor, carinho e pela força que me deram para que eu continuasse a trilhar meu caminho em busca de meus sonhos, mesmo distantes fisicamente vocês estão sempre muito presentes em minha vida e são minha base e me fazem muito feliz, junto com Deus são minha fortaleza sobre a qual estou fundada, aos meus pais quero agradecer a forma como me criaram, pelos princípios e a fé que me transmitiram tudo que sou devo a vocês. Agradeço ao meu noivo Renato pelo amor, carinho, força, amizade e paciência que dedica a mim, obrigada por incentivar meus sonhos e sempre me apoiar, também agradeço pelas palavras de fé e conforto quando as coisas ficavam mais difíceis e por sempre me alegrar, agradeço a sua família por me darem apoio e carinho para que eu chegasse até aqui, por me ajudarem quando a saudade de minha família era muito grande e por me acolherem com muito carinho. Aos meus avós Sérvulo (*in memorian*) e Noalir (*in memorian*) que eu queria muito que estivessem presentes para dividir esta vitória comigo, obrigada pelo exemplo e pelo amor, sei que vocês estão na presença de Deus olhando por mim. Agradeço também aos amigos que Deus colocou em meu caminho que me apoiaram e incentivaram a continuar, ao Claudio e o Oswaldo por me ajudarem nos trabalhos de campo e dedicarem seu tempo para que este trabalho acontecesse, aos amigos técnicos dos laboratórios da UNIFEI pela experiência compartilhada e pela paciência que sempre tiveram comigo, aos professores por me fornecerem seu saber e por me incentivarem. Agradeço aos moradores do bairro Estância da cidade de Itajubá – MG, por me ajudarem e serem suporte para que este trabalho acontecesse. A professora Herlane, a colega Amanda Presotto e a Thaís Costa por me ajudarem a executar este projeto e torná-lo real. A CAPES pela bolsa ofertada. Aos que me esqueci de agradecer peço desculpa, pois Deus me presenteou com muitas ajudas e apoios que não caberiam aqui para eu agradecer!!!

“E eis que meu canal se tornou um rio e o meu rio assemelhou-se ao mar. Fareis, pois, luzir a instrução como a luz da aurora e a proclamarei até bem longe.” (Eclo 24, 43-44).

“Se alguém lhe bloquear a porta, não gaste energia com o confronto, procure as janelas. Lembre-se da sabedoria da água: A água nunca discute com seus obstáculos, mas os contorna. Quando alguém o ofender ou frustrar, você é a água e a pessoa que o feriu é o obstáculo! Contorne-o sem discutir. Aprenda a amar sem esperar muito dos outros.” (Augusto Cury).

“O Senhor é meu pastor, nada me falta. Em verdes prados me faz descansar, a águas tranquilas me conduz.” (Salmo 23, 1-2).

RESUMO

No tratamento anaeróbio de efluentes cerca de 70 a 90 % da matéria orgânica é convertida em biogás, sendo que na presença de compostos sulfurados as bactérias sulforedutoras degradam estas substâncias formando o gás sulfeto de hidrogênio. Este gás possui odor característico de ovo podre, além de ser tóxico, podendo ocasionar desde dores de cabeça, náuseas, conjuntivite até a morte em concentrações mais elevadas. Ele também é corrosivo, podendo causar sérios danos à estrutura das estações de tratamento e demais edificações vizinhas. Dentre as técnicas para tratamento do biogás, o uso de sistema alcalino vem sendo empregado para remoção do sulfeto de hidrogênio com grande eficácia. Como álcali pode-se usar substâncias como óxido de cálcio (cal), que é de baixo custo, bem como resíduos de construção e demolição, como cimento e argamassa, evitando que eles poluam o meio ambiente. Por isso, o presente trabalho teve o objetivo de estudar a remoção do gás sulfídrico produzido em um reator tipo manta de lodo (UASB), que se encontra instalado no bairro Estância, localizado na cidade de Itajubá – MG, por meio do monitoramento de quatro filtros em escala piloto, um contendo uma mistura de cal hidratada, areia e pó de virola branca, outro com concreto fino, um com reboco e o último com argamassa. Em análise prévia da reação dos materiais com o gás sulfeto de hidrogênio, o reboco e o concreto apresentaram uma pequena adsorção cooperativa com o gás em questão, enquanto a cal hidratada e a argamassa não, corroborando com a ideia que há uma reação química destes materiais com o sulfeto de hidrogênio. Os filtros funcionaram durante 21 dias (488 horas), sendo todos eficientes na remoção deste gás. Durante sete dias (154 horas) obtiveram 100% de eficiência. Contudo o filtro com cal hidratada como álcali reagente, apresentou melhores resultados, garantindo emissões abaixo de 10 ppm durante 15 dias, além de ser seletivo na reação com o sulfeto de hidrogênio, pois não apresentou reação com o gás metano, podendo ser usado na purificação do biogás para aproveitamento energético. Com isso se pode concluir que a aplicação de filtros contendo estes materiais possui alto potencial de uso para remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás gerado por reatores UASB, sendo uma metodologia de fácil aplicação e de baixo custo.

Palavras – chave: álcalis, cal, resíduos de construção e demolição, UASB, H₂S.

ABSTRACT

At anaerobic treatment of wastewater from 70 to 90% of the organic matter is converted into biogas, whereas in the presence of sulfur compounds sulforeductoras the bacteria degrade these substances form hydrogen sulfide gas. This gas has a characteristic rotten egg odor, besides being toxic, since it may cause headaches, nausea, conjunctivitis to death at higher concentrations. It is also corrosive and can cause serious damage to the structure of the treatment plants and other neighboring buildings. Among the techniques for the treatment of biogas the use of alkaline system has been employed for the removal of hydrogen sulfide with high efficiency. As the alkali one may use substances such as calcium (lime), which is low in cost, as well as construction and demolition waste, cement and mortar as oxide, preventing them from polluting the environment. Therefore, the present work was to study the removal of hydrogen sulfide produced in a reactor type sludge blanket (UASB) , which is installed in Estancia neighborhood located in Itajubá - MG , by monitoring four pilot scale filter, containing a mixture of hydrated lime, sand and dust white ferrule with another thin concrete with mortar and the latter with mortar. In a previous analysis of the reaction of materials with hydrogen sulfide gas, the plaster and concrete showed a small cooperative that gas adsorption, while the hydrated lime and mortar not, corroborating the idea that there is a chemical reaction of these materials with hydrogen sulfide. The filters ran for 21 days (488 hours), all effective at removing this gas. For seven days (154 hours) had 100% efficiency. However the filter with hydrated lime as the alkali reagent showed better results, ensuring emissions below 10 ppm for 15 days in addition to being selective in the reaction with hydrogen sulfide because it showed no reaction with methane gas , which can be used in the purification biogas for energy use. Thus one can conclude that the application of filters containing these materials have high potential use for removal of hydrogen sulfide from biogas generated by UASB, with a methodology for easy application and low cost .

Keywords: alkali, lime, construction and demolition waste, UASB, H₂S .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferenças da conversão em sistemas aeróbio e anaeróbios	16
Figura 2 – Esquema de um reator UASB	17
Figura 3 – Diagrama de dissociação do sulfeto de hidrogênio em relação ao pH	21
Figura 4 – Equilíbrio da concentração de gás sulfídrico no ar	22
Figura 5 – Ciclo do nitrogênio	26
Figura 6 – Fração das formas de amônia conforme o pH	27
Figura 7 – Formas de isoterma	42
Figura 8 – Sistema de classificação de Isotermas	43
Figura 9 – Porcentagens de resíduos da construção e demolição	48
Figura 10 – Fluxograma das atividades	51
Figura 11 – Local aproximado do reator UASB no bairro Estância, Itajubá – Minas Gerais	53
Figura 12– Mapa da cidade de Itajubá com ênfase no bairro Estância e na Localização	54
Figura 13 – Fotos do sistema de tratamento de efluente do bairro Estância, Itajubá – MG. (a)Visão geral dos componentes do sistema; (b)Gradeamento; (c)Gradeamento aberto; (e)UASB; (f)Filtro biológico; (g)Disposição final do efluente tratado no rio	55
Figura 14 – Saída de gases do sistema	56
Figura 15 - Esquema do reator UASB do bairro Estância, Itajubá – MG, com o aparato experimental e pontos de coleta. P0: efluente antes da remoção de sólidos grosseiros; P1= efluente após UASB; P2 = efluente pós-tratamento; P3.1 – P3.2 – P3.3 = Biogás gerado no tratamento anaeróbio; P4.1 – P4.2 – P4.3= biogás pós-tratamento	57
Figura 16 – Medição da concentração de H ₂ S do reator UASB	58
Figura 17 – (a)Coleta do efluente na entrada; (b)coleta pós-UASB; (c)coleta no fim do tratamento	59
Figura 18 – (a)MEV; (b)Metalizador	60
Figura 19 – Frasco para análise dos materiais	61
Figura 20 – (a)Aparato experimental ao lado do reator UASB (b)Filtros	61
Figura 21 - Esquema do reator UASB do bairro Estância, Itajubá – MG, com o aparato experimental e pontos de coleta. P0: efluente antes da remoção de sólidos grosseiros; P1= efluente após UASB; P2 = efluente pós-tratamento; P3.1 – P3.2 – P3.3 = Biogás	

gerado no tratamento anaeróbio: P4.1 – P4.2 – P4.3= biogás pós-tratamento	62
Figura 22 – Esquema da configuração do filtro	62
Figura 23 – (a)CAP com a pedra porosa (entrada do gás) e CAP com espigão (Saída do gás). (b)Mangueira após o registro para captar o gás na entrada. (c)Registro	63
Figura 24 – (a)Análise do gás com detector. (b)Preparo da coleta do gás com solução	64
Figura 25 – Esquema da coleta do gás nos pontos P3 = antes do tratamento	64
Figura 26 – Relação entre sulfeto e DQO no efluente após tratamento no reator UASB	70
Figura 27 – Relação para manutenção do pH e produção de sulfeto após o tratamento no reator UASB	70
Figura 28 – Relação ente pH, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis após tratamento no reator UASB	71
Figura 29 – Relação dos compostos nitrogenados pós tratamento no reator UASB	71
Figura 30 – (a)MEV areia antes do experimento; (b)MEV pó de serra antes do experimento; (c)MEV Cal hidratada antes do experimento; (d)MEV da mistura cal hidratada+pó de serra+areia após o experimento	73
Figura 31 – (a)EDS areia antes do experimento; (b)EDS pó de serra antes do experimento; (c)EDS Cal hidratada antes do experimento; (d)EDS da mistura cal hidratada+pó de serra+areia após o experimento	74
Figura 32 – (a)MEV concreto fino antes do experimento; (b)MEV concreto fino depois do experimento; (c)MEV argamassa antes do experimento; (d)MEV argamassa após o experimento; (e)MEV reboco antes do experimento; (f)MEV reboco depois do experimento	76
Figura 33 – (a)EDS concreto fino antes do experimento; (b)EDS concreto fino depois do experimento; (c)EDS argamassa antes do experimento; (d)EDS argamassa após o experimento; (e)EDS reboco antes do experimento; (f)EDS reboco depois do experimento	77
Figura 34 – Isoterma do concreto fino	80
Figura 35 – Isoterma do reboco	80
Figura 36 – $q_e \times C_e$ (a)concreto fino; (b)reboco; (c)argamassa; (d)cal hidratada	81
Figura 37 – Eficiência de remoção filtro 1	82

Figura 38 – Eficiência de remoção filtro 2	82
Figura 39 – Eficiência de remoção filtro 3	82
Figura 40 – Eficiência de remoção filtro 4	83
Figura 41 – Relação CH ₄ e H ₂ S na entrada filtro 1	85
Figura 42 – Relação CH ₄ e H ₂ S saída do filtro 1	85
Figura 43 – Relação CH ₄ e H ₂ S na entrada filtro 2	85
Figura 44 – Relação CH ₄ e H ₂ S saída do filtro 2	86
Figura 45– Relação CH ₄ e H ₂ S na entrada filtro 3	86
Figura 46– Relação CH ₄ e H ₂ S saída do filtro 3	86
Figura 47 – Relação CH ₄ e H ₂ S na entrada filtro 4	86
Figura 48 – Relação CH ₄ e H ₂ S saída do filtro 4	87
Figura 49 – Entrada de H ₂ S na entrada dos filtros	105
Figura 50 – Saída de H ₂ S dos filtros 1	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio	16
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens da formação de H ₂ S	20
Tabela 3 – Outras características do H ₂ S	22
Tabela 4 – Efeitos na saúde humana devido à exposição a H ₂ S	24
Tabela 5 – Propriedades da amônia	28
Tabela 6 – Efeitos na saúde humana devido à exposição a NH ₃	28
Tabela 7 – Limiares de emissão de composto de enxofre em alguns estados americanos	31
Tabela 8 – Métodos de remoção de compostos odorantes em ETE	37
Tabela 9 – Relação entre K _f e adsorção	44
Tabela 10 – Dados das coletas	57
Tabela 11 – Valores de sulfeto de hidrogênio (ppm) emitido no reator UASB	64
Tabela 12 – Características do afluente a ETE	66
Tabela 13 – Características do esgoto Pós-UASB	67
Tabela 14 – Características do efluente líquido final	68
Tabela 15 – Funcionamento do UASB	68
Tabela 16 – Funcionamento do sistema (UASB + Filtro Biológico)	69
Tabela 17 – Composição química da areia antes do experimento	74
Tabela 18 – Composição química do pó de serra antes do experimento	75
Tabela 19 – Composição química da cal hidratada antes do experimento	75
Tabela 20 – Composição química da mistura cal hidratada +pó de serra+areia após o experimento	75
Tabela 21 – Composição química do concreto fino antes do experimento	78
Tabela 22 – Composição química da argamassa antes do experimento	78
Tabela 23 – Composição química do reboco antes do experimento	78
Tabela 24 – Composição química do concreto fino depois do experimento	78
Tabela 25 – Composição química da argamassa depois do experimento	79
Tabela 26 – Composição química do reboco depois do experimento	79
Tabela 27 – Valores de K _f e n	80
Tabela 28 – Concentração de H ₂ S na entrada dos filtros	106
Tabela 29 – Concentração de H ₂ S na saída dos filtros	107

Tabela 30 – Eficiência de remoção de H ₂ S real e teórica dos filtros	108
Tabela 31 – Análise de Variância	108
Tabela 32 – Teste de Tukey	108

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

- AOV - Ácidos Orgânicos Voláteis
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- Ca(OH)₂ - Hidróxido de Cálcio, Cal Hidratada
- CaCO₃ - Carbonato de Cálcio, Calcário Agrícola
- CaO - Óxido de Cálcio, Cal
- CaS - Sulfeto de Cálcio
- CaSO₄ - Sulfato de Cálcio, Gesso
- CH₄ - Metano
- CO - Monóxido de Carbono
- CO₂ - Dióxido de Carbono
- CO³⁻ - Carbonato
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO - Demanda Química de Oxigênio
- EDS - Energy Dispersive X-Ray Detector
- ETE - Estação de Tratamento de Efluente
- Fe - Ferro
- Fe/EDTA - Ferro/Ácido Etilenodiaminotetraacético
- FeCl₂ - Cloreto Ferroso
- FeCl₃ - Cloreto Férrico
- FIDOL - Frequência, Intensidade, Duração, Ofensividade, Localização
- H₂O - Água
- H₂O₂ - Peróxido de Hidrogênio
- H₂S - Sulfeto de Hidrogênio, Gás Sulfídrico
- H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico
- HCO³⁻ - Bicarbonato
- IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
- IPC - Controle de População Integrado
- LAPPC - Controle e Prevenção da Poluição do Ar Local
- LPO - Limite de Percepção de Odor
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MgO - Óxido de Magnésio

N₂ - Nitrogênio Molecular

NaHCO₃ - Bicarbonato de Sódio

NaOH - Hidróxido de Sódio

NH₃ - Amônia Livre

NH₄⁺ - Amônia Ionizada

NO₂ - Dióxido de Nitrogênio

NTK - Nitrogênio de Kjeldahl

O₃ - Ozônio

pH - Potencial Hidrogeniônico

ppb - Parte por Bilhão

ppbv - Partes por bilhão em volume

ppm - Parte por Milhão

PVC - Policloreto de Vinila

S - Enxofre

SO₂ - Dióxido de Enxofre

UASB - Reator Anaeróbio Tipo Manta de Lodo (*Upflow anaerobic sludge blanket*)

VLE - Valores Limite de Emissão

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVOS	14
	2.1. Objetivo geral	14
	2.2. Objetivos específicos	14
3.	REVISÃO DE LITERATURA	15
	3.1. Tratamento anaeróbio de efluentes	15
	3.2. Odor	18
	3.3. Sulfeto de hidrogênio	19
	3.3.1. Produção e características	19
	3.3.2. Toxicidade	23
	3.3.3. Problemas associados à corrosão	25
	3.4. Nitrogênio amoniacal	26
	3.4.1. Produção e características	26
	3.4.2. Toxicidade	28
	3.5. Aspectos legais e normativos	29
	3.5.1. Aspectos legais e normativos mundiais	30
	3.5.2. Aspectos legais e normativos brasileiro	32
	3.6. Controle do odor	35
	3.6.1. Prevenção	35
	3.6.2. Tratamento	36
	3.7. Isotermas	40
	3.7.1. Adsorção	40
	3.7.2. Isotermas	41
	3.7.3. Isoterma de Freundlich	43
	3.8. Óxido de cálcio na remoção de sulfeto de hidrogênio	44
	3.8.1. Características gerais	44
	3.8.2. Aplicações no saneamento	45
	3.8.3. Remoção de sulfeto de hidrogênio	46
	3.9. Resíduos de construção e demolição	47
4.	MATERIAL E MÉTODOS	51
	4.1. Etapas da pesquisa	51

4.2.	Local de estudo	52
4.3.	Análises	56
4.4.	Instalação experimental	58
4.4.1.	Emissão de H ₂ S	58
4.4.2.	Monitoramento da ETE	58
4.4.3.	Análise dos materiais	60
4.4.4.	Instalação dos filtros	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1.	Emissão de H ₂ S	64
5.2.	Monitoramento da ETE	65
5.3.	Análise dos materiais	71
5.3.1.	Análise estrutural e química	71
5.3.2.	Análise prévia da reação com sulfeto de hidrogênio	79
5.4.	Monitoramento dos filtros	81
5.4.1.	Análise de remoção de H ₂ S	82
5.4.2.	Avaliação de amônia e metano	84
5.5.	Estimativa a partir dos resultados	87
6.	CONCLUSÕES	88
7.	COMENTÁRIOS E SUGESTÕES	90
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
9.	ANEXO	105
9.1.	ANEXO I	105
9.2.	ANEXO II	108
9.3.	ANEXO III	108
9.4.	ANEXO IV	109
9.5.	ANEXO V	118

1 INTRODUÇÃO

No tratamento de efluentes há a formação de uma série de produtos secundários gerando resíduos sólidos e gasosos, o que conseqüentemente pode levar a uma poluição secundária (GOSTELOW, PARSON e STUETZ, 2001).

Os resíduos gasosos merecem uma atenção especial, pois podem apresentar odores tidos como desagradáveis, principalmente quando a estação de tratamento de efluente (ETE) está instalada próxima a comunidades, o que pode gerar reclamações e ocasionar problemas de saúde a esta população. Além disso, este problema pode causar uma redução do valor das casas e terrenos ao redor da ETE (LILIAMTIS e MANCUSO, 2003; SILVA, 2007).

Tal problema tem ganhado atenção nos últimos anos, e muitos países já estabeleceram leis e regulamentos para controlar a emissão de compostos odorantes, apesar da dificuldade de se estabelecerem padrões pelo fato de a percepção de odor ser subjetiva. No Brasil alguns estados já estabelecem padrões de emissão destes compostos na atmosfera, como é o caso dos estados de Santa Catarina, São Paulo e Paraná (SILVA, 2007).

Durante a decomposição anaeróbia do esgoto doméstico, uma das reações que podem ocorrer é a sulfetogênese, onde bactérias anaeróbias restritas (sulforedutoras) promovem a redução de enxofre a sulfeto, ocasionando a formação do gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) (VERSIANE, 2005).

O gás sulfídrico é um dos principais causadores do odor gerado por algumas ETEs, além de possuir certo grau de toxicidade, podendo acarretar uma série de problemas à saúde humana conforme a concentração exposta e o tempo de exposição (MAINIER e VIROLA, 2005; ALVES, *et al.*, 2004).

Outra característica do H_2S é seu potencial efeito corrosivo, podendo causar corrosão química ou corrosão eletroquímica, a primeira se caracteriza por ocorrer na ausência de água, já a corrosão eletroquímica se subdivide em outros tipos, sendo, neste caso, a mais relevante é a corrosão microbiológica, que ocorre por ação das bactérias redutoras de sulfato (SANDRES e MAINIER, 2009).

Segundo Souza (2010), parte do sulfeto gerado no reator anaeróbio tipo manta de lodo (*Upflow anaerobic sludge blanket* – UASB) permanece dissolvido no efluente, parte é adsorvida no lodo, uma terceira parte vai para fase gasosa constituindo o biogás e a última parte é assimilada por microrganismos. Neste trabalho daremos atenção à

fração correspondente ao biogás.

Existe uma gama de métodos para o controle de gases odorantes em ETE. A escolha da técnica a ser utilizada é feita de acordo com a vazão e a concentração dos gases produzidos, além de se observar o mais viável economicamente, tecnicamente e socioambientalmente (CHERNICHARO, *et al.*, 2010).

Um dos métodos que vem sendo empregado é a “lavagem” do gás em um filtro purificador, tal técnica é comumente chamada de *scrubbing*. Seu princípio consiste em transferir o poluente gasoso para uma solução absorvente, a qual está contida em uma coluna. Entre as soluções que podem ser utilizadas, pode-se citar o uso de substâncias alcalinas (lavagem cáustica). Esta metodologia é utilizada basicamente para remoção de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono (NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME e LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2006).

O uso de lavagem cáustica se apresenta como uma boa alternativa para remoção de H₂S tendo em vista o baixo custo de certos álcalis como a cal, e seu fácil manuseio.

Além disso, alguns materiais alcalinos como cimento e cal estão disponíveis como resíduos de construção e demolição, sendo seu uso na remoção de gás sulfídrico uma boa alternativa de reúso.

O bairro Estância localizado na cidade de Itajubá – Minas Gerais - possui um reator UASB instalado próximo às casas, contudo tem ocorrido a liberação do gás sulfeto de hidrogênio, entre outros, para atmosfera, o que acarreta em problemas com odor e pode ocasionar danos à saúde da população, bem como a corrosão de peças metálicas que se encontrem próximas ao reator, se fazendo necessário o tratamento deste gás.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a utilização de álcalis na remoção de sulfeto de hidrogênio presente no biogás produzido pelo tratamento anaeróbio tipo manta de lodo (UASB) do efluente do bairro Estância – Itajubá - Minas Gerais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar os pontos de emissão de sulfeto de hidrogênio na estação de tratamento de esgotos sanitários do bairro Estância, em Itajubá - Minas Gerais.
- Estudar o uso de álcalis para a remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás gerado em estação de tratamento de esgoto sanitário.
- Monitorar a emissão de sulfeto de hidrogênio no período diurno antes e após os filtros.
- Determinar a eficiência dos filtros estudados.
- Propor, com base nos resultados, dimensionamento de um filtro para o tratamento do biogás.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES

O lançamento de esgoto bruto em corpos receptores ou no solo é uma prática que vêm sendo empregada há muitos anos, a qual pode culminar na deterioração do ambiente como um todo ou, de forma mais otimista, o meio pode se depurar a partir de condições favoráveis e presença de microrganismos que reduzam a matéria orgânica, “tratando” tal efluente sem ocasionar danos ao ecossistema (ANDRADE NETO e CAMPOS, 1999).

Os microrganismos utilizam reações anabólicas e catabólicas para converter a matéria orgânica. O anabolismo ocorre quando o material carbonáceo é utilizado para gerar massa celular. Por sua vez, o catabolismo consiste na degradação da matéria orgânica que resulta na liberação de energia. Em condições anaeróbias, o catabolismo produz substâncias gasosas, tais como dióxido de carbono e metano (MIKI, 2010).

A ETE utiliza este princípio natural para tratar o esgoto por meio de microrganismos que degradam a matéria orgânica, porém de forma mais rápida e eficaz, diminuindo o tempo de detenção hidráulica e aumentando a eficiência das reações de degradação, a fim de se obter os padrões necessários para proteção do corpo receptor. Antigamente se pensava que o esgoto só seria eficazmente tratado se o sistema fosse aeróbio, contudo sabe-se que é possível obter altas eficiências com o sistema anaeróbio (ANDRADE NETO e CAMPOS, 1999).

De acordo com Chernicharo *et al.* (2001) o Brasil apresenta características socioeconômicas e ambientais (predominância de altas temperaturas) que tornam o tratamento anaeróbio mais viável. A Tabela 1 contém as principais vantagens e desvantagens desse tratamento.

TABELA 1 – Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbico

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Custo baixo para implantar e operar	Longo período para partida do sistema
Eficiência na remoção de DBO e DQO de esgoto sanitário na faixa de 65-75%	Produção de maus odores
Fácil operabilidade	Necessita de pós-tratamento
Lodo facilmente desidratado	Tolera baixas cargas tóxicas
Pequena área para sua construção e operação	
Pouca produção de sólidos	
Rápido reinício após longa estagnação	

Fonte: Cernicharo *et al.* 1999

Um aspecto relevante na diferença entre o tratamento aeróbico e anaeróbico consiste na conversão biológica da matéria orgânica, pois nos sistemas aeróbios cerca de 40 a 50 % da matéria degradada é convertida em dióxido de carbono (CO₂), de 50-60 % é incorporada a biomassa constituindo o lodo e de 5 a 10 % não é convertida. Em contrapartida, no tratamento anaeróbico a maior parte é convertida em biogás (70-90%), de 5-15 % será incorporado ao lodo e na faixa de 10-30 % não é degradada, como ilustrado na Figura 1 (CHERNICHARO *et al.*, 2001).

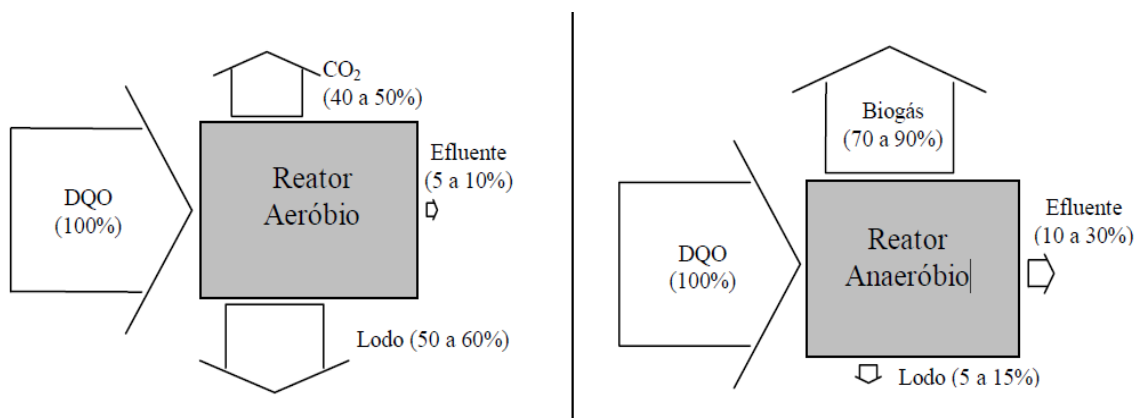


Figura 1 - Diferenças da conversão em sistemas aeróbico e anaeróbicos

Fonte: Chernicharo *et al.* 2001

Os reatores tipo UASB têm sido amplamente utilizados. Eles são compostos por unidades de tratamento onde há a conversão da matéria orgânica (carbonácea, em suspensão e dissolvida) e possuem fluxo hidráulico ascendente com a entrada do

efluente na parte inferior e saída do efluente tratado na parte superior (SOUZA, 2010).

No UASB o esgoto bruto entra pela parte inferior sendo distribuído uniformemente, passa pelo leito de lodo que possui grande concentração de sólidos, e depois pelo manto de lodo (camada menos espessa de sólidos), o biogás é direcionado pelos defletores para campânula de coleta, este movimento de ascensão do gás faz com que parte do lodo ascenda, por isso há o separador trifásico para reter o lodo, por fim na câmara de decantação o lodo mais denso sedimenta e o material particulado mais leve é liberado com o efluente final conforme ilustrado na Figura 2 (CHERNICHARO *et al.*, 1999; MIKI, 2010).

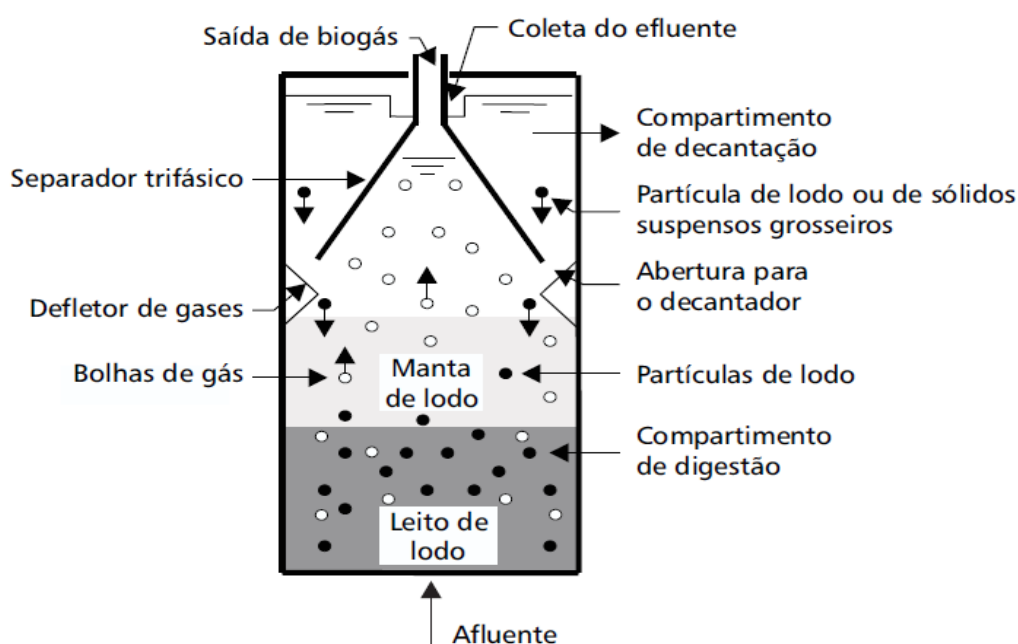


Figura 2 – Esquema de um reator UASB

Fonte: Chernicharo et al. 1999

Como já dito anteriormente, as reações dos microrganismos com a matéria orgânica resultam na formação de compostos gasosos como o metano (CH_4) e o CO_2 , sendo que o CH_4 é um bom combustível podendo ser utilizado como fonte energética. Contudo, a presença de compostos sulfurados no esgoto bruto, aliado a condição anaeróbia, resulta na formação H_2S , processo conhecido como sulfetogênese. O H_2S é um gás tóxico, mal cheiroso e corrosivo. Estima-se que o biogás formado durante a digestão anaeróbia contenha de 70 a 80 % de metano, de 10 a 25 % de nitrogênio, de 5 a 10 % de CO_2 e sulfeto de hidrogênio na faixa de 0,11 a 0,39 % (SOUZA, 2010; GLÓRIA, 2009; NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME e LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2006; AGRAWAL, HARADA e OKUI, 1997).

3.2 ODOR

A sensação de odor é gerada através de estímulos de células específicas (olfativas) quando há a exposição a compostos voláteis, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos, sendo mais facilmente percebidos os que possuem um baixo limiar de percepção. Estes compostos também podem ser captados pela mucosa da boca e da garganta (SCHIRMER, 2004; MONTEIRO, 2009).

Vale a pena salientar que a percepção de odor é subjetiva, sendo assim, cada indivíduo percebe determinado odor em concentrações diferentes (GOSTELOW, PARSON e STUETZ, 2001) o que dificulta o estabelecimento de padrões de emissão de tais compostos.

Tanto a área urbana quanto a rural possuem fontes variadas de compostos odoríferos, dentre elas podemos citar os aterros sanitários, dejetos animais, agroindústrias, indústrias petroquímicas e as estações de tratamento de efluente (BELLI FILHO e LISBOA, 1999).

As ETE's podem expelir odores ofensivos devido ao processo de tratamento e/ou as condições de operação, contudo elas buscam atender os padrões impostos pela legislação ambiental, porém a maioria não possui tratamento do biogás por elas gerado, quando o correto seria adotar medidas de prevenção ou de tratamento. Isso gera um grande problema quanto às estações que se encontram instaladas próximo à área de habitação, pois a população tem rejeitado estas práticas devido a presença de odores ofensivos, problemas de saúde associado às substâncias odoríferas e especulação imobiliária (SILVA, 2007; LILIAMTIS e MANCUSO, 2003; BELLI FILHO e LISBOA, 1999; BELLI FILHO *et al.*, 1999).

O gás sulfídrico (H_2S) é um dos principais causadores de odor em ETE's, tendo o cheiro muito típico de ovo podre e com um limiar de percepção baixo (0,5 ppb), porém a partir de 100 ppm não é mais percebido pelo sistema olfativo, sendo fatal a concentração superior a 500 ppm em alguns minutos de inalação (BUSCA e PISTARINO, 2003). Este trabalho focará na remoção do sulfeto de hidrogênio presente no biogás formado no reator UASB em estudo.

3.3 SULFETO DE HIDROGÊNIO

3.3.1 PRODUÇÃO E CARACTERÍSTICAS

O processo de formação do H₂S, conhecido comumente como sulfetogênese, consiste na redução dos sulfetos através de reações com bactérias anaeróbias estritas (sulforedutoras). Tais bactérias criam uma competição com as bactérias acetogênicas e metanogênicas na presença de grandes concentrações de sulfato, alterando as rotas metabólicas, sendo que as bactérias sulforedutoras apresentam crescimento acelerado em relação às suas competidoras e o sulfeto é tóxico para as bactérias metanogênicas (VERSIANE, 2005).

Sendo assim o H₂S constitui um bom marcador para ser pesquisado em problemas de odor em tratamentos anaeróbios, contudo não deve ser utilizado com esta finalidade para tratamentos aeróbios (GOSTELOW, PARSON e STUETZ, 2001).

A equação 1 representa o processo de redução de sulfatos o qual resulta na formação de sulfeto de hidrogênio (H₂S), gás que possui odor característico de ovo podre (ALVES, *et al.*, 2004).



O sulfeto de hidrogênio se dissocia em meio aquoso, permanecendo a maior parte dissolvida, outra parte retida no lodo e uma terceira participa da formação do biogás que passa pelo separador trifásico ou ainda pode estar associada à formação de um gás residual que é liberado na superfície do compartimento de decantação. Sendo assim podem existir as seguintes formas: H₂S (gás); H₂S (aquoso); HS⁻ (aquoso); S²⁻ (aquoso) (SOUZA, 2010; GLÓRIA, 2009).

Na atmosfera o H₂S pode sofrer oxidação, dando origem ao dióxido de enxofre (SO₂), o qual pode reagir com as moléculas presentes no ar culminando na formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), o qual pode formar a chuva ácida (ROCHA, 2007).

A Tabela 2 contém as principais vantagens e desvantagens da formação de sulfeto de hidrogênio em tratamento anaeróbio.

TABELA 2 – Vantagens e desvantagens da formação de H₂S

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Remoção de compostos de enxofre oxidados (sulfato, sulfito e tiosulfato)	Redução da eficiência de remoção DQO
	Corrosão
	Acúmulo de material inerte como sulfetos metálicos no lodo
Remoção de metais pesado	Diminuição da formação de metano
	Diminui a qualidade do biogás, sendo necessária sua remoção
Precipita sulfetos metálicos	Causa mau odor
	Potencial tóxico

Fonte: POL *et al.* (1998)

A forma como o H₂S se encontra no meio, bem como sua taxa de formação depende de vários parâmetros, entre eles os principais para o presente estudo são demanda química de oxigênio (DQO), pH, temperatura, alcalinidade, ácidos graxos voláteis, presença de nutrientes e a ausência de materiais tóxicos, concentração de matéria orgânica, oxigênio dissolvido (CABRAL, SOARES e BELLI FILHO, s.d.; GLÓRIA, 2009; VERSIANE, 2005; BOWKER, SMITH e WEBSTER, 1985).

Quando há um aumento da decomposição bioquímica da matéria orgânica há por consequência uma diminuição do potencial redox (tornando-o negativo), indicando alta atividade de elétrons e, portanto, há a tendência do meio apresentar condições redutoras, por exemplo carbono sendo reduzido a metano, nitrogênio orgânico a nitrogênio amoniacal e sulfato a sulfeto, aumentando a taxa de produção de compostos odorantes. Em contrapartida, elevadas taxas de oxigênio dissolvido acabam por manter o potencial redox alto (positivo) e baixa a produção de gases odoríferos (GLÓRIA, 2009).

O efluente residual normalmente não possui elementos que confirmam toxicidade, como metais pesados e compostos organoclorados. O oxigênio que pode inibir a atividade biológica anaeróbia não é encontrado, ao menos que haja entrada de ar pela tubulação, sendo que na faixa de 0,1 a 1 mg/L de oxigênio dissolvido no meio não impede a redução do sulfato, porém acima deste limite há um aumento do potencial redox, o que ocasiona na oxidação do sulfeto. O sulfeto por sua vez é normalmente encontrado em concentrações muito inferiores as tóxicas. Em relação aos nutrientes e ao material orgânico necessários para atividade das bactérias estes são encontrados

abundantemente (VERSIANE, 2005; BOWKER, SMITH E WEBSTER, 1985).

O pH altera a atividade das bactérias, por isto, para uma temperatura de 25 °C, em pH abaixo de 7 o sulfeto de hidrogênio é encontrado principalmente em sua forma dissolvida, já para a faixa de pH entre 7 e 10, a forma dissociada é encontrada, conforme Figura 3 (SILVA, 2007).

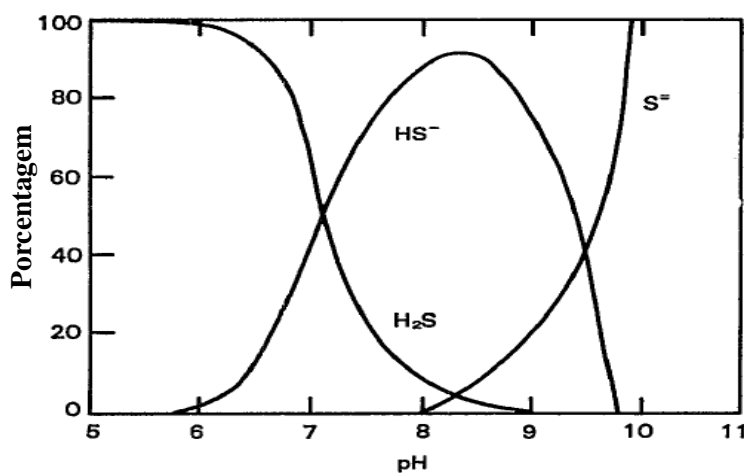


Figura 3 – Diagrama de dissociação do sulfeto de hidrogênio em relação ao pH.

Fonte: BOWKER, SMITH E WEBSTER (1985)

A temperatura influi na velocidade das reações metabólicas bacterianas, na solubilidade dos compostos e no equilíbrio iônico. Ela também afeta fortemente na sulfetogênese, pois a velocidade de reação praticamente dobra a cada aumento de 10 °C, como se pode observar na Figura 4 (FORESTI *et al.*, 1999; BOWKER, SMITH E WEBSTER, 1985).

Para o sistema se manter estável deve haver a remoção dos ácidos produzidos pelas reações acidogênicas, onde também ocorre a formação de H₂S, na etapa metanogênica, caso contrário haverá excesso de ácido no meio, sendo que os ácidos graxos voláteis quando estão em altas concentrações podem inibir a metanogênese. A alcalinidade demonstra a capacidade que o meio tem para neutralizar os ácidos, tamponando o meio. Além disso, se sabe que o sistema carbônico (CO₂, HCO³⁻, CO³⁻) influencia no pH do meio, por exemplo, para se manter a faixa de pH ideal para o tratamento anaeróbio (6,5-7,5), deve haver a predominância de bicarbonatos (HCO³⁻) (WONG *et al.*; 2007; VERSIANE, 2005; FORESTI *et al.*, 1999).

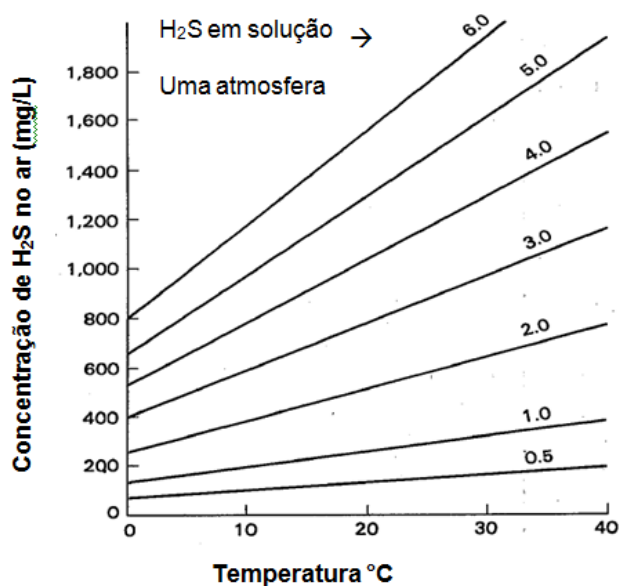


Figura 4 – Equilíbrio da concentração de gás sulfídrico no ar.

Fonte: BOWKER, SMITH e WEBSTER (1985)

De acordo com Bowker, Smith e Webster (1985), quando há quantidade suficiente de sulfato a geração de sulfeto poderá ser proporcional à concentração de matéria orgânica e/ou nutrientes, pois se estima que sulfato e matéria orgânica podem ser utilizados na proporção de 2:1 na sulfetogênese, respectivamente. Porém, se não houver abundância de sulfato, a taxa de formação será proporcional à sua concentração.

A fórmula estrutural do sulfeto de hidrogênio é H – S – H e seu CAS é número 7783-06-4. Sua concentração atmosférica em áreas não poluídas é muito baixa, entre 0,03 e 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2003).

A Tabela 3 contém outras características do gás sulfídrico.

TABELA 3 – Outras características do H₂S

Alta toxicidade	Temperatura de autoignição de 260 °C
Cada °C de aumento de temperatura diminui sua solubilidade em cerca de 2,5%	Densidade de 34,08 g/mol. Mais pesado que o ar (28,8 g/mol)
Explosivo em volume de 4,3% no ar	Odor característico e ofensivo
Incolor	Maior solubilidade em substâncias orgânicas
Inflamável	(éter etílico 2,1% e hidrocarbonetos 1,2 %)

Fonte: MAINIER e VIROLA, 2005

3.3.2 TOXICIDADE

A maioria dos estudos sobre os efeitos do gás sulfídrico no organismo humano é quando há a exposição a altas concentrações, pois a maioria das investigações é efetuada após acidentes onde ocorre o vazamento deste gás. Existem também estudos voltados para exposições ocupacionais e em populações limitadas. Contudo, há relatos de que a população mais susceptível aos efeitos da toxicidade do H₂S são fetos, cardíacos, asmáticos, crianças (grande volume de ar inspirado em relação ao seu peso) e consumidores de bebidas alcoólicas (SANDRES e MAINER, 2009; WHO, 2003).

A inalação deste gás mesmo acarreta riscos à saúde humana mesmo em baixas concentrações. Tem sido atribuído ao sulfeto de hidrogênio mortes de trabalhadores durante a manutenção de rotina de efluentes (LAHAV *et al.*, 2004). Contudo, Mainier e Virola (2005) relatam que a literatura não discorre de forma esclarecedora sobre os riscos da exposição controlada a baixas concentrações deste gás, deixando a dúvida se ele é acumulativo ou não há a reversão dos danos por completo.

Em pesquisas realizadas em mamíferos cobaias (ratos e coelhos), com uma única exposição ao H₂S em concentrações distintas houve morte, efeitos respiratórios, imunológicos, cardiovascular e neurológico, sendo o aparelho respiratório mais susceptível aos efeitos. Já para inalação em curto prazo, onde a menor concentração avaliada foi de 28 µg/m³, os efeitos foram de ordem ocular, cardiovascular, metabólico, neurológico, reprodutivo e de desenvolvimento. Já para médio período de exposição, os efeitos foram neurológicos, respiratórios e olfativos, sendo a mucosa nasal e o sistema olfativo mais afetados. Já para efeitos em longo prazo e carcinogênico não há estudos (WHO, 2003).

Os principais efeitos para o ser humano exposto a este gás são irritação ocular, efeito neurológico, efeito respiratório, podendo ocasionar óbito quando a exposição for a grandes concentrações em um pequeno espaço de tempo. Dentro do corpo humano o gás sulfídrico atravessa a parede dos alvéolos chegando à corrente sanguínea, onde ele sofre oxidação sendo “neutralizado”. Porém, este gás pode reagir com enzimas que contem metais, formando sulfetos metálicos, o que leva à perda de sensibilidade. O agravante ocorre quando a concentração de H₂S inalada é muito alta, ultrapassando a capacidade do organismo em oxidá-lo, fazendo com que haja este elemento em sua forma original que resultará em efeitos neurológicos, o que acarreta a parada respiratória e consequente morte (MAINIER e VIROLA, 2005).

A Tabela 4 contem os principais efeitos do sulfeto de hidrogênio na saúde humana de acordo com a concentração inalada e o tempo de exposição.

TABELA 4 – Efeitos na saúde humana devido à exposição a H₂S

CONCENTRAÇÃO H₂S(PPM)	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	EFEITO NOS SERES HUMANOS
0,05 a 5	1 minuto	Detecção do odor característico
10 a 30	6 a 8 horas	Irritação dos olhos
50 a 100	30 minutos a 1 hora	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 a 200	2 a 15 minutos	Perda de olfato
250 a 350	2 a 15 minutos	Irritação dos olhos
350 a 450	2 a 15 minutos	Inconsciência, convulsão
500 a 600	2 a 15 minutos	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 a 1500	0 a 2 minutos	Colapso, morte

Fonte: MAINER e VIROLA, 2005

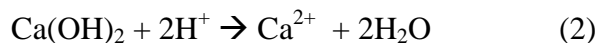
Campagna *et al.* (2004) estudaram a relação entre total de compostos reduzidos de enxofre e do H₂S com o aumento dos casos de asma e outras doenças respiratórias em habitantes de Dakota do Sul City e Sioux City, nos Estados Unidos da América, durante 1998 a 2000, e puderam concluir que há uma associação entre tais compostos com os efeitos estudados, contudo eles ressaltam que há a necessidade de mais estudos deste tipo em outras comunidades e que há a necessidade de proteger os moradores que habitam em áreas onde há a inalação deste compostos.

Liliamtis e Mancuso (2003) realizaram uma pesquisa na cidade de Pereira Barreto – São Paulo, sobre a percepção do odor de sulfeto de hidrogênio gerado por uma estação de tratamento de efluente, a população em sua maioria descreveu o odor como de “ovo podre”, além de se queixar de uma série de problemas de saúde, tais como dor de cabeça, náusea, alterações do estado de humor e tontura, sendo que tais sintomas desapareceram quando a ETE passou a aplicar nitrato de amônia para minimizar tais odores.

3.3.3 PROBLEMAS ASSOCIADOS À CORROSÃO

Quanto a seu potencial corrosivo, o sulfeto de hidrogênio pode causar corrosão química ou corrosão eletroquímica, a primeira se caracteriza por ocorrer na ausência de água, onde o sulfeto de hidrogênio age diretamente no metal, cimento, ou outros compostos presentes nas estruturas das estações e de estruturas próximas a fonte emissora de gás (SANDRES e MAINIER, 2009; LAHAV *et al.*, 2004).

A forma eletroquímica ocorre na presença de água, envolve uma série de reações anódicas e catódicas. A corrosão eletroquímica se subdivide em outros tipos, sendo, neste caso, o mais relevante à corrosão microbiológica, que ocorre por ação das bactérias redutoras de sulfato, onde pode ocorrer a formação de um biofilme na superfície metálica que utiliza os nutrientes contidos no meio corrosivo (rico em sulfato) produzindo em condições ideais o sulfeto de hidrogênio. A oxidação biológica do H₂S ocasiona a formação de H₂SO₄, o qual é altamente corrosivo, podendo reagir, por exemplo, com a cal que compõe o cimento, gerando quebra desta estrutura pela formação de água, como se pode observar na equação 2 (SANDRES e MAINIER, 2009; LAHAV *et al.*, 2004).



Conforme a Environmental Protection Agency (EPA, 1991) a corrosão gerada por este gás pode acarretar em danos ao concreto, tubulações metálicas, equipamentos, instrumentos e no controle elétrico de forma rápida e em grande quantidade. Sendo que não é dada devida atenção a estes efeitos até que ocorra um evento catastrófico.

Um estudo de caso realizado em Burdekin Shire Council (North Queensland, Austrália) identificou uma série de falhas que ocorreram nos tubos da rede de efluente e em bueiros, acontecendo até a quebra de 345 metros da tubulação principal. Com isso, a solução foi revestir a tubulação com PVC antes de se reestabelecer o fluxo de esgoto, pois todo o problema de corrosão era devido à presença de sulfeto de hidrogênio no sistema operado por gravidade. A partir do ocorrido, foi implantando um programa de US\$ 500.000,00 por ano para evitar novos acidentes, além do uso de um produto (Biosol) que controla a produção H₂S (CHANDLER e TICKNER, 2011).

Sandres e Mainier (2009) propõem as seguintes medidas para evitar os problemas de corrosão causados por esse gás:

significa a ausência do processo de nitrificação (CAVALCANTI, *et al.* 2001; SPERLING, M. V., 1996).

Como já foi dito a amônia pode ser encontrada em sua forma livre ou ionizada em meio aquoso, sendo a predominância de uma destas formas conforme o pH do meio. De forma geral, na faixa de pH menor que 8 a forma predominante é a ionizada NH_4^+ , quando o pH está na faixa de 9,5 há um equilíbrio entre as formas, sendo a forma livre NH_3 (gás que se desprende da fase líquida) encontrada em maior concentração quando o pH é maior que 11 (SPERLING, M. V., 1996). A Figura 6 contém esta relação.

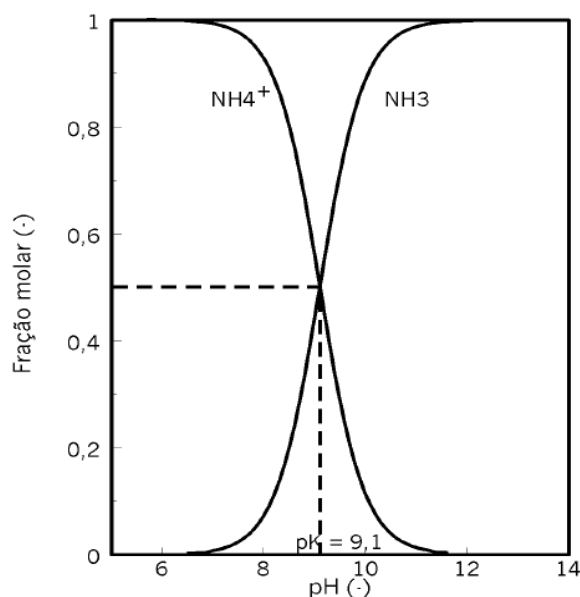


Figura 6 – Fração das formas de amônia conforme o pH.

Fonte: CAVALCANTI, *et al.* (2001)

A amônia é um dos gases produzidos no tratamento anaeróbio de efluentes, sendo seu odor picante e irritante, percebido a partir de 20 ppm, uma das principais causas de maus odores nestas estações, associado ao odor característico do H_2S (SAMPAIO, NÄÄS e SALGADO, 2007; BELLI FILHO, *et al.* 2001).

Algumas propriedades da amônia estão na Tabela 5.

TABELA 5 – Propriedades da amônia

Fórmula molecular	NH ₃
Massa molar	17,0306 g/mol
Aparência	Gás incolor com forte odor
Densidade e fase	0,6942 g/L como gás
Solubilidade em água	89,9 g/100 mL at 0 °C
Ponto de fusão	-77,73 °C (195,2 K)
Ponto de ebulição	-33,34 °C (239,81 K)
Acidez (pKa)	9,25
Basicidade	4,75

Fonte: FERREIRA, 2010

3.4.2 TOXICIDADE

A inalação em baixas concentrações de NH₃ causa lacrimação, já em maiores quantidades ele causa sufocamento e danos ao sistema respiratório devido ao seu caráter cáustico (FERREIRA, 2010).

Os efeitos na saúde humana devido à exposição à amônia variam conforme o tempo de contato e a concentração do gás, conforme a Tabela 6 (EPA, 1989).

TABELA 6 – Efeitos na saúde humana devido à exposição a NH₃

CONCENTRAÇÃO NH ₃ (mg/L)	EXPOSIÇÃO	EFEITO NOS SERES HUMANOS
40 – 700	Leve a Moderada	Irritação nas vias respiratórias, nos pulmões e nos olhos, náuseas, dores de cabeça e garganta.
Acima de 5000	Grave	Hemoptise, edema pulmonar, bronco-espasmo, graves queimaduras nos olhos e pele, morte.

Fonte: EPA, 1989

Conforme a norma regulamentadora 15 do Ministério do Trabalho e Emprego de 1978 (NR-15 de 1978), o trabalhador só pode inalar 20 ppm de amônia em 48 horas,

sendo o índice de insalubridade considerado médio. Conforme Ferreira (2010), uma pessoa pode se expor a uma concentração máxima de 30 ppm deste gás em 8 horas de trabalho diário para não ter problemas de saúde, sendo que há a perda da sensibilidade olfativa após determinado tempo de exposição.

Um problema com este gás está relacionado ao trabalho com animais em espaço confinado, tendo em vista que as excretas de determinados animais são ricas em amônia, o que prejudica a saúde do trabalhador e do animal (FERREIRA, 2010).

Sampaio, Nääs e Salgado (2007), realizaram um trabalho a fim de avaliar as concentrações de NH_3 , H_2S e outros gases na criação de suínos a fim de estimar os riscos à saúde ocupacional. Este estudo foi feito durante o verão e inverno de 2003, sendo a temperatura do local controlada bem como sua higiene, a ventilação era natural e o entorno composto basicamente por grama. Eles concluíram que, nas condições estudadas, não houve emissão de H_2S e de NH_3 em concentrações superiores as danosas a saúde conforme a NR-15 de 1978.

Ferreira (2010) expõe que trabalhadores de aviário e de criação de suínos tendem a sofrer danos à saúde devido à exposição ao NH_3 como tosse, irritação ocular, fadiga, dor de cabeça, entre outros.

3.5 ASPECTOS LEGAIS E NORMATIVOS

Legislar quanto à liberação de compostos odoríferos é algo extremamente complexo, pois a percepção de odor é algo pessoal, sendo, portanto indefinível de forma legal. A única forma de limitar a liberação de tais compostos é quando a emissão destes está vinculada a outro parâmetro regulamentado. Além disso, quando comparados a outros poluentes, os gases responsáveis pelo problema de odor são menos impactantes à saúde e ao meio ambiente, por isso este problema tem recebido pouca atenção dos órgãos competentes (SANTOS, 2007; SILVA, 2007; SCHIRMER *et al.*, 2007).

Vários países já possuem legislação específica para emissão de compostos odorantes, através de normas que determinam métodos de quantificação dos compostos odorantes emitidos com os problemas de saúde que provocam à população. No Brasil alguns estados, como Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Goiás e Rio de Janeiro possuem legislação para regulamentar tais emissões, mas no âmbito nacional as leis existentes tratam de poluentes atmosféricos, o que inclui alguns compostos odoríferos, mas não o

sulfeto de hidrogênio ou se referem ao bem-estar da população, o que pode levar ao incômodo causado pelos odores (RODRIGUES, 2011; SCHIRMER, 2004).

3.5.1 ASPECTOS LEGAIS E NORMATIVOS MUNDIAIS

O primeiro país a realizar a olfatométrica foi a Holanda, onde a legislação busca evitar ao máximo a emissão de compostos que exalam odores desagradáveis, sendo feita todos os anos uma avaliação por meio da aplicação de questionários e por telefone. Os valores limítrofes diferem conforme a fonte emissora e a classificação que a indústria recebe conforme o resultado dos questionários (FERRONI, 2010; SCHIRMER, 2004).

Os Estados Unidos não possuem uma lei nacional para regulamentar a emissão de compostos odorantes, pois é uma característica do país a autonomia dada a cada estado para legislar. Este fato leva a limites muito distintos de um local para outro (Tabela 8), por exemplo, o estado da Pensilvânia possui um limite dez vezes maior que o estado de Nova York para média de uma hora (RODRIGUES, 2011; SANTOS, 2007).

Assim como os Estados Unidos o Canadá não possui uma lei federal, sendo cada província responsável por regulamentar os limites de emissão (SANTOS, 2007).

A Escócia possui leis detalhadas que regulamentam as taxas de emissão de gases odoríferos em ETE's, exigindo a apresentação revisada e detalhada das plantas com justificativas das técnicas e tecnologias que serão implantadas, bem como qual será a forma de contenção e tratamento do biogás (RODRIGUES, 2011; FERRONI, 2010).

A Alemanha criou a FIDOL, que regulamenta a emissão de compostos odoríferos conforme sua frequência (F), intensidade (I), duração(D), ofensividade (O) e localização (L). Utilizando a equação 3 é calculado o valor limite inicial de impacto, conforme a distância entre a fonte emissora do odor e a posição de captação (RODRIGUES, 2011).

$$I_{\text{inicial}} = \frac{Kn_v}{N} \quad (3)$$

Onde:

- N = tamanho da amostra;
- n_v = quantas vezes a concentração emitida excede o valor limite;
- K = fator de correção.

- I_{inicial} = não dever ultrapassar 10% de um unidade de odor (OU) em uma hora em áreas residenciais ou mistas, nem 15% de um OU em áreas comerciais e industriais.

TABELA 7 – Limiares de emissão de composto de enxofre em alguns estados americanos

ESTADO	COMPOSTO	PADRÃO DE ODOR DO AMBIENTE, EM PPBV (PARTES POR BILHÃO EM VOLUME)
Califórnia	H ₂ S	30 ppbv – média 1 h
Connecticut	H ₂ S/CH ₄ S	6,3 µg/m ³ /2,2 µg/m ³
Idaho	H ₂ S	10 ppbv – média 24 h, 30 ppbv – média 30 min.
Minnesota	H ₂ S	30 ppbv – média 30 min.*, 50 ppbv – média 30 min. **
Nebraska	TRS ***	100 ppb – média 30 min.
Novo México	H ₂ S	10 ppbv – média 1 h, 30 a 100 ppbv – média 30 min.
Estado de Nova York	H ₂ S	10 ppbv – média 1 h
Cidade de Nova York	H ₂ S	1 ppbv
Dakota do Norte	H ₂ S	50 ppbv – medidas instantâneas, intervalo de 0-15h
Pensilvânia	H ₂ S	100 ppbv – média 1h, 5 ppbv – média 24h
Texas	H ₂ S	80 ppbv – media 30 min. (áreas residencial/comercial) 120 ppbv – media 30 min (área industrial)

Fonte: RODRIGUES (2007)

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

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

*** - Compostos reduzidos de enxofre totais.

A Inglaterra por sua vez conta com o Controle de População Integrado (IPC) e com o Controle e Prevenção da Poluição do Ar Local (LAPPC), criados a partir do Ato de Proteção Ambiental parte 1. O IPC controla as atividades mais complexas que polu-

em ar, água e solo, já o LAPPC usa de autoridades locais para fiscalizar as ações que degradam o ambiente de forma menos impactante (RODRIGUES, 2011).

O órgão da Ação de Proteção do Meio Ambiente tem a responsabilidade de legislar quanto aos compostos odoríferos emitidos no Reino Unido, porém ele trata apenas de incômodos quanto à percepção de odor (SANTOS, 2007; SCHIRMER, 2004)

A Suíça possui uma metodologia própria de intolerância a emissão destes compostos, pois se a maioria da população se declarar fortemente incomodada com o odor, sua concentração é considerada muito alta. A população se manifesta por meio de questionários que variam em uma escala de zero a dez (SANTOS, 2007; SCHIRMER, 2004).

Por fim, a Nova Zelândia possui normas que falam sobre frequência, intensidade, duração, maior ou menor desagrado, questões culturais e a melhor tecnologia para evitar a emissão de odores, além de sugerir a criação de um conselho gestor para formalizar as reclamações e de reuniões na comunidade para discutir as questões pertinentes a este assunto (RODRIGUES, 2011).

3.5.2 ASPECTOS LEGAIS E NORMATIVOS BRASILEIRO

No âmbito federal, não existe uma lei específica que limite a emissão de compostos odorantes na atmosfera. A Portaria Normativa nº 348/90 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), padronizou nacionalmente a qualidade do ar, estabelecendo limites para partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, monóxido de carbono (CO), partículas inaláveis, ozônio (O₃), dióxido de enxofre (SO₂) e dióxido de nitrogênio (NO₂), é interessante notar que não há padrões para o sulfeto de hidrogênio, a amônia e demais gases responsáveis por maus odores.

A Política Nacional do Meio Ambiente trata no artigo terceiro da Lei 6938/81 (alterada pela Lei 7804/89) de atividades que alterem o bem-estar humano, o que engloba os processos que resultem na exalação de compostos com odor desagradável.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 382/2006, complementada pela Resolução CONAMA nº 436/2011, estabelece limites para emissão de compostos odorantes dentro dos padrões para poluentes atmosféricos para fábrica de celulose. Além disso, ela designa o poder do órgão ambiental licenciador em estabelecer padrões para emissão de compostos odorantes, conforme as características locais.

A Resolução CONAMA 03/90 estabelece padrões de qualidade do ar, estabelecendo padrões de qualidade do tipo primário, que estão correlacionados à saúde humana, e padrões secundários, ligados a danos que podem ocorrer à fauna e flora. Contudo esta resolução não estabelece parâmetros específicos para compostos odoríferos, mas sim para os poluentes atmosféricos que são emitidos em maiores concentrações como dióxido de enxofre e monóxido de carbono.

A portaria CONAMA n.º 675 de 2009 visa o controle e prevenção da emissão de poluentes atmosféricos, estabelecendo valores limite de emissão (VLE) aplicáveis às diferentes fontes de emissão. Para o H₂S, 5 mg/Nm³.

Recentemente, a NBR 12209 de 2011, que estabelece normas para elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários, possui algumas normas referentes ao odor por elas emitido em seu capítulo 9. Entre outras coisas, esta norma estabelece que o biogás produzido deve ser preferencialmente tratado em sua fase gasosa, sendo uma das formas propostas o tratamento seletivo por métodos físicos, químicos ou bioquímicos dos compostos odorantes e a recuperação do metano para fins energéticos. Além disso, esta norma diz que deve haver o controle nos pontos ou unidades onde há a emissão de H₂S, NH₃ e CH₄.

Existem legislações vigentes em alguns estados brasileiros determinando que não podem haver a emissão de compostos odorantes em concentrações que possam ser percebidas fora dos limites da fonte de emissão, estabelecendo valores limítrofes para estes compostos, independente da fonte emissora, sendo que estes limites coincidem com os valores limites de percepção odorante (SCHIRMER *et al.*, 2007).

O Estado do Paraná determina limites para emissão em unidades de odor, através da resolução SEMA n.º 54/2006 dispondo que:

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

No estado de São Paulo desde o ano de 1976 o Decreto n.º 8468, atualizado pelo Decreto n.º 54487/09, limita a concentração na atmosfera de 160 µg/m³ para ozônio, a

qual não pode ser ultrapassada mais de uma vez ao ano. Este decreto também proíbe que substâncias odorantes sejam emitidas em concentrações que causem a percepção destes compostos fora dos limites da fonte emissora. Também está previsto que os compostos odoríferos que forem gerados por torrefação e resfriamento de café, amendoim, castanha de caju e cevada; autoclaves e digestores utilizados em aproveitamento de matéria animal; estufas de secagem ou cura para peças pintadas, envernizadas ou litografadas; oxidação de asfalto; defumação de carnes ou similares; fontes de sulfeto de hidrogênio e mercaptanas; regeneração de borracha deverão ser incineradas em temperatura mínima de 750 °C por no mínimo 0,5 segundos, ou por processo similar.

O estado de Santa Catarina através do decreto n° 14.250 de 1981 e o estado de Goiás através do decreto n° 1.745 de 1979, estabelecem que não podem ser emitidos compostos odoríferos em concentrações que permitam a percepção destes fora do perímetro da fonte emissora. Para o gás sulfídrico o limite de percepção de odor (LPO) é de 0,47 ppm no estado de Goiás e de 0,00047 ppm em Santa Catarina.

No estado do Rio de Janeiro não há um LPO para o H₂S, contudo a lei n° 3467 de 2000 em seu artigo 61, parágrafo 1°, inciso II prevê multa no caso de poluição atmosférica que cause danos diretos à saúde da população no valor entre mil e cinquenta milhões de reais ou multa diária.

No âmbito da saúde do trabalhador o Ministério do Trabalho e Emprego instituiu a norma regulamentadora 15 (NR-15) em 1978, que teve sua última modificação em fevereiro de 2011, onde em seu anexo n°11 institui insalubridade a partir de valores de tolerância para inalação de determinados agentes químicos. Conforme esta norma a concentração de H₂S que pode ser inalada em 48 horas é de 8 ppm, sendo grau de insalubridade máximo.

Mesmo com vários estados estabelecendo limites para emissão de compostos odoríferos como o H₂S, há a necessidade da criação de leis estaduais mais abrangentes com relação a definição de padrões para outros compostos odoríferos importantes e uma Lei Federal que defina melhor os padrões de emissão, bem como o controle e o tratamento de compostos, como o sulfeto de hidrogênio e a amônia, que podem causar danos à saúde e ao ambiente.

3.6 CONTROLE NA EMISSÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO

A princípio é avaliada a possibilidade de se modificar os procedimentos ou instalar equipamentos que eliminem e/ou reduzam a emissão deste composto (SZARBLEWSKI, SCHNEIDER e MACHADO, 2012).

De forma geral a emissão de sulfeto de hidrogênio para atmosfera pode ser evitada prevenindo a formação deste gás ou o eliminando do biogás e/ou do líquido (LIS, SARACEVIC e MATSCHÉ, 2007).

3.6.1 PREVENÇÃO

Quando tratamos de prevenção se deve levar em conta as características da construção do sistema de tratamento, pois o dimensionamento correto das estruturas e das condições de processamento são pontos cruciais para determinação da taxa de produção do biogás bem como da concentração de seus constituintes, por exemplo, turbulências devem ser evitadas a fim de se diminuir a transferência do sulfeto contido na fase líquida para fase gasosa (ANTUNES e MANO, 2004).

Todos os parâmetros que afetam a produção de sulfeto de hidrogênio já discutidos anteriormente como pH, temperatura, tempo de retenção hidráulica, entre outros, devem ser observados para prevenir a produção deste gás.

Um exemplo de prevenção está no estudo de Azevedo *et al.* (1999) na cidade de Pereira Barreto – SP, onde uma das formas para tratar o odor produzido pelo tratamento de efluente foi mantê-lo na temperatura entre 20 e 25 °C em um tempo de retenção menor que três horas.

Lis, Saracevic e Matsché (2007) sugerem a raspagem do biofilme presente na parede dos tubos como forma de prevenção, contudo os autores ressaltam que pode haver a obstrução de curvas e sifões no sistema, o que gera graves problemas. Eles também citam a possibilidade de adicionar óxido de cálcio (cal) ou outra substância alcalina para aumentar o pH e inibir a atividade bacteriana sulforedutoras.

Conforme a Bowker, Smith e Webster (1985), uma forma de minimizar a produção gás sulfídrico é diminuir a atividade das bactérias redutoras de sulfato criando condição anóxica ou fornecendo oxigênio ao meio.

3.6.2 TRATAMENTO

Na escolha do método ou combinação de métodos para o tratamento dos gases odorantes vários parâmetros devem ser observados como vazão e concentração do gás a ser tratado, características locais, bem como capacitação de profissionais, padrão da carga de contaminantes e quais são os objetivos do tratamento (CHERNICHARO *et al.*, 2010; BURGESS, PARSONS e STUETZ, 2001).

São conhecidas várias técnicas que utilizam princípios químicos, físicos ou biológicos para o tratamento desses gases. No entanto, a decisão de qual método será o melhor para ser utilizado dependerá de um consenso entre características técnicas, ambientais e econômicas de ordem qualitativas e quantitativas (CHERNICHARO *et al.*, 2010).

Noyola, Morgan-Sagastume e López-Hernández (2006) definem que, de forma geral, os processos físicos e químicos são utilizados para grandes concentrações e taxa de fluxo do gás, já para o tratamento biológico é importante considerar a solubilidade e a biodegradabilidade do gás em questão. Além disso, os autores também mostram que os procedimentos de ordem física e química são mais utilizados para tratar o biogás, pois as técnicas biológicas são utilizadas para tratar baixas concentrações aerobiamente, contudo as técnicas biológicas são comumente utilizadas para controlar o odor, sendo uma medida mitigadora.

A Tabela 8 possui um resumo dos principais métodos para remoção de compostos odoríferos gerados no tratamento de efluente, inclusive o gás sulfídrico.

TABELA 8 – Métodos de remoção de compostos odorantes em ETE

MÉTODO	DESCRIÇÃO/APLICAÇÃO
FÍSICO	
Retenção	Instalação de coberturas, capuzes coletores, equipamentos que contenham e façam digestão dos gases.
Combustão	Combustão em temperaturas em torno de 650 a 815 °C.
Adsorção em areia/solo	Adsorção por passagem do gás em areia, solo ou leito composto.
Diluição com ar livre de odor	Misturar os gases com ar fresco.
Agentes mascarantes	Pulverizar odores agradáveis por meio de névoas para mascarar os odores. Ação limitada.
Adsorção em carvão ativado	Passar o gás por carvão ativado para remover o odor, podendo haver regeneração do carvão.
Injeção de oxigênio	Injetar oxigênio para evitar condições anaeróbias.
QUÍMICO	
Precipitação química	Precipitação com sais metálicos, principalmente ferro.
Lavadores de gases	Passar o gás por torres de lavagem projetadas para remoção de odor. A solução utilizada depende do composto a ser removido.
Oxidação química na fase líquida	Adição de produtos químicos como cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, entre outros, para promover a oxidação do gás.
BIOLÓGICO	
Filtros biológicos e lodos ativados	Passar o gás por filtro biológico ou lodos ativados para remover os compostos odoríferos.
Biofiltros	Torres preenchidas com material biológico como turfa, madeira e terra que servem como suporte para crescimento de microrganismos que consomem os compostos responsáveis pelo odor.

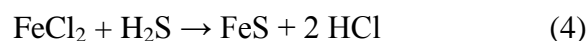
Fonte: BOWKER, SMITH e WEBSTER (1985)

Este estudo focará nas técnicas utilizadas para remoção do H₂S presente no biogás, sabendo que várias pesquisas vêm sendo realizadas em busca de técnicas eficientes para remoção deste gás gerado no tratamento de efluentes e em outros processos. A seguir serão apresentados exemplos de alguns estudos nesta área, sendo dada ênfase aos sistemas alcalinos, pois esta será a técnica utilizada neste estudo.

Uma das técnicas utilizadas para eliminação de sulfeto de hidrogênio é o uso de substâncias químicas a fim de precipitar ou absorver o composto, para isto pode-se

dosar esta substância no reator durante o tratamento do efluente ou usá-los em sistemas químicos (LIS, SARACEVIC e MATSCHÉ, 2007; PICHÉ *et al.*, 2005).

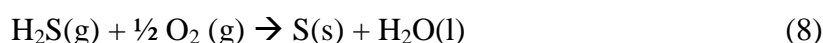
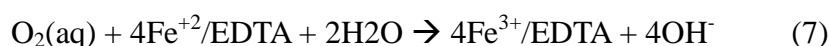
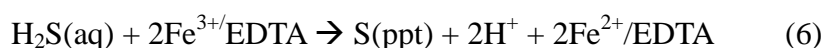
Alves *et al.* (2004) e Lis, Saracevic e Matsché (2007) utilizaram em seus respectivos estudos sais de ferro (cloreto férrico e cloreto ferroso) para precipitar e adsorver o H₂S gerado no tratamento de esgoto, conforme as equações 4 e 5.



Alves *et al.* (2004) concluiu que é inviável economicamente e tecnicamente o uso desta técnica, pois exige o uso constante de sais de ferro em altas dosagens, o que eleva o custo da operação, além de haver a redução do pH o que resulta na diminuição da atividade metanogênicas do meio.

Lis, Saracevic e Matsché (2007) verificaram que a reação é praticamente instantânea, porém a concentração do sulfeto de hidrogênio se eleva rapidamente com a interrupção ou fornecimento de dose insuficiente, o que acaba por não resolver o problema.

Frare, Gimenes e Pereira (2009) e Piché *et al.* (2005) utilizaram um sistema químico contendo solução de ferro/ácido etilenodiaminotetraacético (Fe/EDTA) que é utilizado como um quelato pseudocatalisador na reação do gás sulfídrico com o oxigênio. Em uma coluna onde o biogás entra em contato com a solução de forma contracorrente, sendo assim, o sulfeto de hidrogênio reage com o Fe/EDTA resultando na formação de enxofre insolúvel (equação 6). O ferro (Fe) passa de Fe⁺³ para Fe⁺² ficando inativo, porém ele é oxidado voltando a forma férrica (equação 7). O enxofre pode ser removido do lavador, pois fica na forma insolúvel. A equação 8 representa a reação global do processo.



Frare, Gimenes e Pereira (2009) chegaram à remoção na ordem de 98% respeitando uma razão líquido/gás de no mínimo 0,46. Já Piché *et al.* (2005) conseguiu

eficiência de 91%.

Tomar e Abdullah em 1994 realizaram um estudo similar ao citado anteriormente, onde eles comparam a eficiência de remoção de sulfeto dissolvido utilizando como reagente peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hipoclorito de sódio e de cálcio, sais ferroso e férrico e a combinação de hipoclorito de sódio com hidróxido de sódio. Os autores puderam concluir que o processo combinado foi o mais eficiente e de menos custo, conseguindo atingir a marca de 70% de eficiência.

Os biolavadores, biopercoladores e os biofiltros são as técnicas biológicas mais utilizadas para esta finalidade, onde mais uma vez microrganismos são usados para degradar o sulfeto de hidrogênio (SZARBLEWSKI, SCHNEIDER e MACHADO, 2012).

O uso de biofiltros tem sido a metodologia mais estudada devido a suas características positivas como baixo custo, pequena demanda de energia, simplicidade na manutenção e operação, utilização de substâncias inofensivas e geração de produtos inócuos. Contudo este sistema traz consigo uma grande desvantagem ao percebermos que microrganismos são seres sensíveis, podendo ser inativados a partir de mudanças de temperatura e de outros parâmetros, inclusive a mudança de concentração do biogás, sendo, portanto uma técnica que não garante uma eficiência constante (CONVERTI e ZILI, 1999; KRISCHAN, MAKARUK e HARASEK, 2012).

Recentemente Krischan, Makaruk e Harasek (2012) estudaram um sistema oxidativo alcalino, empregando como reagente uma solução contendo hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e H_2O_2 para remover o gás sulfídrico de um biogás rico em CO_2 . Os autores obtiveram eficiência na ordem de 97% de remoção.

A remoção por sistema alcalino consiste no uso de uma coluna contendo o material alcalino, por onde o gás passa gerando uma reação com este material (NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME e LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2006). A escolha de um reagente alcalino está baseada na afirmativa de que esta condição favorece a absorção, além de combinar absorção e reação química (MANSFIELD *et al.*, 1992 *apud* NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME e LÓPEZ-HERNÁNDEZ 2006; CANAS, 1986).

Conforme Chernicharo *et al.* (2010) a adsorção é um processo de custo moderado, de simples operabilidade, demanda uma pequena área para sua construção, exige pouco tempo de retenção, é um sistema estável, pode remover o gás sulfídrico de forma seletiva dependendo do adsorvente empregado, apesar de gerar resíduos

secundários.

Existem dois tipos de adsorção, na física ou fisiossorção, o adsorvato reage fisicamente com o material adsorvente ficando nele retido por ligações mais fracas quando comparadas com as que ocorrem na adsorção química ou quimiossorção, onde há uma reação química que leva à retenção do adsorvato na superfície de um sólido (adsorvente) (SZARBLEWSKI, SCHNEIDER e MACHADO, 2012).

A reação química por sua vez, apresenta baixo custo de operação, pode remover o sulfeto de hidrogênio com até 99,9 % de eficiência seletivamente, além de ser mais barato que o uso de carvão ativado, porém pode resultar na formação de compostos sulfurados (CHERNICHATO *et al.*, 2010).

O óxido de cálcio (CaO – cal) pode reagir com o gás sulfídrico conforme a equação 9 (EFTHIMIADIS e SOTIRCHOS, 1992), sendo portanto um bom candidato para ser usado na lavagem cáustica.



Por fim, alguns estudos têm focado na remoção de sulfeto de hidrogênio gerado em aterros sanitários por meio de coberturas com concreto, solo e cal, como o de Plaza *et al.* (2007), que obteve eficiências de remoção de 99,9 % com cal; 99,3 % com concreto fino e 65,3 % com solo argiloso. Este assunto será abordado com mais detalhes em momento oportuno pois, para tratar gases produzidos em ETE, a literatura sobre o uso de resíduos oriundos das atividades de construção civil é escassa.

Este trabalho busca atender as considerações feitas por Krischan, Makaruk e Harasek (2012) que dizem que se deve estudar uma técnica que seja seletiva para remoção do H₂S, levando em conta as variações de concentração, utilizando reagentes baratos e ambientalmente seguros, bem como deve gerar produtos inócuos, ser de fácil construção, operabilidade simples e compacto.

3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

3.7.1 ADSORÇÃO

O processo de adsorção ocorre quando os elementos de um líquido ou um gás

são transferidos para um sólido, sendo este denominado de adsorvente e o elemento transferido de adsorvato (SCHIMMEL, 2008).

A adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) ou química (quimissorção). Na fisissorção as principais forças de ligação envolvidas são as de Van der Waals e as eletrostáticas, as quais são fracas dando a este tipo de adsorção o caráter regenerativo do adsorvente, além disso, este processo pode ocorrer em camadas múltiplas. Por sua vez, na adsorção química, como o próprio nome já diz, ocorre por meio de interações químicas havendo transferência de elétrons, sendo que este processo ocorre em uma única camada (COELHO, 2006; MEZZARI, 2002; RUTHVEN, 1984).

Conforme Porpino (2009), outros fatores que interferem no processo de adsorção são estrutura da molécula, tamanho do adsorvente, solubilidade do adsorvato, pH, tempo de contato e temperatura.

3.7.2 ISOTERMAS

Conceitualmente as isotermas são obtidas a partir da análise da concentração de adsorvente que reage com o adsorvato em função da concentração do adsorvente na situação de equilíbrio. Sendo assim sua função é permitir a análise quantitativa da capacidade de adsorção de um determinado adsorvente em relação a um adsorvato (FALONE e VIEIRA, 2004; SCHIMMEL, 2008).

Uma das formas de obtenção das isotermas é através de um experimento em batelada, onde uma concentração conhecida de adsorvente é colocada em contato com uma concentração variável de adsorvato até o equilíbrio. Com os dados obtidos se plota um gráfico de q_e versus C_e , conforme a equação 10 e a Figura 7 (CRITTENDEN *et al.*, 2005; AHMAD, HAMEED e AZIZ, 2007; TAN, HAMEED e AHMAD, 2007).

$$q_e = \frac{V}{M} \cdot (C_0 - C_e) \quad (10)$$

Onde: q_e = Concentração de equilíbrio da fase adsorvente (mg adsorvato/g adsorvente)

C_0 = Concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/L)

V = Volume do recipiente (L)

M = Massa do adsorvente (g).

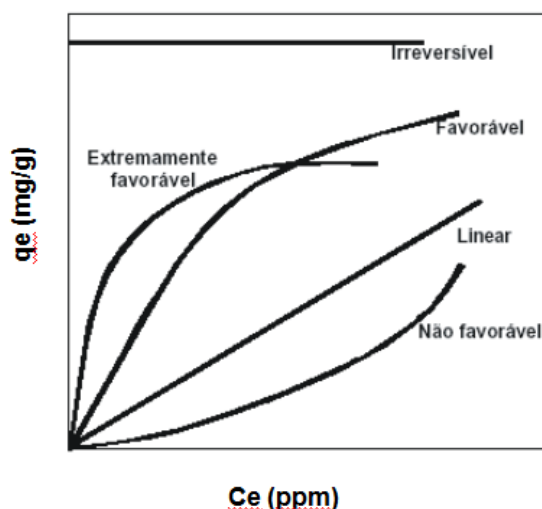


Figura 7 – Formas de isoterma

Fonte: McCABE, SMITH e HARRIOT (1993)

De acordo com McCabe, Smith e Harriot (1993), isotermas do tipo linear demonstram que há proporcionalidade entre concentração adsorvida e concentração do fluido, ou seja, não há saturação do adsorvente. Já as isotermas favoráveis representam uma grande capacidade de adsorção mesmo quando há pouca concentração de adsorvato. Por sua vez isotermas não favoráveis são encontradas quando o adsorvente remove pouco adsorvato em baixas concentrações. Por fim, as isotermas desfavoráveis são importantes para entender o processo de regeneração dos adsorventes que possuem isoterma favorável.

Outra classificação das isotermas é dada por Giles *et al.* (1960), onde eles as dividem conforme quatro classes conforme sua inclinação inicial em tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), sendo que cada classe possui subgrupos de acordo com a forma das partes superiores da curva, conforme a Figura 8.

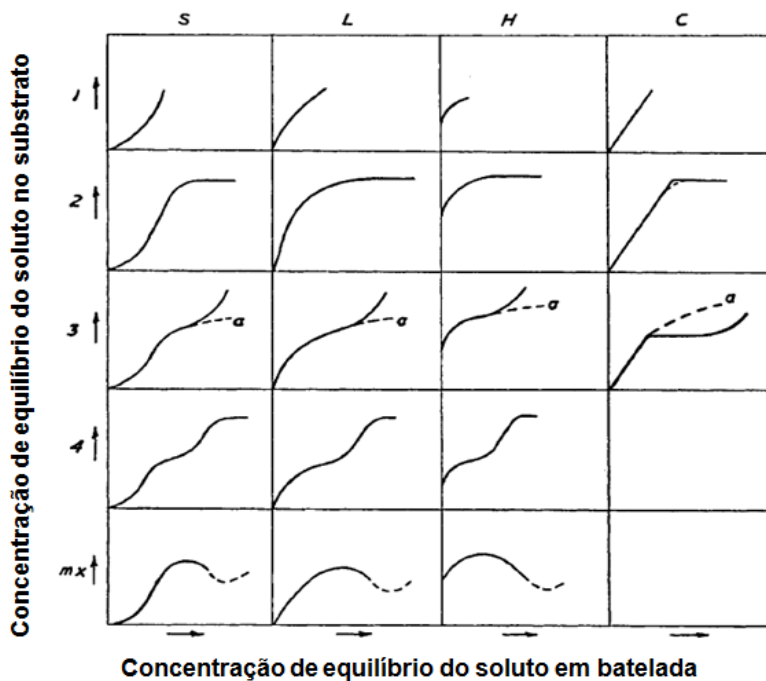


Figura 8 – Sistema de classificação de Isotermas

Fonte: GILES *et al.* (1960)

As isotermas do tipo S ocorrem quando a adsorção é proporcional a quantidade de material adsorvido, ocorrendo, portanto uma adsorção cooperativa. As do tipo L representam a diminuição dos sítios ativos conforme o aumento da concentração do adsorvato. Já as do tipo H ocorrem quando o adsorvente e o adsorvato possuem grande afinidade, sendo que a quantidade adsorvida inicialmente é alta, mas rapidamente se obtém o equilíbrio. Por fim, o tipo C ocorre quando a quantidade de sítios ativos é constante, esta curva e a do tipo L são muito parecidas e alguns autores as consideram iguais (FALONE e Vieira, 2004; PORPINO 2008).

Quanto aos subgrupos, o 2 indica saturação dos sítios ativos, o 3 ocorre quando há um aumento de adsorção após uma inflexão, o 4 demonstra a formação de multicamadas e o mx, tipo raro, ocorre quando em concentrações elevadas as interações adsorvato-adsorvato superam a interação com o adsorvente (PORPINO, 2008).

Existem vários tipos de isotermas, mas este trabalho falará somente sobre o modelo proposto por Freundlich.

3.7.3 ISOTERMA DE FREUNDLICH

Este modelo é comumente utilizado quando o adsorvente tem seus sítios ativos distribuídos de forma heterogênea, não sendo equivalentes nem dependentes, contudo ele não prevê a concentração de saturação (CRITTENDEN *et al.*, 2005; SCHIMMEL, 2008; LATTUADA, 2010)

A equação 11 contém os cálculos utilizados para construção das isotermas deste modelo (FALONE e VIEIRA, 2004).

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (11)$$

Cada experimento possui um K_f e um $1/n$ específico, sendo que K_f corresponde a capacidade de adsorção do adsorvente e n a intensidade que a adsorção ocorre (FALONE e VIERIRA, 2004; PORPINO, 2008; SHINZATO *et al.*, 2009; LATTUADA, 2010).

De acordo com o IBAMA (1990, *apud* FALONE e VIEIRA, 2004) o valor de K_f é proporcional a capacidade de adsorção, conforme a Tabela 9.

TABELA 9 – Relação entre K_f e adsorção

Valor K_f	Adsorção
0 – 24	Pequena adsorção
25 – 49	Média adsorção
50 – 149	Grande adsorção
> 150	Elevada adsorção

Fonte: IBAMA (1990, *apud* FALONE e VIEIRA, 2004)

Conforme Falone e Vieira (2004) em relação ao parâmetro $1/n$ temos que quando $1/n$ for igual a um, as isotermas são classificadas como lineares, quando $1/n < 1$ elas são do tipo L e do tipo S quando $1/n > 1$.

Para Porpino (2008) a adsorção é considerada favorável quando n for maior que 1 e menor que 10. Já para Shinzato (2009) a adsorção é favorável quando estiver entre 2 e 10.

3.8 ÓXIDO DE CÁLCIO NA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO

3.8.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

O óxido de cálcio popularmente conhecido como cal, cal virgem ou cal viva possui uma grande gama de utilizações, desde a indústria química, petroquímica, alimentícia, alcoolquímica até a construção civil. Dentre suas aplicações, se pode

utilizar a cal para produzir argamassa, para estabilizar solos e no saneamento básico. Quando reage com água há a formação de hidróxido de cálcio, conhecido como cal hidratada – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (BONELLI, DELPINO e MIGOTO, 2006).

A cal viva é o resultado da calcinação de pedra calcária, constituída por óxidos de cálcio e de magnésio, sendo por isso dividida em três tipos distintos: cal com cálcio elevado (menos de 5 % de óxido de magnésio – MgO – e 85 a 90 % de CaO); cal de magnésio (5 a 35 % de MgO e 60 a 90 % de CaO) e cal dolomítica (35 a 40 % de MgO e 55 a 60 % de CaO). A nomenclatura da cal hidratada é de acordo com o tipo de cal utilizada para originá-la (NATIONAL LIME ASSOCIATION, 2007; NOLAND, EDWARDS e KIPP, 1978).

3.8.2 APLICAÇÕES NO SANEAMENTO

A estabilização do lodo com cal (estabilização alcalina) é uma técnica baseada na característica deste composto em elevar o pH do lodo ocasionando uma reação exotérmica, o que aumenta a temperatura fazendo com que os microrganismos não consigam mais efetuar suas atividades. Além disso, a partir do pH 9, o sulfeto de hidrogênio presente no lodo vai sendo reduzido, até o fim de sua concentração. Sendo assim há a redução dos microrganismos patogênicos e dos maus odores (SILVA, 2009).

A cal também é utilizada na remoção do gás dióxido de enxofre, sendo possível citar os estudos de Krammer *et al.* (1997) que concluíram que quanto maior a umidade relativa maior é a velocidade de reação entre o óxido e o gás e de Pisani e Moraes (2004) que observaram que a eficiência de remoção do gás foi dependente da temperatura e da relação molar Ca/S .

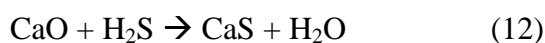
Além disso, o óxido de cálcio também é utilizado na remoção de íons, como fósforo, sulfato, cádmio, cobre, entre outros. Nesta vertente se pode citar os estudos realizados por Couto e Naval (2006) que obtiveram eficiência de remoção na ordem de 85,91 % para o íon fosfato de efluente tratado, de Fernandes (2008) que obteve taxa de 96 % de eficiência na remoção do mesmo íon em efluente tratado, de Yao *et al.* (2009) que concluíram que o calcário puro, que contém de 67 a 90 % de CaO em sua composição, obteve eficiência de remoção de 58,6% para remoção de cádmio, de 100% para cobre, de 47,8% para níquel e 36,8% para zinco em água de mina.

3.8.3 REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO

O gás sulfídrico também é produzido em aterros sanitários a partir da reação entre o gesso (CaSO_4) e a água (PLAZA *et al.*, 2007).

Xu, Townsend e Reinhart (2010) utilizaram algumas coberturas de aterro sanitário a fim de diminuir a emissão de gás sulfídrico. Entre os materiais utilizados estava o solo arenoso alterado com cal hidratada (hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2) (1% a 3%). Eles obtiveram um resultado de 90 % de adsorção de H_2S após 10 minutos com esta cobertura. Apesar de haver diferenças entre a composição do biogás de aterro e do produzido nos reatores UASB, o uso dessas substâncias na remoção de H_2S podem ser adaptados para a mesma finalidade no biogás das estações de tratamento de efluente.

Algumas pesquisas estão voltadas para o uso de minerais como calcita, argonita, dolomita e siderita, que após serem submetidos a altas temperaturas se decompõe dando origem ao óxido de cálcio, este processo é conhecido como calcinação. O óxido de cálcio reage com o sulfeto de hidrogênio, formando sulfeto de cálcio (CaS) e água conforme a equação 12 (EFTHIMIADIS e SOTIRCHOS, 1992; ATTAR e DUPUIS, 1972).



Ham *et al.* (1995) (*apud* Heesink e Van Swaaij, 1995) ressaltam que a reação entre cal e gás sulfídrico pode ser revertida na presença de dióxido de enxofre conforme as reações 13 e 14.



Efthimiadis e Sotirchos (1992) investigaram por meio de termogravimetria e estudo estrutural do sólido não reagente após o processo de adsorção de biogás, a reação de derivados do calcário (com alto teor de carbonato de cálcio > 95 %) com uma mistura contendo os gases sulfeto de hidrogênio e nitrogênio (N_2). A calcinação foi realizada na faixa de temperatura entre 750 – 850° C e a sulfatação ocorreu em temperatura entre 650 ou 750° C. Os autores observaram que há uma forte correlação entre o tamanho da partícula de CaO e a taxa de reatividade, pois partículas menores (53

– 105 μm) apresentaram taxa de conversão de CaO para CaS superior em um menor espaço de tempo quando comparadas com partículas de tamanho entre 210 – 350 μm . Além disso, eles também puderam concluir que a temperatura de calcinação influi nas reações subsequentes, contudo a temperatura de sulfatação não apresentou relação relevante com processo de conversão, pois em temperaturas diferentes as taxas de conversão foram próximas, atingindo sua máxima eficiência em cerca de 5 minutos para as partículas menores (com até 100% de conversão) e de 10 minutos para as partículas maiores (com conversão na ordem de 80%).

Heesink e Van Swaaij (1995) conduziram um experimento onde isotérmicas de adsorção foram determinadas de acordo a medição do avanço de H_2S na saída de um leito fixo de partículas de (95,9% de pureza). Os autores constaram que a taxa de sulfatação é proporcional à concentração de gás sulfídrico e que a adsorção deste na área superficial não é um passo importante no mecanismo sulfatação, pois o produto é formado nos poros durante a reação.

Won e Sohn (1985) avaliaram a reação do CaO com o gás sulfídrico através de um experimento termogravimétrico, para isto eles utilizaram H_2S com 99,5% de pureza, junto com gás hélio (99,9955 de pureza), gás hidrogênio (99,98% de pureza) e óxido de cálcio de um único lote. Eles observaram que para uma quantidade de pó CaO de $46 \pm 1,3\text{mg}$, a 750°C e com taxas de fluxo superiores a $1,03\text{ dm}^3$ por minuto a velocidade da reação é independente da taxa de fluxo de gás. Eles também verificaram que a amostra de cal com um conteúdo de umidade mais baixo tem uma velocidade de reação menor do que uma amostra com um teor de umidade maior, por exemplo, a velocidade de reação inicial de uma amostra de cal com umidade inicial de 13,9% foi de cerca de nove vezes maior do que o de uma amostra com um teor de umidade de 0,9%, este fato pode ser devido ao aumento da superfície de contato (porosidade). Outro resultado encontrado foi que a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura, havendo inicialmente uma reação rápida, seguida de um período de velocidade muito baixa. Por fim, eles puderam concluir também que quanto maior a concentração do H_2S , maior será a taxa de conversão e que a reação do pó de cal com sulfureto de hidrogênio tem uma energia de ativação de $76,1\text{ kJ/mol}$.

3.9 RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO

A Agenda 21, documento de compromissos firmados entre países participantes

da ECO 92, traz em seu texto a importância da reciclagem de matérias para gestão de resíduos sólidos, sendo que mais de 50 % deste resíduo é gerado pelo setor de construção e demolição. Um fator preocupante em torno destes resíduos é o fato de que obras sempre existirão, pois sempre haverá construções, demolições e reformas (MENEZES, PONTES e AFONSO, 2011).

A construção civil representa um setor importante na economia brasileira, contudo suas práticas não tem levado em conta tecnologias que ajudem a preservar o ambiente, pois nesta vertente são verificados problemas desde a exploração dos recursos naturais até sua disposição final. A grande quantidade de resíduos gerados por este setor da economia é muitas vezes devido ao desperdício ou perdas não planejadas, o que aumenta o custo da obra (FALCÃO *et al.*, 2012; FERNANDES, 2013).

Estes resíduos muitas vezes são descartados em terrenos baldios, “bota-fora”, áreas públicas e em corpos de água, culminando no assoreamento de rios, proliferação de vetores, catadores informais, entre outros problemas. Quando são levados para aterros sanitários eles podem contaminar este local se tiverem materiais nocivos como solventes e lâmpadas fluorescentes. Geralmente, estes resíduos contém concreto, gesso, madeira, argamassa, tubulações, entre outros materiais conforme o tipo de obra (MENEZES, PONTES e AFONSO, 2011; FALCÃO *ET AL.*, 2012).

A Figura 9 representa o esquema das porcentagens dos tipos de resíduos da construção e demolição em relação ao peso.

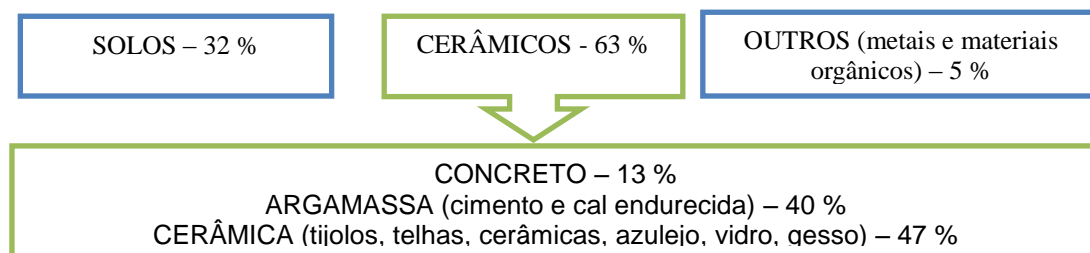


Figura 9 – Porcentagens de resíduos da construção e demolição

Fonte: MENEZES, PONTES e AFONSO (2011)

Conforme a resolução CONAMA 307 de 2002, alterada pela Resolução n° 448/12 (altera os artigos 2°, 4°, 5°, 6°, 8°, 9°, 10 e 11 e revoga os artigos 7°, 12 e 13), alterada pela Resolução n° 431/11 (alterados os incisos II e III do art. 3°), alterada pela Resolução n° 348/04 (alterado o inciso IV do art. 3°), a responsabilidade dos resíduos de construção civil passa a ser de seus geradores, os quais devem promover um plano de

gestão que contemple benefícios sociais, ambientais e econômicos. Conforme esta resolução os resíduos são classificados em quatro categorias (A, B, C e D). Após sua classificação o resíduo deve receber o destino adequado à classe que se encontra. A argamassa e o concreto estão classificados na classe A, sendo, portanto reutilizáveis ou recicláveis onde for possível.

Conforme a lei 12 de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a destinação final ambientalmente adequada dos resíduos compreende a aquela que contempla a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes, evitando danos ou riscos à saúde pública, a segurança e diminuindo os impactos ambientais adversos. Além disso, esta lei também classifica os resíduos quanto a sua origem em: resíduos domiciliares; resíduos de limpeza urbana; resíduos sólidos urbanos; resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços; resíduos dos serviços públicos de saneamento básico; resíduos industriais; resíduos de serviços de saúde; resíduos da construção civil; resíduos agrossilvopastoris; resíduos de serviços de transportes; resíduos de mineração, e quanto a sua periculosidade em perigosos e não perigosos.

De acordo com Marques, Oliveira e Picanço (2013) o atual aumento pela reutilização dos resíduos de construção civil, está atrelado ao fato de que o desperdício de materiais vai contra a busca do desenvolvimento sustentável, pois representa a perda de recursos naturais. Além disso, estes autores também relatam em seu estudo sobre os resíduos gerados em uma obra da cidade de Palmas - Tocantins, que a argamassa compôs 43% do total, 39% correspondeu à cerâmica, 8% à cerâmica polida, 6% a madeira, 3% ao papel, e 1% ao metal, em relação ao peso, estando com valores bem próximos aos citados por Menezes, Pontes e Afonso (2011).

Anteriormente foi relatado que a cal vem sendo usada como material de cobertura de aterro sanitário para diminuição da emissão de gás sulfídrico, o que nos remete a ideia de sua possível aplicação na remoção deste gás em reatores UASB. O concreto é um material que possui características alcalinas semelhantes à cal (XU, TOWNSEND e BITTON, 2011).

Neste contexto se pode citar o trabalho realizado por Yang *et al.* (2006), onde o autor verificou que o concreto presente em aterro sanitário reduz a produção de sulfeto de hidrogênio pela diminuição do pH do meio. Além disso, Plaza *et al.* (2007)

estudaram vários tipos de cobertura de aterro sanitário e concluiu que o concreto fino (partículas com 2,5 centímetros ou menos) possui uma eficiência de 99,3 % de eficiência na remoção de H₂S.

Xu, Townsend e Reinhart (2010) realizaram um estudo de campo e em escala laboratorial, com a finalidade de testar diferentes coberturas de solo para aterro sanitário que diminuam a emissão do gás sulfeto de hidrogênio (H₂S). Em campo foram mensuradas as emissões de H₂S em um aterro sanitário com diferentes coberturas de solo, já em laboratório o experimento foi conduzido a fim de apoiar os resultados obtidos em campo. Eles avaliaram o uso de solo arenoso, compostagem de quintal, concreto fino, solo arenoso alterado com cal hidratada (1% e 3%) e solo arenoso alterado com 10% de calcário agrícola (CaCO₃), como cobertura de aterro sanitário para atenuar a emissão do gás sulfídrico. Eles concluíram que o concreto fino foi o mais eficiente na remoção do gás sulfídrico, alcançando 90% de adsorção em 5 minutos.

Mesmo o biogás de aterro sendo de característica diferente do produzido em reatores UASB, a comprovação que estes trabalhos mostram na reação dos compostos estudados com o H₂S traz a possibilidade de adaptação do uso destes materiais em filtros para o tratamento deste gás em estações de tratamento de efluente. Pois esta técnica se mostra de fácil aplicabilidade, baixo custo e ambientalmente correta.

As argamassas eram produzidas com base em areia e cal, atualmente elas são constituídas por agregados minerais e ligantes (cimento, cal hidratada, cal hidráulica, gesso e adjuvantes químicos) (PAULO, 2006).

Por possuir cal em sua constituição podemos pensar no uso da argamassa na remoção de sulfeto de hidrogênio.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ETAPAS DA PESQUISA

A Figura 10 contém as etapas de realização da pesquisa.

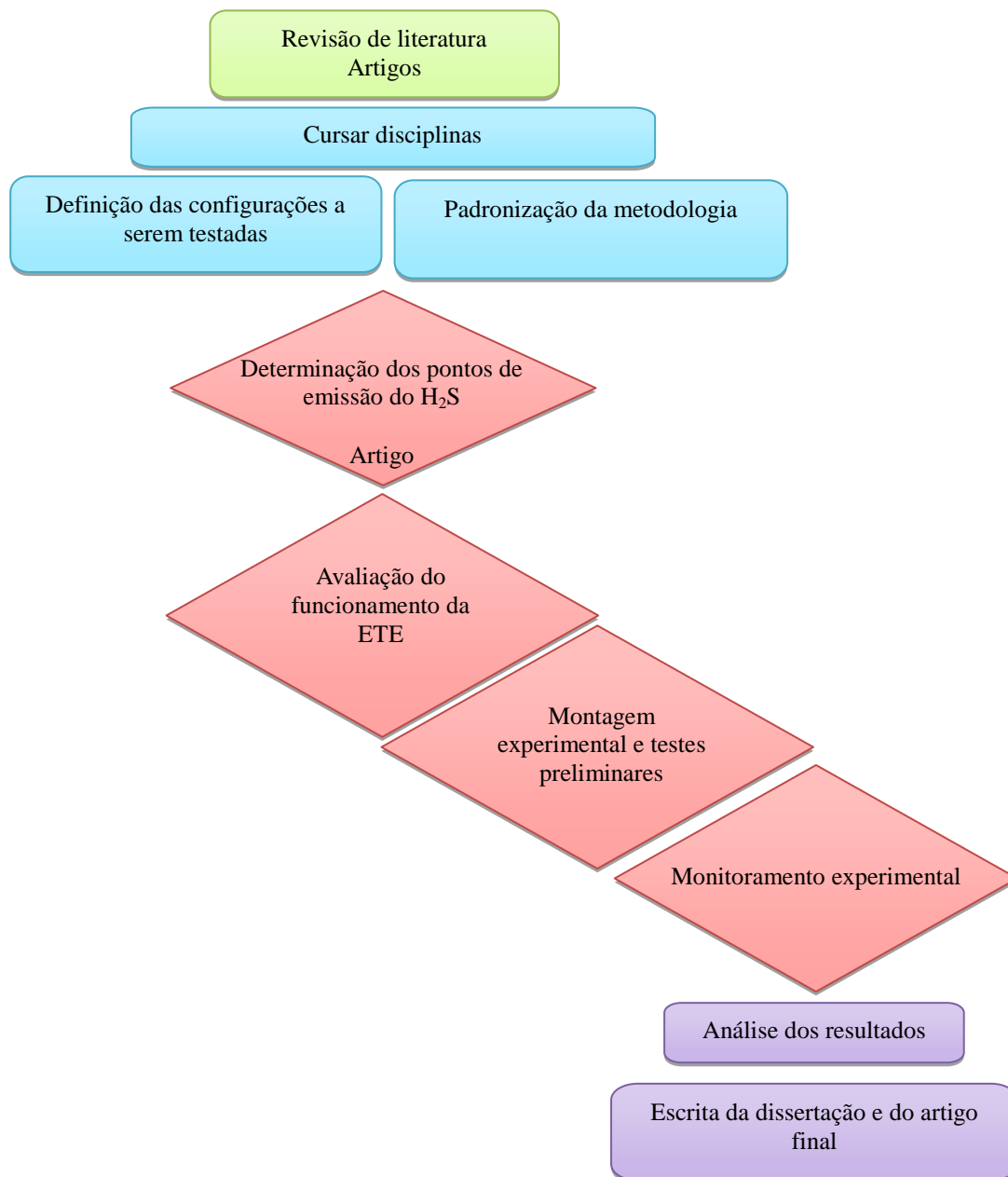


Figura 10 – Fluxograma das atividades

As etapas consistem em:

→ Revisão de literatura: esta etapa foi realizada durante todo período experimental, que consistiu desde antes, até durante e após a montagem do experimento. Tal

revisão teve o intuito de embasar teoricamente os objetivos propostos, no caso a remoção de sulfeto de hidrogênio emitido pelo reator UASB do bairro Estância, Itajubá – Minas Gerais. A revisão também foi um suporte para responder os questionamentos que foram surgindo durante e após a realização do experimento. Dessa etapa foram produzidos dois artigos (anexos IV e V), sendo eles:

- Use of construction waste in the removal of hydrogen sulfide o qual aceito para publicação na revista “Labor & Engenho” ISSN 2176-8846 no ano de 2014.
- Estudo sobre a aplicação de óxido de cálcio na proteção de recursos hídricos o qual foi apresentado e publicado nos anais do XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos.
- Padronização da metodologia: foi escolhida a metodologia mais viável e eficiente para processamento, coleta e análise dos dados.
- Determinação dos pontos de emissão de sulfeto de hidrogênio na ETE estudada, bem como obtenção da estimativa de sua concentração. Dessa etapa foi produzido o artigo Avaliação da emissão do gás sulfeto de hidrogênio do reator UASB do bairro Estância, Itajubá – MG o qual foi apresentado e publicado nos anais do III Seminário de Meio Ambiente e Energias Renováveis.
- Avaliação preliminar do funcionamento do sistema de tratamento de esgoto sanitário por meio do monitoramento da remoção de matéria orgânica em termos de DQO, pH, temperatura, sulfeto dissolvido, sulfeto total, nitrogênio total, nitrogênio de Kjeldahl, ácidos orgânicos voláteis, alcalinidade e série de sólidos.
- Montagem experimental e testes preliminares: montagem do experimento de campo e avaliação dos resultados prévios para possíveis correções e ajustes.
- Monitoramento experimental: foi verificada a eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio em cada filtro e se obteve os dados experimentais
- Análise dos resultados: tratamento e análise dos dados obtidos e comparação dos mesmos com a literatura com discussão pertinente chegando assim as conclusões.
- Escrita da dissertação e do artigo final: com todo trabalho realizado e concluído foi escrito a dissertação e um artigo com os dados obtidos.

4.2 LOCAL DE ESTUDO

O local de estudo foi o bairro Estância da cidade de Itajubá – Minas Gerais.

A cidade de Itajubá encontra-se situada na região sul do estado mineiro, com altitude de 830 a 1746 metros acima do nível do mar (considerando o ponto mais baixo e o mais alto da cidade, respectivamente). Sua extensão é de aproximadamente 290,45 Km² de extensão, sendo que a área rural corresponde a 219,75Km e a área urbana a 70,70 Km² . Suas coordenadas geográficas são 22° 30' 30" latitude sul e 45°27'20" oeste de Grewinch. Sua topografia é do tipo ondulada-montanhosa (Prefeitura de Itajubá, s.d.)

O bairro Estância está situado na rodovia BR-459 no quilômetro 5, sentido Wenceslau Bras – Minas Gerais, com população estimada de 284 habitantes. O bairro conta com dois reatores tipo manta de lodo (UASB), sendo que um deles está instalado ao lado de moradias. As Figuras 11 e 12 mostram a localização do bairro Estância, bem como o local aproximado da ETE investigada.



Figura 11 – Local aproximado do reator UASB no bairro Estância, Itajubá – Minas Gerais

Fonte: Google Maps, s. d.

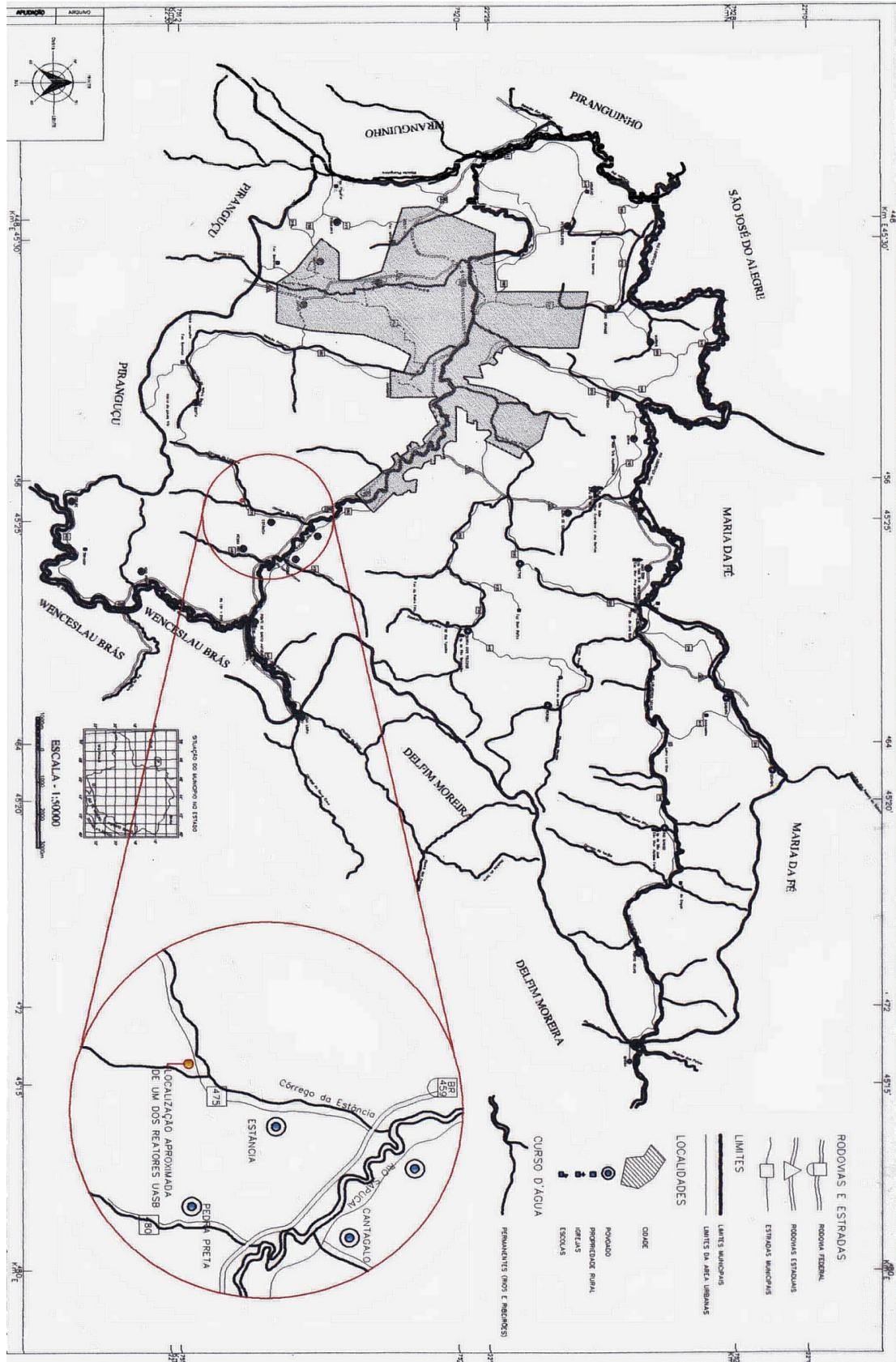


Figura 12– Mapa da cidade de Itajubá com ênfase no bairro Estância e na localização aproximada de um dos reatores

UASB. Fonte: Prefeitura Municipal de Itajubá – MG, 2012

Conforme o memorial descritivo de execução da construção do reator, o efluente passa por um poço de visita, chega caixa gradeada para retenção de sólidos grosseiros, é tratado no reator UASB, passa pelo filtro biológico e o efluente tratado é então lançado no córrego da estância (Figura 13). O tratamento é predominantemente anaeróbico e o reator UASB foi projetado para eficiência de até 80 a 88% na remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

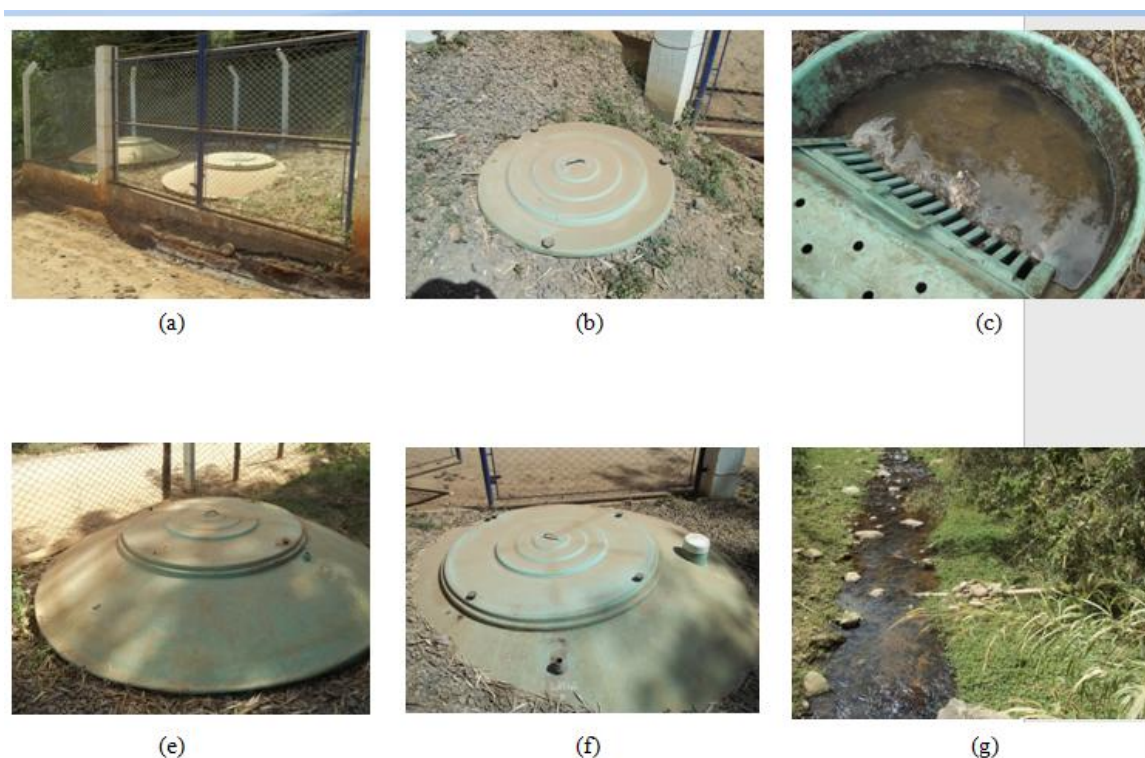


Figura 13 – Fotos do sistema de tratamento de efluente do bairro Estância, Itajubá – MG. (a) Visão geral dos componentes do sistema; (b) Gradeamento; (c) Gradeamento aberto; (e) UASB; (f) Filtro biológico; (g) Disposição final do efluente tratado no rio.

A ETE foi projetada para tratar vazão média de 24000 litros de esgoto sanitário por dia e vazão máxima de 0,5 L/s, sendo a carga orgânica de 8,16 Kg DBO/dia.

De acordo com o memorial descritivo de projeto da ETE, o gás gerado no tratamento seria encaminhado para atmosfera após passar por um sistema de redução de odores em tubulação elevada, contudo não se verifica a presença de tal sistema no local (Figura 14).



Figura 14 – Saída de gases do sistema. (a) Saída do reator UASB; (b) Saída do filtro biológico.

4.3 ANÁLISES

Foram monitorados quatro filtros, cada um com 0,30 m de altura e 50 mm de diâmetro (volume total de 589 mL), com os seguintes adsorventes para retenção do gás sulfeto de hidrogênio: (i) concreto fino, (ii) areia (30% do volume) e pó de serra (virola branca – 10% do volume) como materiais suporte ao hidróxido de cálcio (cal hidratada – 60% do volume), (iii) argamassa e (iv) reboco. Os filtros tiveram 70% do seu volume (cerca de 412 mL) preenchido com os materiais testados.

Os adsorventes foram obtidos da obra realizada na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), exceto o pó de virola branca advindo de uma fábrica de balcões de refrigeração. O reboco foi feito pela mistura de seis latas de 20 Kg de areia, com 20 Kg de cimento e 20 Kg de cal hidratada. O concreto foi feito a partir da mistura de água, cimento Portland, areia e brita. A argamassa utilizada era composta por cimento Portland branco, agregados minerais classificados e aditivos especiais não tóxicos (informações do fabricante) e a cal hidratada possuía em sua composição hidróxido de cálcio (98%) e traços de hidróxido de magnésio, carbonato de cálcio e óxido de cálcio (informações do fabricante).

A caracterização dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS (energy dispersive x-ray detector), no laboratório de caracterização de estruturas da UNIFEI, a fim de se observar a estrutura e a composição química de cada material.

A Tabela 10 contém os parâmetros que foram analisados, os pontos de coleta (Figura 15) e o método utilizado em cada análise, sendo estas realizadas no laboratório de saneamento da Universidade Federal de Itajubá – MG.

TABELA 10 – Dados das coletas

PARÂMETRO	PONTO DE COLETA	MÉTODO
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	P0, P1 e P2	Kit para análise de DQO TNT 822 HACH (20 – 1500 mg/L) segue o método colorimétrico (5220 – D)*
pH	P0, P1 e P2	Potenciométrico (4500-H ⁺)*
Série de sólidos	P0, P1 e P2	Gravimétrico (2540-B, 2540-C 2540-D, 2540-E, 2540-F)*
Alcalinidade	P0, P1 e P2	Método da Titulação Potenciométrica com ácido sulfúrico (2320-B)*
Sulfeto (total e dissolvido)	P0, P1 e P2	Iodométrico (4500-S ²⁻ -B / 4500-S ²⁻ -F)*
Ácidos orgânicos voláteis	P0, P1 e P2	Método de destilação (5560-C)* modificado por Garces (2004)
Temperatura	P0, P1 e P2	Leitura em termômetro de Mercúrio (2550-B)*
Nitrogênio (total e Kjeldahl)	P0, P1 e P2	Kit para análise de Nitrogênio Total TNT 826 HACH (1 – 16 mg/L) segue o método persulfato (4500-N-C)* / Macro-Kjeldahl (4500-Norg-B)*
H ₂ S	P3 e P4	Lavagem em solução zinco alcalina (SÁ, 2011)
Nitrogênio amoniacal	P3 e P4	Método da destilação preliminar e titulométrico (4500 NH ₃ -B/4500 NH ₃ -C)*

*Métodos de acordo com o Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998)

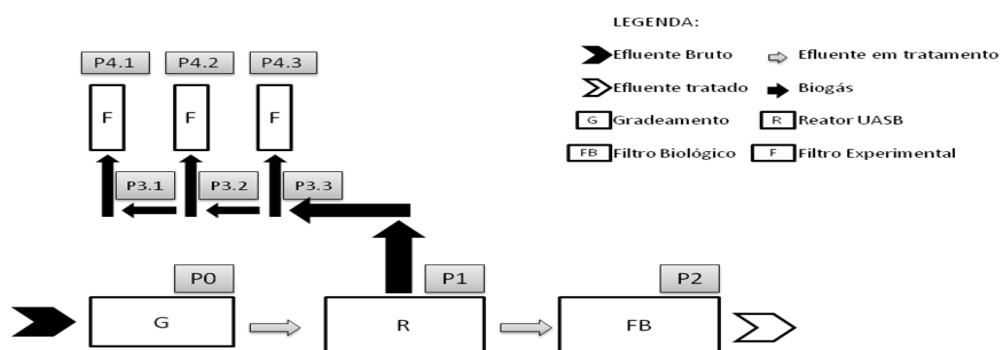


Figura 15 - Esquema do reator UASB do bairro Estância, Itajubá – MG, com o aparato experimental e pontos de coleta. P0: efluente antes da remoção de sólidos grosseiros; P1= efluente após UASB; P2 = efluente pós-tratamento; P3.1 – P3.2 – P3.3 = Biogás gerado no tratamento anaeróbio; P4.1 – P4.2 – P4.3= biogás pós-tratamento.

4.4 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

4.4.1 EMISSÃO DE H₂S

Foi realizada uma avaliação prévia a fim de verificar se havia a emissão do gás sulfeto de hidrogênio no sistema. Para isso foi utilizado o detector de 4 gases portátil, modelo DG-500 com o auxílio do kit para espaço confinado com bomba modelo KBG-100, ambos da Instrutherm. Este equipamento efetua a leitura da emissão dos gases metano, monóxido de carbono, oxigênio e sulfeto de hidrogênio por meio de sensor catalítico, com faixa de leitura entre 0 e 100 ppm para o H₂S, sendo sua precisão < ± 5 % (INSTRUTHERM, s.d.).

Essas medições foram feitas no dia 11/04/2013, entre as sete horas da manhã até às 19 horas da noite, sendo as leituras realizadas de 30 em 30 minutos no gradeamento, no reator UASB e no filtro biológico (Figura 16).



Figura 16 – Medição da concentração de H₂S do reator UASB

4.4.2 MONITORAMENTO DA ETE

As amostras para o monitoramento do funcionamento da ETE foram coletadas no gradeamento, após o reator UASB e pós-tratamento (Figura 17) em duas baterias. A primeira foi realizada nos meses de maio e junho de 2013 num período de três semanas, duas vezes por semana, durante seis horas por dia (09h30min até às 15h30min), com o intervalo de aproximadamente 20 minutos entre cada uma. A segunda no mês de dezembro do mesmo ano foi realizada em três dias também durante seis horas por dia com o intervalo de aproximadamente 20 minutos entre cada coleta. Os parâmetros monitorados para avaliar o funcionamento do sistema de tratamento de esgoto sanitário foram a remoção de matéria orgânica em termos de DQO, pH, temperatura, sulfeto

dissolvido, sulfeto total, nitrogênio total, nitrogênio de Kjeldahl (NTK), ácidos orgânicos voláteis (AOV), alcalinidade e série de sólidos.



Figura 17 – (a) Coleta do efluente na entrada; (b) coleta pós-UASB; (c) coleta no fim do tratamento.

As amostras foram coletadas em baldes graduados para medir o volume em litros, sendo o tempo cronometrado em segundos. Com esses valores foi calculada a vazão parcial de cada coleta, e ao final do dia se calculou a vazão total, por fim, com base nestes dados estimou-se a quantidade de cada amostra que foi retirada para montagem da amostra composta final, conforme as equações 15, 16 e 17.

$$Q_{\text{parcial}} = \frac{\text{Volume coletado (litros)}}{\text{Tempo gasto (segundos)}} \quad (15)$$

$$Q_{\text{total}} = \sum Q_{\text{parcial}} \quad (16)$$

$$\text{Volume}_{\text{amostra}} = \frac{Q_{\text{parcial}}}{Q_{\text{total}}} \quad (17)$$

Além disso, foram preparados frascos contendo um mililitro de acetato de zinco para a coleta das amostras que foram utilizadas para análise de sulfeto total e dissolvido, sendo todas as amostras armazenadas sob refrigeração e uma parcela acidificada para análise de nitrogênio de Kjeldahl.

4.4.3 ANÁLISE DOS MATERIAIS

Foi realizada a análise estrutural e de composição química dos materiais em microscópio eletrônica de varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO MA15, sendo as amostras previamente metalizadas no metalizador Quorum Q150R ES (Figura 18).



Figura 18 – (a) MEV; (b) Metalizador

Além disso, foi feita a análise prévia dos materiais utilizados nos filtros (cal hidratada, concreto fino, argamassa, reboco, areia e pó de serra) a fim de se avaliar suas respectivas eficiências na remoção com o sulfeto de hidrogênio, conforme o proposto por Xu, Townsend e Reinhart (2010), com modificações. A análise granulométrica, feita em peneira para análise de granulometria da marca Bertel, do concreto fino e do reboco utilizados nesta pesquisa indicaram granulometria menor ou igual a 2,5 mm.

O frasco utilizado para esta análise foi um pote de plástico de 5 litros, adaptado com duas mangueiras e um registro de Policloreto de vinila (PVC) de 50 mm para introdução do material analisado. Uma das mangueiras foi utilizada para captar o biogás da saída do reator UASB, a outra, por sua vez, recebeu um tê que permitiu sua ligação com o detector de gases portátil, modelo DG-500 que estava ligado ao kit para espaço confinado com bomba modelo KBG-100, ambos da Instrutherm, permitindo assim a leitura da concentração do H_2S em ppm (Figura 19).



Figura 19 – Frasco para análise dos materiais

Foi então permitida à entrada do biogás no recipiente, sendo sua concentração monitorada pelo detector de gases. O material foi introduzido no recipiente e a entrada do biogás fechada. Com o auxílio de um cronômetro foi anotado em uma planilha a queda da concentração de sulfeto de hidrogênio e o seu respectivo tempo em segundos. Foi realizada previamente uma análise da queda da concentração do biogás com o pote vazio como branco.

4.4.4 INSTALAÇÃO DOS FILTROS

O aparato experimental foi instalado ao lado do reator UASB do bairro Estância (Figura 20), e as coletas foram realizadas em pontos específicos conforme a Figura 21. As conexões entre a saída do biogás no reator UASB com os filtros, e entre os filtros, foi feita com mangueira de ¼”.



(a) (b)
 Figura 20 – (a) Aparato experimental ao lado do reator UASB (b) Filtros.

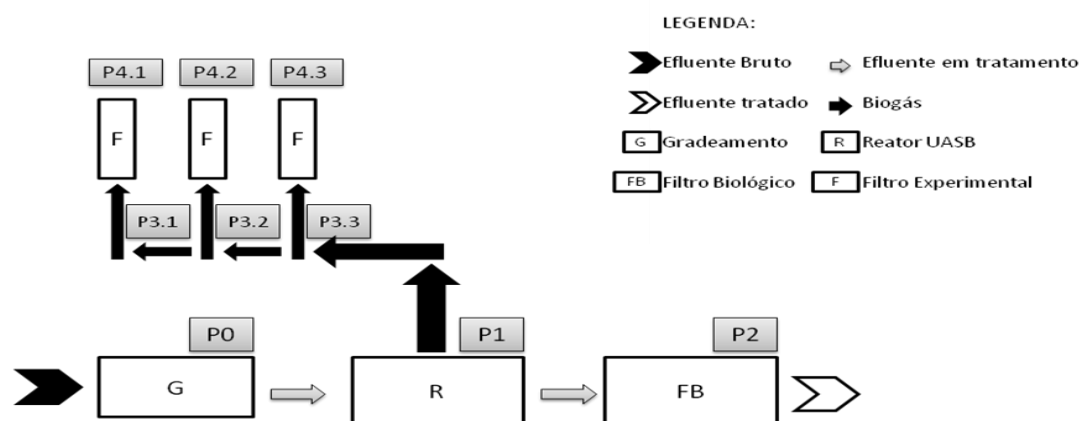


Figura 21 - Esquema do reator UASB do bairro Estância, Itajubá – MG, com o aparato experimental e pontos de coleta. P0: efluente antes da remoção de sólidos grosseiros; P1= efluente após UASB; P2 = efluente pós-tratamento; P3.1 – P3.2 – P3.3 = Biogás gerado no tratamento anaeróbio; P4.1 – P4.2 – P4.3= biogás pós-tratamento.

Os filtros foram construídos de acordo com modelo proposto por Zicari (2003) com modificações. Basicamente os filtros foram construídos com tubo de PVC de 50 mm vedados com CAP em suas extremidades, com registro para controle de entrada de gás e pontos de coleta do gás antes e após o tratamento, onde foram adaptadas mangueiras para facilitar a coleta. O gás passou por uma pedra porosa para melhor difusão do gás e para evitar o contato do adsorvente com o gás (Figuras 22 e 23).

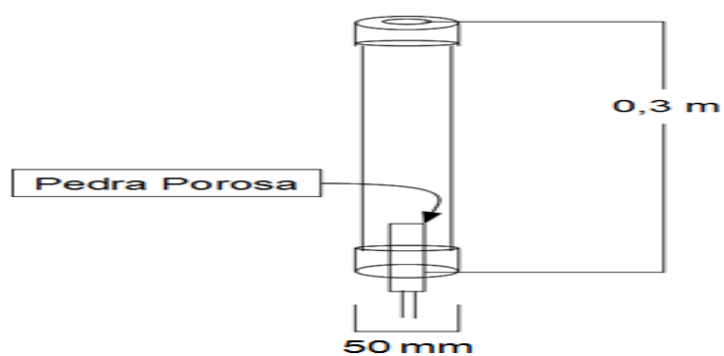


Figura 22 – Esquema da configuração do filtro.

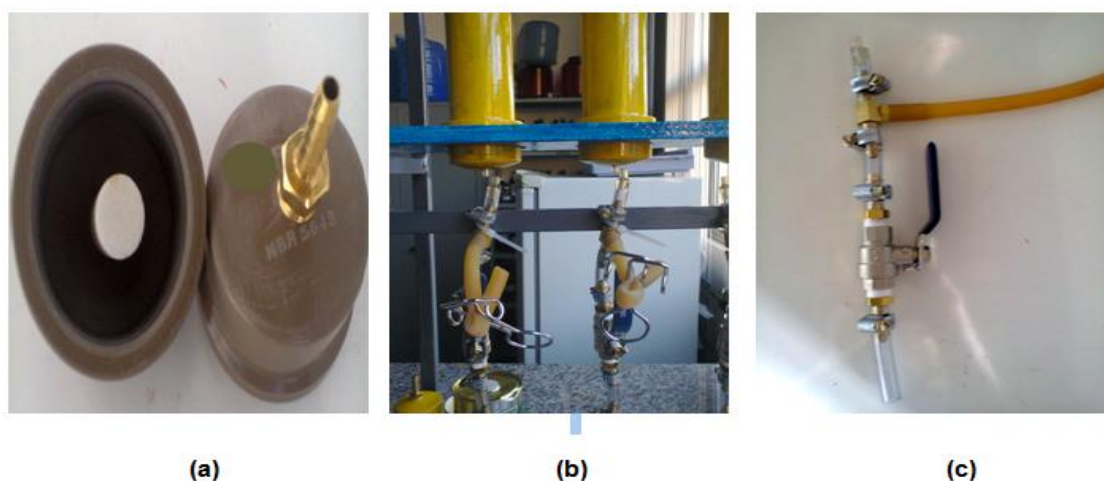


Figura 23 – (a) CAP com a pedra porosa (entrada do gás) e CAP com espigão (Saída do gás). (b) Mangueira após o registro para captar o gás na entrada. (c) Registro.

Os filtros funcionaram durante 21 dias no mês de janeiro de 2014, totalizando 488 horas de funcionamento. Neste período foram realizadas leituras nos pontos P3 e P4 com o detector portátil de gases, para medir a concentração de sulfeto de hidrogênio (ppm) e metano (%) e com o detector portátil de amônia, que por meio de um sensor eletroquímico mede a concentração deste gás na faixa de detecção 0 a 100 ppm, com o auxílio de uma bomba para espaço confinado. Além disso, foram realizadas 10 coletas em tempos distintos do biogás emitido nestes pontos com compressor aspirador à vácuo protegido por um filtro contendo carvão ativado, com sucção entre 100 e 200 mgHg. Para controlar a vazão do gás também foi instalado um rotâmetro antes dos filtros que manteve a vazão máxima de 15 kgs/cm^3 . A coleta foi realizada durante 30 minutos em cada ponto após a análise com os detectores portáteis (Figura 24), com o borbulhamento do biogás em solução específica, sendo utilizada para coleta de H_2S solução zinco alcalina, como proposto por Sá (2011) e solução de ácido bórico 0,5% (H_3BO_3), conforme Le Cloirec, Fanlo e Degorge-Dumas (1991, *apud* Schirmer 2004), para armazenar o gás amônia (NH_3) (Figura 25). A solução zinco alcalina (acetato de zinco) usada foi de 1 mol/L, sendo que esta concentração foi encontrada após vários testes de variando concentração e tempo de coleta.



Figura 24 – (a) Análise do gás com detector. (b) Preparo da coleta do gás com solução.

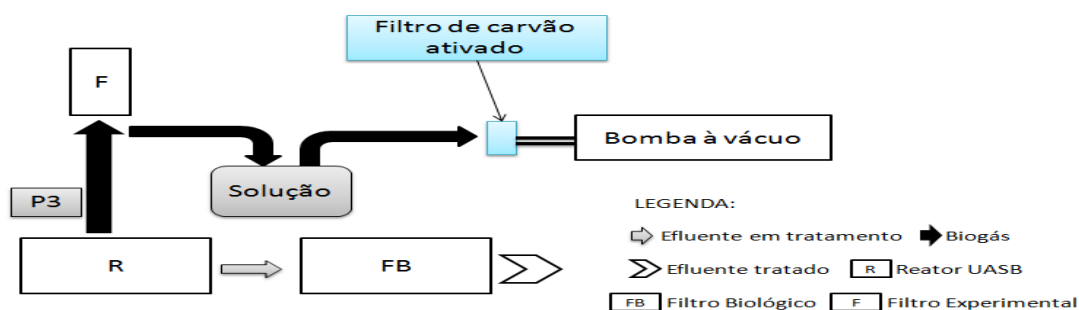


Figura 25 – Esquema da coleta do gás nos pontos P3 = antes do tratamento. O mesmo sistema de coleta apresentado nos pontos P3 será realizado para os pontos P4 na saída de cada filtro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EMISSÃO DE H₂S

Durante o período de monitoramento dos filtros foi realizada a leitura da emissão do H₂S no reator UASB, os resultados estão na Tabela 11.

TABELA 11 – Valores de sulfeto de hidrogênio (ppm) emitido no reator UASB

DIA DE MONITORAMENTO / HORA	UASB
1° / 09:38	>100
1° / 12:10	52
3° / 13:37	>100
7° / 08:53	85
9° / 08:22	47
11° / 10:50	97
14° / 08:15	>100
16° / 07:56	>100
18° / 07:53	>100
21° / 08:43	>100

Pelo fato de o reator em questão estar instalado em área residencial, observa-se a exposição constante de pessoas a este gás. Por isso, vale a pena lembrar que a exposição a este gás nas concentrações encontradas pode causar desde sintomas leves até mais graves de intoxicação. Liliantis e Mancuso (2003) realizaram um estudo em Pereira Barreto – São Paulo sobre a percepção de certa população do odor gerado por uma estação de tratamento de efluente, como resultados a população classificou o odor como de “ovo podre” (característico do H₂S), além disso, relataram problemas de saúde, tais como dor de cabeça, náusea, alterações do estado de humor e tontura, sendo que tais sintomas desapareceram quando a ETE passou a aplicar nitrato de amônia para minimizar tais odores.

Campagna *et al.* (2004) puderam concluir em sua pesquisa que houve uma correlação entre a exposição ao gás sulfídrico e o aparecimento de asma e outras doenças respiratórias em habitantes de Dakota do Sul City e Sioux City.

5.2 MONITORAMENTO DA ETE

A Tabela 12 contem os resultados obtidos do monitoramento do afluente coletado na entrada do sistema de tratamento de esgotos, antes do gradeamento, a Tabela 13 contem os resultados das amostras coletadas após o reator UASB e a Tabela 14 os obtidos na saída do tratamento de esgotos.

TABELA 12 – Características do afluentes a ETE

PARÂMETROS	UNIDADES	ENTRADA	VALORES		n	
		($\bar{x} \pm DP$)	MÁXIMO	MÍNIMO		
pH		6,62 ± 0,19	6,8	6,3	9	
Temperatura	°C	22,7 ± 0,67	23,7	20	9	
Alcalinidade	pH = 8.3	mg CaCO ₃ /L	0 ± 0	0	0	9
	pH = 4.5	mg CaCO ₃ /L	49,73 ± 27,02	92,03	28,51	9
Ácidos orgânicos voláteis	mg/L	9,65 ± 1,3	26,02	0	9	
Nitrogênio total de Kjeldahl	mg/L	4,79 ± 3,47	7,56	0,1267	6	
Nitrogênio total	mg/L	14,68 ± 3,15	20,58	13,5	6	
Nitrito + Nitrato	mg/L	10,13 ± 5,56	20,45	6,195	6	
DQO	mg/L	271,08 ± 68	383	182	9	
Sulfeto total	mg/L	2,40 ± 0,83	3,2	1,19	6	
Sulfeto dissolvido	mg/L	1,59 ± 1,23	2,78	0,025	6	
Sólidos Sedimentáveis	Totais	mL/h	0,15 ± 0,07	0,5	0	9
		mg/L	261,17 ± 11,08	316	181,67	9
Sólidos totais	Fixos	mg/L	106,8 ± 8,31	127	42	9
	Voláteis	mg/L	155,59 ± 1,07	168,67	94,5	9
	Totais	mg/L	139,74 ± 113,82	244	6	9
Sólidos dissolvidos	Fixos	mg/L	87,5 ± 25,22	126	16	9
	Voláteis	mg/L	94,45 ± 28,91	166	25	9
	Totais	mg/L	130,84 ± 109,92	288	37,33	9
Sólidos suspensos	Fixos	mg/L	44,12 ± 42,02	118	6,5	8
	Voláteis	mg/L	87,21 ± 51,08	164	50,67	9

\bar{x} = média; DP= desvio padrão; n= número de amostras.

TABELA 13 – Características do esgoto Pós-UASB

PARÂMETROS	UNIDADES	ENTRADA	VALORES		n	
		($\bar{x} \pm DP$)	MÁXIMO	MÍNIMO		
pH		6,55 ± 0,11	6,93	6,12	9	
Temperatura	°C	22,59 ± 0,52	23,9	20	9	
Alcalinidade	pH = 8.3	mg CaCO ₃ /L	0 ± 0	0	0	9
	pH= 4.5	mg CaCO ₃ /L	42,61± 37,58	117,7	33,49	9
Ácidos orgânicos voláteis	mg/L	9,65 ± 1,3	26,2	0	9	
Nitrogênio total de Kjeldahl	mg/L	3,47 ± 2,45	5,04	0	6	
Nitrogênio total	mg/L	19,37 ± 2,31	23	16,88	6	
Nitrito + Nitrato	mg/L	15,91 ± 3,83	22,37	11,84	6	
DQO	mg/L	224,88± 9,13	367	138,5	9	
Sulfeto total	mg/L	1,88 ± 1	2,83	0,6	6	
Sulfeto dissolvido	mg/L	0,93 ± 0,88	1,98	0,025	6	
Sólidos Sedimentáveis		mL/h	0,09 ± 0,12	1	0	9
	Totais	mg/L	236,64± 2,32	329,33	171,67	9
Sólidos totais	Fixos	mg/L	101,10±12,2 8	182,5	51	9
	Voláteis	mg/L	134,65±13,3 4	176	113,5	9
	Totais	mg/L	130,83±80,2 2	212	1	9
Sólidos dissolvidos	Fixos	mg/L	82,52± 35,73	125,33	19	9
	Voláteis	mg/L	66,49± 18,79	106	11	9
	Totais	mg/L	94,16± 62,38	202	1	9
Sólidos suspensos	Fixos	mg/L	61,38± 38,72	179	21	7
	Voláteis	mg/L	78,11 ± 28,13	132	57	9

\bar{x} = média; DP= desvio padrão; n= número de amostras.

TABELA 14 – Características do efluente líquido final

PARÂMETROS	UNIDADES	ENTRADA	VALORES		n	
		($\bar{x} \pm DP$)	MÁXIMO	MÍNIMO		
pH		6,82 ± 0,2	7,05	6,54	6	
Temperatura	°C	22,22 ± 1,7	23,6	20	6	
Alcalinidade	pH = 8.3	mg CaCO3/L	0,45 ± 1,11	2,72	0	6
	pH= 4.5	mg CaCO3/L	47,82± 14,44	76,47	37,56	6
Ácidos orgânicos voláteis	mg/L	17,46± 23,43	61,11	0	6	
Nitrogênio total de Kjeldahl	mg/L	2,67 ± 2,07	5,04	0,1267	6	
Nitrogênio total	mg/L	20,63 ± 3,33	24,52	15,29	6	
Nitrito + Nitrato	mg/L	17,96 ± 3,7	22,64	12,77	6	
DQO	mg/L	136,42 ± 10	151	124	6	
Sulfeto total	mg/L	1,8 ± 1,17	3,2	0	6	
Sulfeto dissolvido	mg/L	0,76 ± 0,9	2,16	0	6	
Sólidos Sedimentáveis	mL/h	0	0	0	6	
Sólidos totais	Totais	mg/L	242,00±75,75	379	178,5	6
	Fixos	mg/L	101,67±39,45	116	50	6
	Voláteis	mg/L	165,83±60,05	262,5	130	6
Sólidos dissolvidos	Totais	mg/L	71,80± 67,68	159	14	5
	Fixos	mg/L	34,20± 40,36	89	0	5
	Voláteis	mg/L	61,00± 15,90	83	49	6
Sólidos suspensos	Totais	mg/L	171,40±103,14	332	82	5
	Fixos	mg/L	65,40± 54,86	130	24	5
	Voláteis	mg/L	106,17± 64,96	210	56	6

\bar{x} = média; DP= desvio padrão; n= número de amostras.

Com estes dados também foram mensurados valores referentes ao funcionamento do reator, os quais estão nas Tabelas 15 e 16.

TABELA 15 – Funcionamento do UASB

PARÂMETRO	PÓS-UASB								
	21/05	22/05	04/06	05/06	11/06	12/06	05/12	12/12	13/12
Remoção DQO (%)	11,62	20,33	15,23	25,67	36,61	30,58	38,12	SD	4,02
Relação DQO/Nitrogênio Total	8,28	7,48	10,22	11,60	7,57	7,75	SD	SD	SD
Relação DQO/Sulfeto Total	61,84	45,31	287,5	99,76	127,94	116,39	SD	SD	SD
Remoção de NTK (%)	33,33	33,33	0,00	33,33	28,57	100	SD	SD	SD
Produção de Nitrato (%)	46,63	43,31	50,20	21,13	70,37	-	SD	SD	SD
Produção de Sulfeto Total (%)	0	13,07	-	-	14,29	-	SD	SD	SD

SD = Sem dados.

TABELA 16 – Funcionamento do sistema (UASB + Filtro Biológico)

PARÂMETRO	SAÍDA					
	21/05	22/05	04/06	05/j06	11/06	12/06
Remoção DQO (%)	33,59	31,87	35,87	46,17	50,27	27,32
Relação DQO/Nitrogênio Total	5,36	5,97	6,98	9,88	5,83	6,87
Relação DQO/Sulfeto Total	41,09	72,09	0	50,67	100,37	94,77
Remoção de NTK (%)	33,33	33,33	50,00	66,67	14,29	0,00
Produção de Nitrato (%)	70,16	53,51	66,36	3,03	73,33	2,53
Produção de Sulfeto Total (%)	13,07	-	-	-	14,29	0

A partir de análise estatística, através da aplicação do teste t de student com $\alpha=0,05$, concluiu-se que:

- Houve diferença significativa entre a DQO de entrada e saída do UASB, com eficiência média de $25,45 \pm 10,27\%$ e também entre a entrada e saída, com eficiência de remoção média de $37,51 \pm 8,85\%$;
- O NTK foi tratado de forma significativa após o esgoto ter sido tratado no UASB, com eficiência média de $38,09 \pm 32,99\%$ e também ao fim do sistema com eficiência de remoção média de $32,93 \pm 23,94\%$;
- O nitrogênio total foi produzido de forma significativa após o reator UASB e na saída do tratamento, com eficiências médias de $36,40 \pm 28,95\%$ e $44,82 \pm 33,25\%$, respectivamente;
- Para o sulfeto total e sulfeto dissolvido não houve produção significativa no decorrer do tratamento;
- A alcalinidade obteve mudança significativa após o esgoto passar pelo UASB e pelo filtro biológico;
- Os AOV não tiveram mudança significativa ao fim do tratamento;
- Nitrito e nitrato foram produzidos de forma significativa durante o tratamento.

Apesar de haver remoção da DQO, a eficiência média está muito abaixo da esperada para este tipo de tratamento, pois de acordo Chernicharo *et al.* (1999), este tipo de tratamento possui eficiência de remoção de DBO e DQO na faixa de 65 a 75%. Isso pode ter ocorrido por dois fatores, até o mês de julho do ano de 2013 a prefeitura da cidade realizava a limpeza semanal do reator UASB, além disto, o sistema de captação de água de chuva está ligado ao esgotamento sanitário, estes dois fatores removem as bactérias responsáveis pelo tratamento anaeróbio o tornando pouco eficiente.

Conforme Glória (2009) há uma estrita relação entre a DQO e a emissão de

compostos odoríferos devido à diminuição do potencial redox. Sendo assim, é possível averiguar através dos dados da Figura 26 que houve uma relação proporcional entre a DQO do efluente após o reator UASB e concentração de sulfeto total e dissolvido. Ainda pode-se perceber que a concentração de sulfeto dissolvido é menor que a de sulfeto total, sendo que a diferença entre eles representa a quantidade de sulfeto que fica retida no lodo mais a parcela que se transforma em gás sulfídrico.

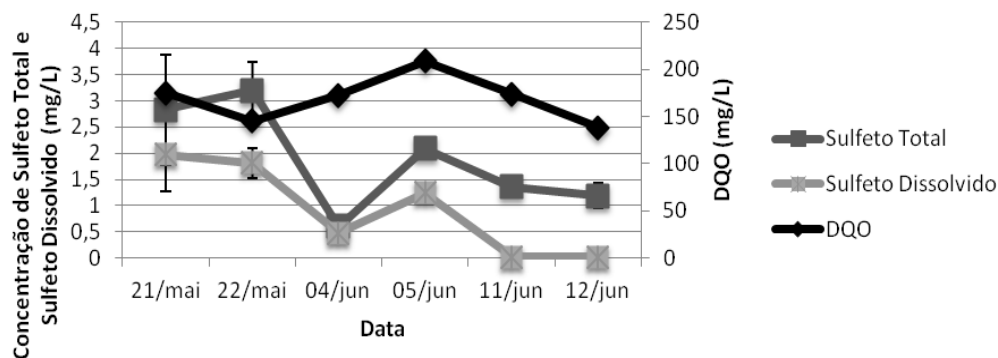


Figura 26 – Relação entre sulfeto e DQO no efluente após tratamento no reator UASB.

Outra relação importante para manter o sistema estável está entre os ácidos orgânicos voláteis, a alcalinidade e o pH, pois o excesso de ácidos orgânicos voláteis pode inibir a metanogênese, além disso o H_2S é formado na etapa acidogênica, então a quantidade de ácidos formados é um indicativo de uma maior produção deste gás. Para manter o pH ideal (6,5-7,5) há então uma variação da alcalinidade para tamponar o meio, além disso o pH também indica a principal forma de sulfeto presente (SILVA, 2007; WONG *et al.*; 2007; VERSIANI, 2005; FORESTI *et al.*, 1999). As Figuras 27 e 28 proporcionam verificar que após o tratamento no reator em estudo há a relação direta entre alcalinidade e AOV para manutenção do pH, além da relação destes com as formas de sulfeto analisadas, sendo possível perceber há uma relação direta entre o aumento dos ácidos e o aumento do sulfeto.

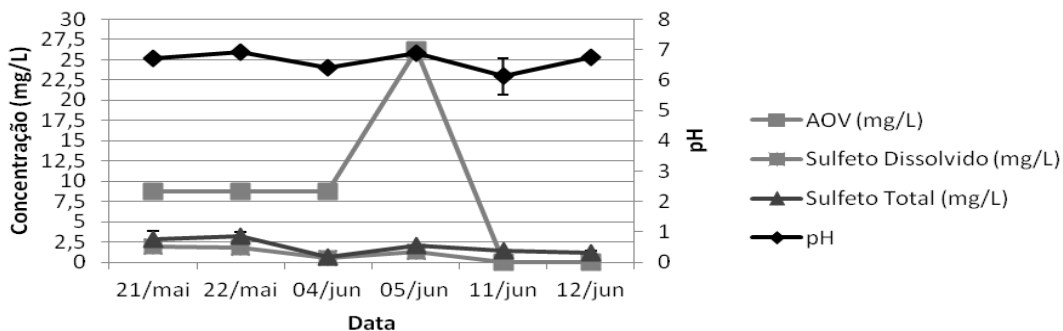


Figura 27 – Relação para manutenção do pH e produção de sulfeto após o tratamento no reator UASB.

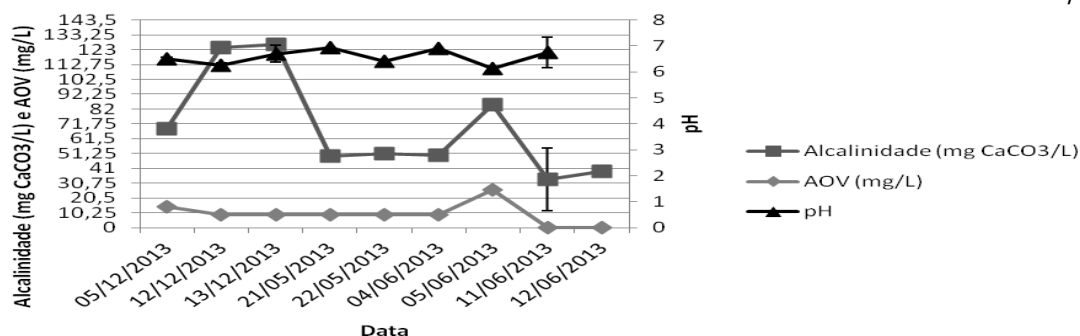


Figura 28 – Relação ente pH, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis após tratamento no reator UASB

Observando o ciclo do nitrogênio onde este sofre oxidação biológica formando nitrogênio amoniacal, que é então convertido em nitrito e depois em nitrato sob condições favoráveis (MELO, SILVA e LIMA, 2010), pode-se ver na Figura 29 relação entre o aumento do nitrito, do nitrato e do nitrogênio total conforme houve a diminuição do nitrogênio de Kjeldahl no efluente após ser tratado no reator UASB. A oxidação da amônia a nitrato não ocorre em reatores UASB, contudo as amostras foram coletas no vertedor de entrada do filtro biológico, onde houve uma aeração natural.

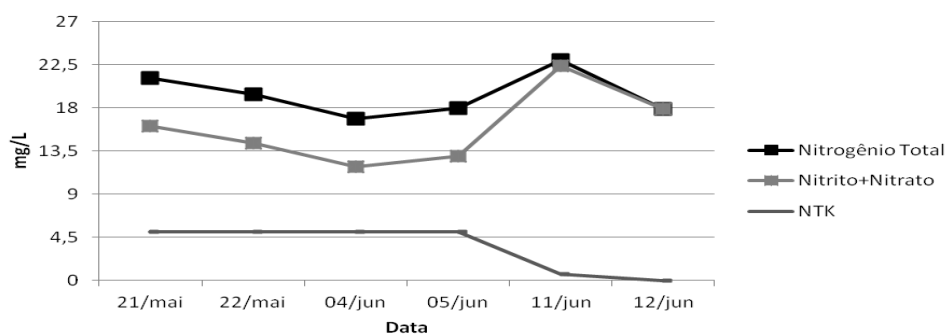


Figura 29 – Relação dos compostos nitrogenados pós-tratamento no reator UASB

5.3 ANÁLISE DOS MATERIAIS

5.3.1 ANÁLISE ESTRUTURAL E QUÍMICA

Por meio da Figura 30 é apresentada a micrografia da areia (521x), do pó de serra e da cal hidratada (585x) antes e da mistura cal hidratada+pó de serra+areia (585x) após ser usada nos filtros experimentais. A Figura 31 contem o EDS destes materiais e as Tabelas 17 a 20 o resultado da composição química antes e após seu uso.

A Figura 32 apresenta a micrografia do concreto fino (648x), da argamassa (371x) e do reboco (790x) antes e após ser usada nos filtros experimentais. A Figura 33

contem o EDS destes materiais e as Tabelas 21 a 26 o resultado da composição química antes e após seu uso.

A partir da análise química dos materiais é possível perceber o grande potencial que eles possuem para seu uso na remoção de H_2S , pois além de conterem o cálcio (óxido de cálcio) na sua composição, eles possuem outros elementos químicos que já vem sendo usado com esta finalidade, como o ferro que foi utilizado nos estudos de Alves *et al.* (2004) e Lis, Saracevic e Matsché (2007), além de outros autores. Também se pode confirmar que houve reação entre os materiais e o sulfeto de hidrogênio, pois a análise feita após o experimento mostra a presença de enxofre em todos eles.

Por micrografias realizadas antes e após o experimento percebe-se que houve algum tipo de reação dos materiais com o biogás, pois é verificada a presença de “incrustações” na comparação das micrografias.

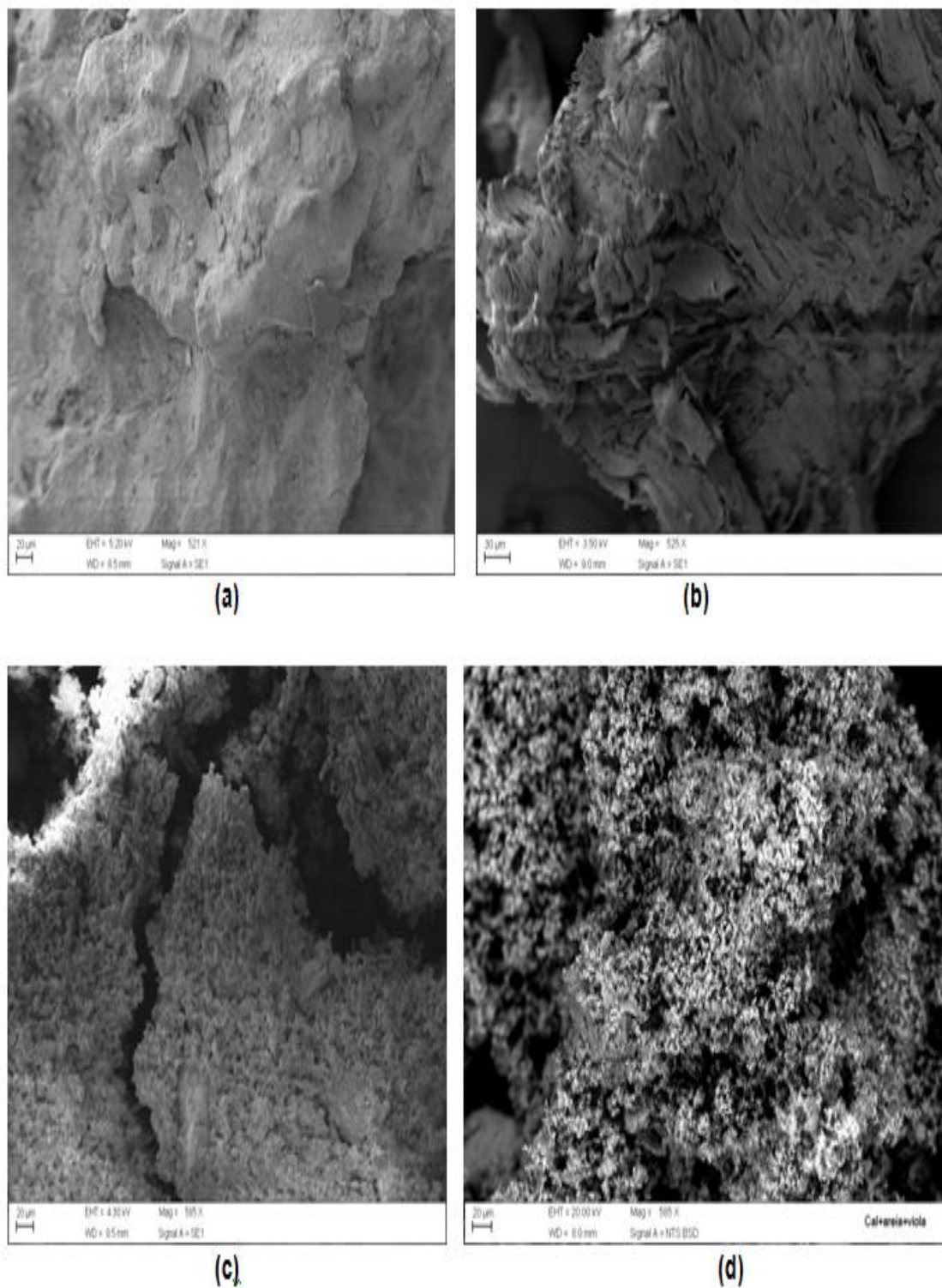


Figura 30 – (a) MEV areia antes do experimento; (b) MEV pó de serra antes do experimento; (c) MEV Cal hidratada antes do experimento; (d) MEV da mistura cal hidratada+pó de serra+areia após o experimento.

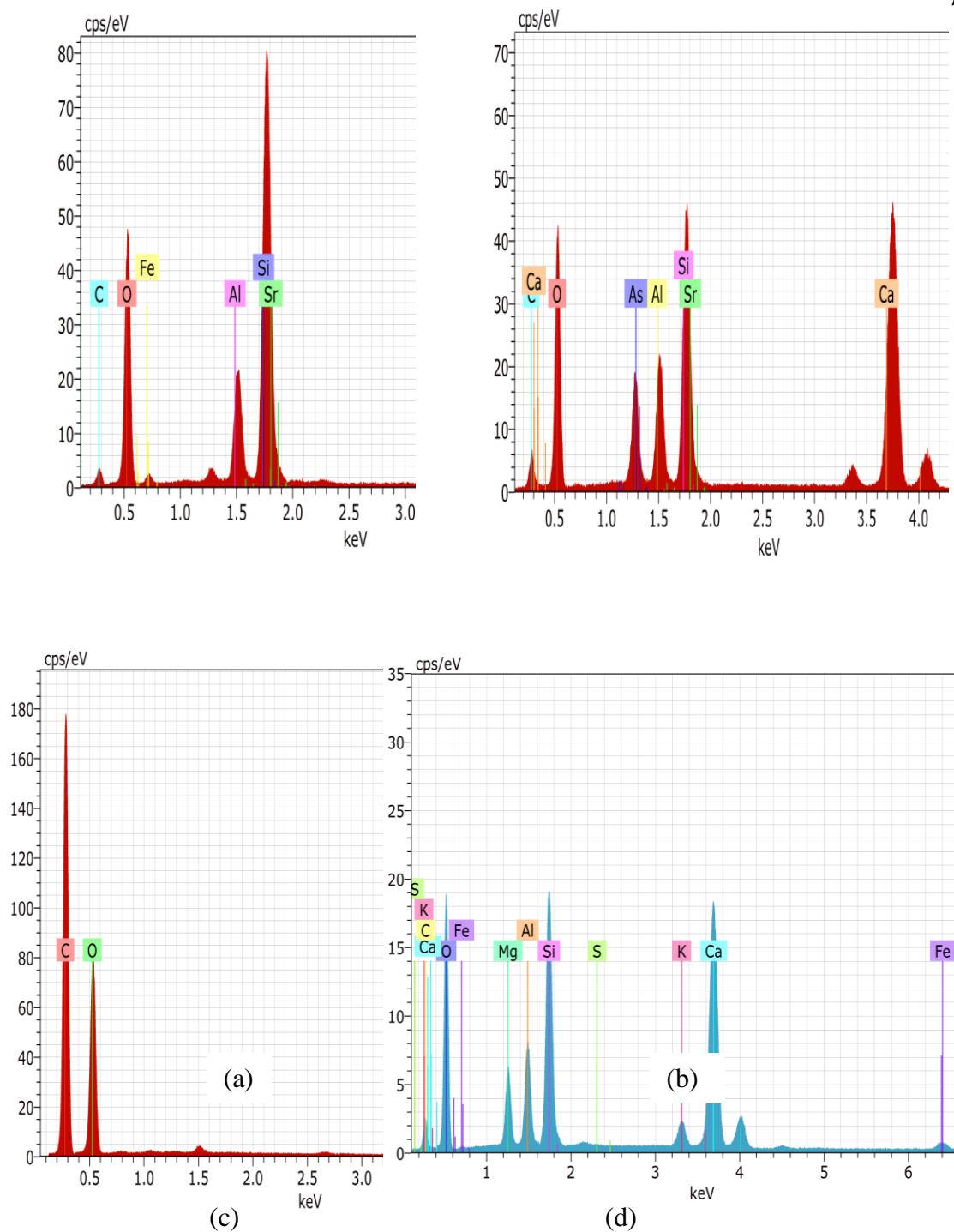


Figura 31 – (a) EDS areia antes do experimento; (b) EDS cal hidratada antes do experimento; (c) EDS pó de serra antes do experimento; (d) EDS da mistura cal hidratada+pó de serra+areia após o experimento.

TABELA 17 – Composição química da areia antes do experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
O	49,13	5,13
Sr	20,27	0,74
Si	12,74	0,49
C	9,85	1,58
Al	4,60	0,22
Fe	3,40	0,12
Total	100	-----

TABELA 18 – Composição química do pó de serra antes do experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
O	46,30	5,44
C	53,70	6,05
Total	100	-----

TABELA 19 – Composição química da cal hidratada antes do experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
O	47,32	7,10
Sr	10,07	0,54
As	7,41	0,52
C	9,95	2,11
Si	6,44	0,36
Al	4,37	0,28
Ca	14,42	0,54
Total	100	-----

TABELA 20 – Composição química da mistura cal hidratada +pó de serra+areia após o experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
O	51,97	4,62
Ca	20,75	0,49
Si	9,15	0,32
C	6,86	0,83
Al	4,29	0,18
Mg	3,63	0,18
Fe	1,82	0,07
K	1,51	0,06
S	0,03	0,03
Total	100	-----

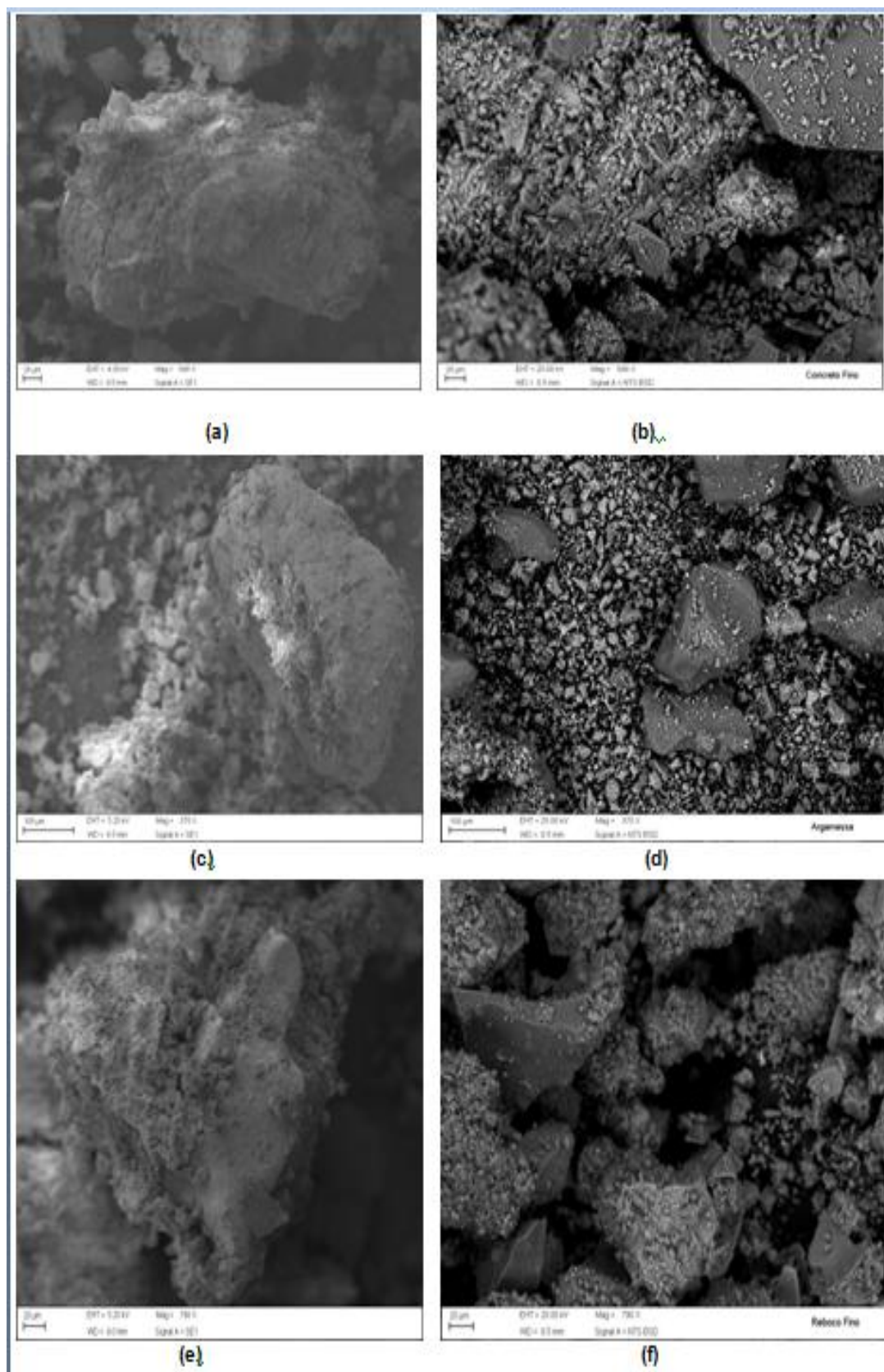


Figura 32 – (a) MEV concreto fino antes do experimento; (b) MEV concreto fino depois do experimento; (c) MEV argamassa antes do experimento; (d) MEV argamassa após o experimento; (e) MEV reboco antes do experimento; (f) MEV reboco depois do experimento.

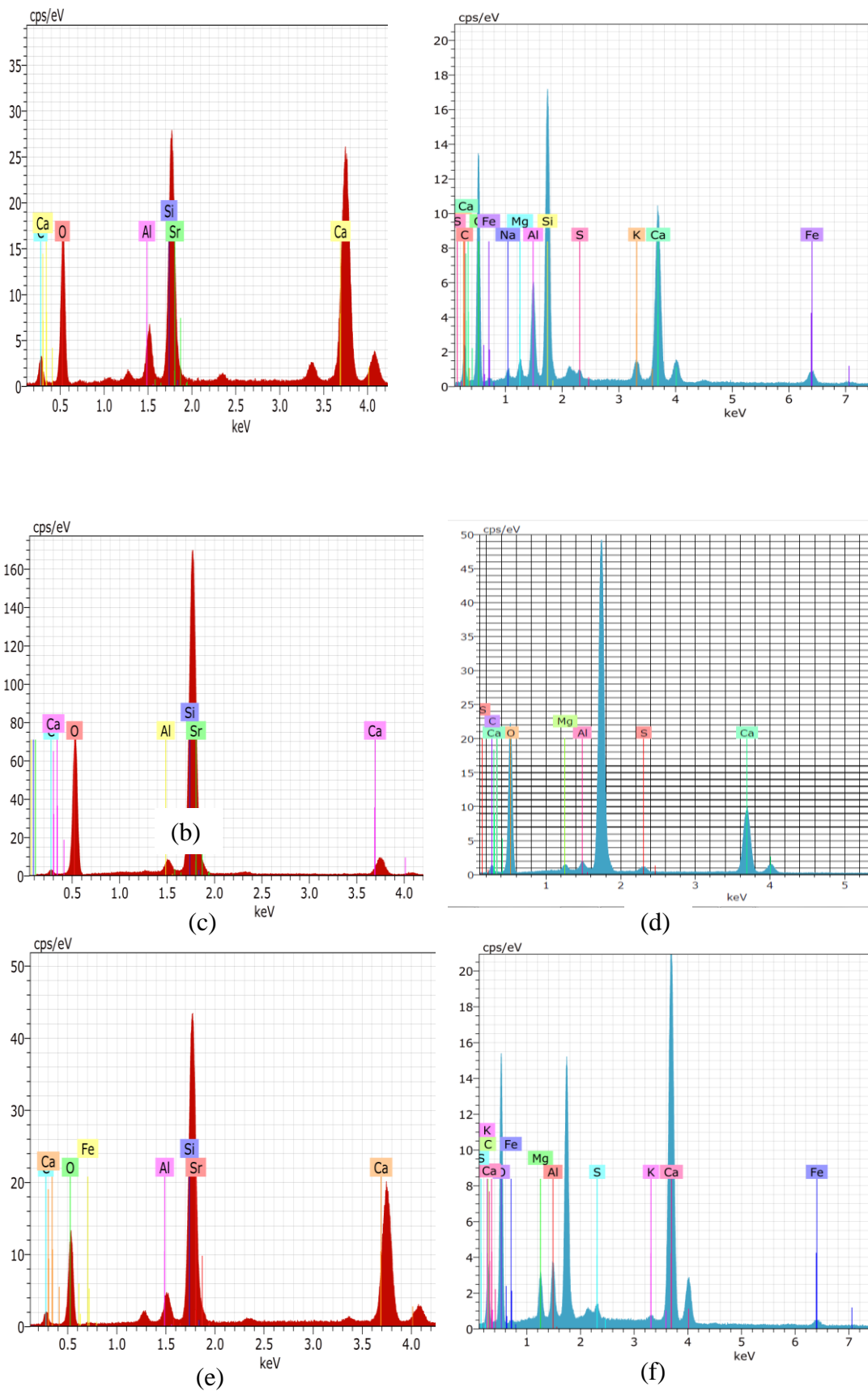


Figura 33 – (a) EDS concreto fino antes do experimento; (b) EDS concreto fino depois do experimento; (c) EDS argamassa antes do experimento; (d) EDS argamassa após o experimento; (e) EDS reboco antes do experimento; (f) EDS reboco depois do experimento

TABELA 21 – Composição química do concreto fino antes do experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
O	48,59	4,79
Sr	11,67	0,40
Si	7,83	0,28
C	11,55	1,55
Al	2,15	0,11
Ca	18,21	0,44
Total	100	-----

TABELA 22 – Composição química da argamassa antes do experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
O	50,24	9,65
Sr	25,27	1,69
Si	16,31	1,14
C	5,09	1,75
Ca	2,13	0,14
Al	0,96	0,11
Total	100	-----

TABELA 23 – Composição química do reboco antes do experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
Sr	19,88	0,66
O	39,15	3,97
Si	13,04	0,45
C	9,67	1,44
Al	1,41	0,08
Fe	1,85	0,08
Ca	14,98	0,36
Total	100	-----

TABELA 24 – Composição química do concreto fino depois do experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
C	10.46	1.26
O	50.20	4.55
Na	0.68	0.06
Mg	0.94	0.07
Al	4.53	0.19
Si	11.59	0.40
K	1.42	0.06
Ca	16.35	0.39
Fe	3.52	0.10
S	0.32	0.04
Total	100	-----

TABELA 25 – Composição química da argamassa depois do experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
O	76.41	5.03
Ca	16.72	0.30
C	4.06	0.44
Al	1.27	0.06
Mg	1.12	0.06
S	0.41	0.04
Total	100	-----

TABELA 26 – Composição química do reboco depois do experimento

ELEMENTO	% DO PESO TOTAL	ERRO % DO PESO TOTAL
O	58.73	5.73
Ca	27.01	0.68
C	8.37	1.02
Al	2.16	0.11
Mg	2.12	0.12
Fe	0.99	0.05
S	0.41	0.04
K	0.21	0.03
Total	100	-----

5.3.2 ANÁLISE PRÉVIA DA REAÇÃO COM SULFETO DE HIDROGÊNIO

Esta análise não foi realizada com a areia e o pó de serra, tendo em vista que eles tiveram a função principal de ser suporte a cal hidratada, criando canais que facilitaram a passagem do gás.

Com o resultado obtido nesta análise foi avaliado a possível adsorção do H₂S nos materiais estudados por meio de isotermas.

As Figuras 34 e 35 contêm a isoterma de Freundlich, a equação da reta e o valor do coeficiente de determinação (r^2) obtida para o concreto fino e o reboco, respectivamente. A cal hidratada e a argamassa não puderam ser representadas por isoterma de adsorção, reforçando a ideia que estes materiais reagem quimicamente com o H₂S.

Apesar das isotermas de Freundlich representarem adequadamente o processo de adsorção para os materiais concreto fino e reboco (Figuras 34 e 35), os resultados de Kf e n (Tabela 27) demonstram que há uma pequena adsorção, o que leva a considerar que estes materiais também podem reagir quimicamente com o H₂S.

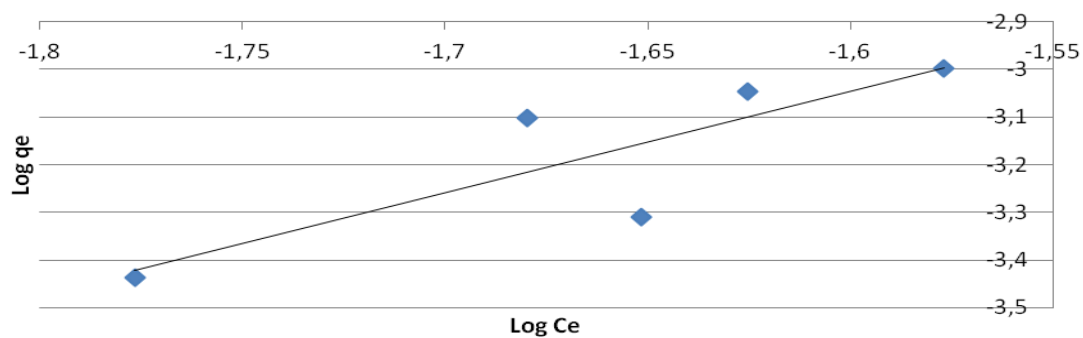


Figura 34 – Isoterma do concreto fino

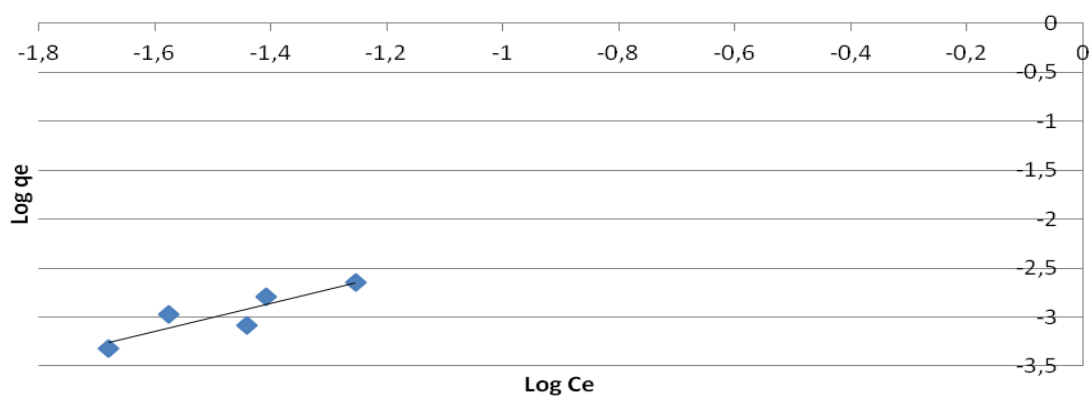


Figura 35 – Isoterma do reboco

TABELA 27 – Valores de Kf e n

MATERIAL	Kf	n
Concreto fino	2,33	0,47
Reboco	0,135	0,70

Lembrando que conforme IBAMA (1990, *apud* FALONE e VIEIRA, 2004) Kf entre 0 e 24 indica uma pequena adsorção. Já Porpino (2008) fala que a adsorção é considerada favorável quando $1 < n < 10$ e Shinzato (2009) diz que a adsorção é favorável quando $2 < n < 10$.

Para cada material analisado, também foi feito um gráfico $q_e \times C_e$ (Figuras 36 a 39) para confirmar se a adsorção era favorável ou não, além de indicar qual classe pertenceria.

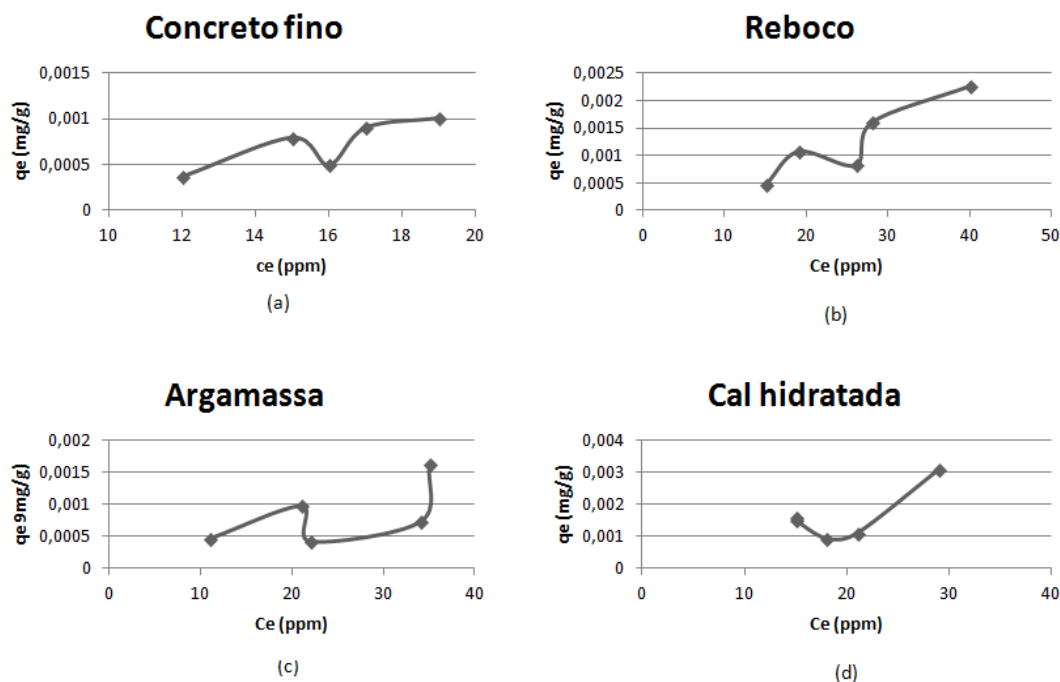


Figura 36 – q_e x C_e (a) concreto fino; (b) reboco; (c) argamassa; (d) cal hidratada

Conforme McCabe *et al.* (2001), os formatos dos gráficos q_e x C_e do concreto fino e do reboco, indicam uma adsorção favorável, apesar de ser pequena conforme os resultados de K_f e n , já para a argamassa e a cal hidratada a adsorção é desfavorável, confirmando a hipótese se que há uma reação química entre estes materiais e o sulfeto de hidrogênio.

Conforme Falone e Vieira (2004), quando $1/n$ for igual a um, as isotermas são classificadas como lineares; quando $1/n < 1$, elas são do tipo L e, do tipo S; quando $1/n > 1$. Sendo assim o concreto fino ($1/n = 2,13$) e o reboco ($1/n = 1,42$) possuem isotermas do tipo S.

De acordo com a classificação dada por GILES *et al.* (1960), ao se verificar o formato das isotermas do concreto fino e do reboco podemos classifica-los como pertencentes classe S subgrupo 4. Isso indica que a adsorção é do tipo cooperativa, com formação de camadas múltiplas, sendo mais devagar no início e aumentando conforme aumenta o número de moléculas adsorvidas (FALONE e Vieira, 2004; PORPINO 2008).

5.4 MONITORAMENTO DOS FILTROS

Os filtros foram instalados conforme sorteio, de acordo com um delineamento inteiramente casualizado (DIC), na seguinte ordem:

- Filtro 1 = Cal + areia + pó de serra.

- Filtro 2 = Concreto Fino.
- Filtro 3 = Reboco.
- Filtro 4 = Argamassa.

5.4.1 ANÁLISE DE REMOÇÃO DE H₂S

As Tabelas 28 e 29 e as Figuras 49 e 50 que contem os resultados da concentração de entrada e saída do H₂S nos filtros se encontram no anexo I.

A Tabela 30 do anexo II e as Figuras 37 a 40 contem os dados sobre a eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio para cada material filtrante.

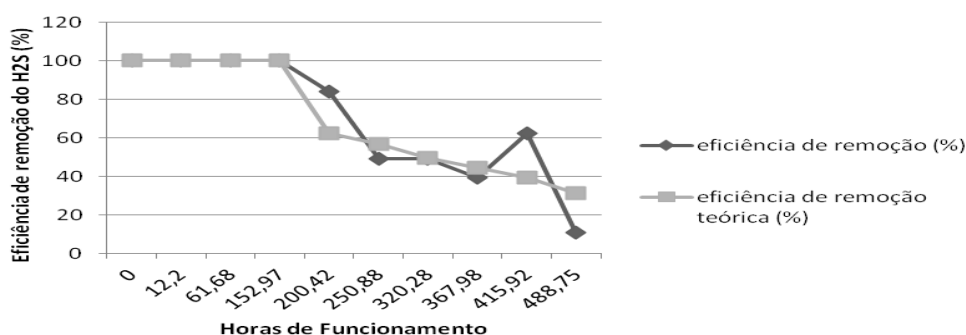


Figura 37 – Eficiência de remoção filtro 1 (cal+areia+pó de serra)

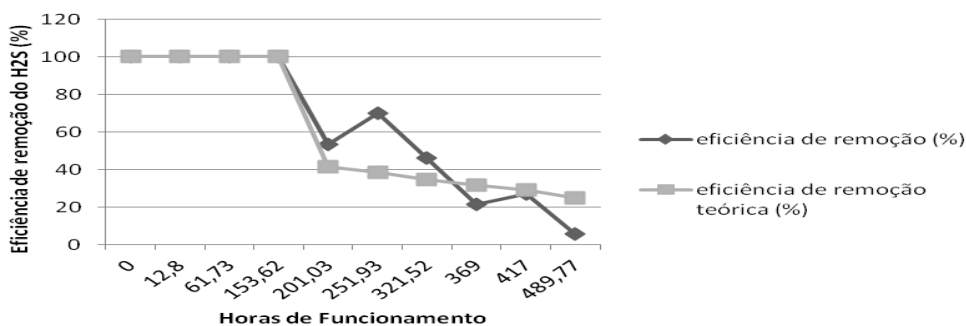


Figura 38 – Eficiência de remoção filtro 2 (concreto fino)

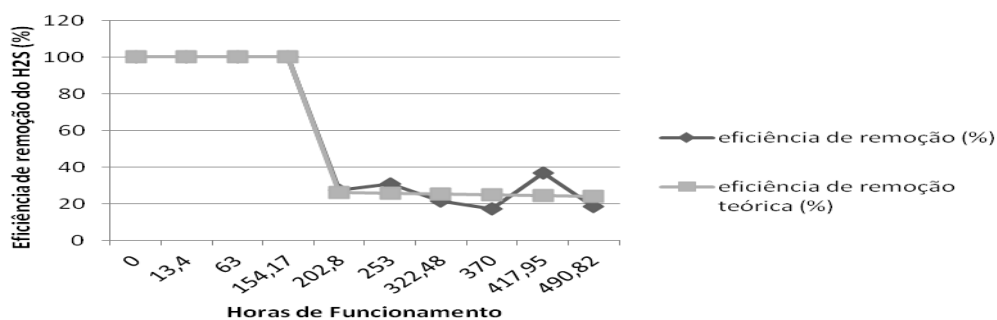


Figura 39 – Eficiência de remoção filtro 3 (reboco)

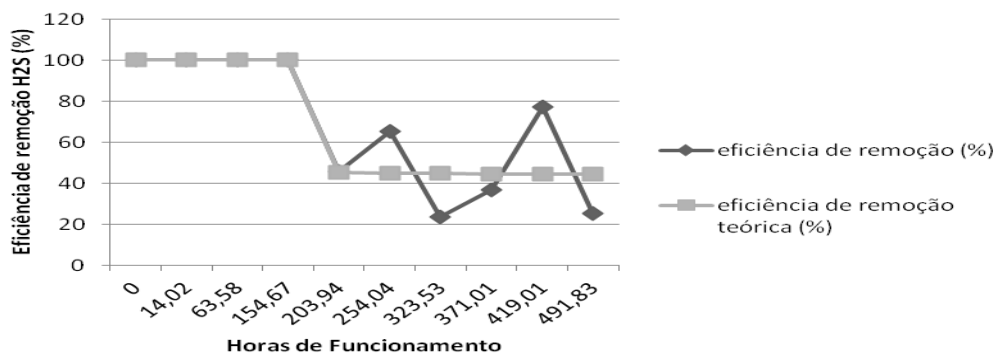


Figura 40 – Eficiência de remoção filtro 4 (argamassa)

Os resultados da análise de variância e do teste de Tukey estão no anexo III.

Conforme Junior *et al.* (2011), quando $Pr > F_c$ apresenta valores iguais ou menores que 0,05 há diferença entre os significativa tratamentos para $\alpha=0,05$. Como o F_c foi de 0,955 e $Pr > F_c$ foi igual a 0,4245 verifica-se que não houve diferença significativa ($\alpha=0,05$) entre os filtros, o que foi confirmado pelo teste de Tukey, que mostra que apesar do filtro 1 ter obtido a maior média, não houve diferença significativa entre os tratamentos aplicados ($\alpha=0,05$).

Foi realizado um teste t de student para avaliar se houve diferença entre a eficiência real e a teórica que foi estimada, sendo que para todos os filtros não houve diferença significativa ($\alpha=0,05$).

Os filtros obtiveram resultado satisfatório, tendo em vista sua pequena dimensão, o qual foi projetado apenas para ser usada de forma experimental.

No âmbito da remoção de H_2S contido no biogás gerado em ETE, os resultados aqui obtidos podem ser comparados com os obtidos por outros autores que utilizaram outras técnicas de remoção deste gás como Antunes e Mano (2004), que mostram que a lavagem química usando hipoclorito de sódio tem uma eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio estimada em 98%. Além disso, Frare, Gimenes e Pereira (2009) e Piché *et al.* (2005), obtiveram eficiência de remoção de 98% e 91%, respectivamente, utilizando Fe/EDTA em lavagem química para remoção do H_2S . Já Krischan, Makaruk e Harasek (2012), obtiveram em seu trabalho uma remoção de 97% de sulfeto de hidrogênio utilizando H_2O_2 , com valores altos e flutuantes de concentração deste gás.

Nota-se que os materiais aqui estudados possuem eficiência de remoção próxima às obtidas por técnicas que vem sendo empregadas na remoção de H_2S , sendo que todos os filtros utilizados neste estudo obtiveram resultado satisfatório, obtendo 100 % de eficiência durante 7 dias de funcionamento (aproximadamente 154 horas).

No entanto, o filtro 1, preenchido com 247 cm^3 (quase 830 g) de cal como o principal meio reagente, apresentou, ao longo de todo o período de monitoramento, sempre os melhores resultados de remoção de sulfeto de hidrogênio em comparação com os demais filtros. Além de garantir emissões de H_2S menores que 10 ppm durante 15 dias.

Já os materiais usados neste estudo vêm sendo aplicados na cobertura de aterros sanitários para remoção do H_2S , e mesmo com o biogás de aterro tendo características distintas do produzido em ETE, os resultados obtidos neste estudo são similares aos encontrados nas pesquisas em aterro no quesito de remoção de H_2S . Isto pode ser observado pelos resultados obtidos por Plaza *et al.* (2007), que obtiveram eficiências de remoção de 99,9 % com cal e 99,3 % com concreto fino. Xu, Townsend e Reinhart (2010) obtiveram um resultado de 90 % de adsorção de H_2S após 10 minutos com o solo alterado com a cal, e 90% de adsorção em 5 minutos para o concreto fino.

5.4.2 AVALIAÇÃO DE AMÔNIA E METANO

Além do H_2S , também foi avaliado a concentração de NH_3 e nas cinco últimas análises a concentração de CH_4 .

A concentração de NH_3 foi igual a zero em todas as análises, isto pode ter ocorrido devido ao pH do efluente, que teve sua média na entrada do sistema de $6,62 \pm 0,19$, pois quando o pH é menor que 8 a forma predominante é a ionizada NH_4^+ , sendo a forma livre NH_3 encontrada em quando o pH é maior que 11 (SPERLING, M. V., 1996).

As Figuras 41a 48 contêm a relação entre o H_2S e o CH_4 na entrada e na saída de cada filtro.

Analisando as entradas de todos os filtros observa-se que as concentrações de CH_4 e H_2S são inversamente proporcionais, isso acontece o sulfeto de hidrogênio é formado durante a acidogênese, e o excesso de ácido pode inibir a metanogênese (SILVA, 2007; WONG *et al.*; 2007; VERSIANI, 2005; FORESTI *et al.*, 1999). Em relação à saída dos filtros nota-se que quando o sulfeto de hidrogênio é tratado, o biogás é “purificado”, passando a ter uma maior concentração de metano, podendo então ser usado para gerar energia com maior eficiência.

Dos filtros testados observa-se também que o recheio de cal associado com areia e pó de serra apresentou maior purificação do biogás, enquanto o filtro preenchido com argamassa foi o que apresentou pior resultado. Indicando que a cal reage exclusivamente com o H_2S enquanto possivelmente a argamassa também retém CH_4 em sua estrutura.

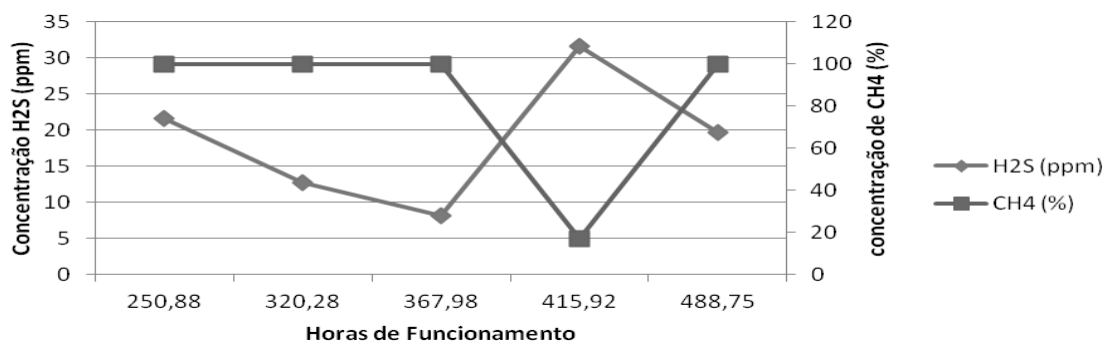


Figura 41 – Relação CH_4 e H_2S na entrada filtro 1(cal + areia + pó de serra)

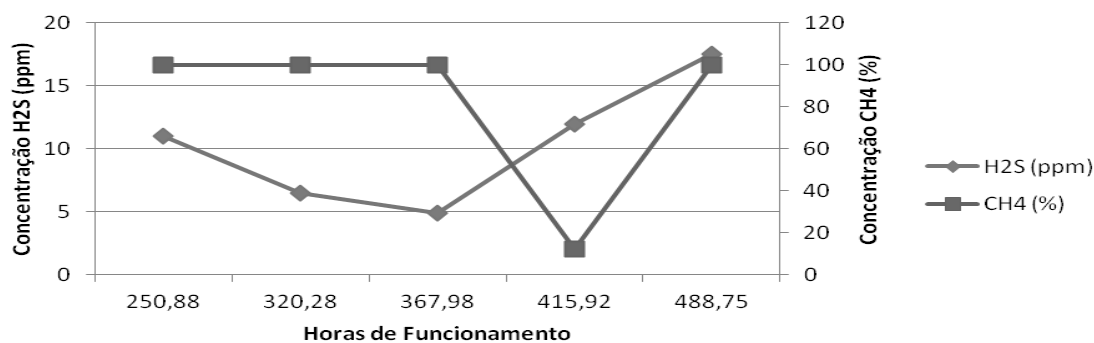


Figura 42 – Relação CH_4 e H_2S na saída do filtro 1 (cal+areia+pó de serra)

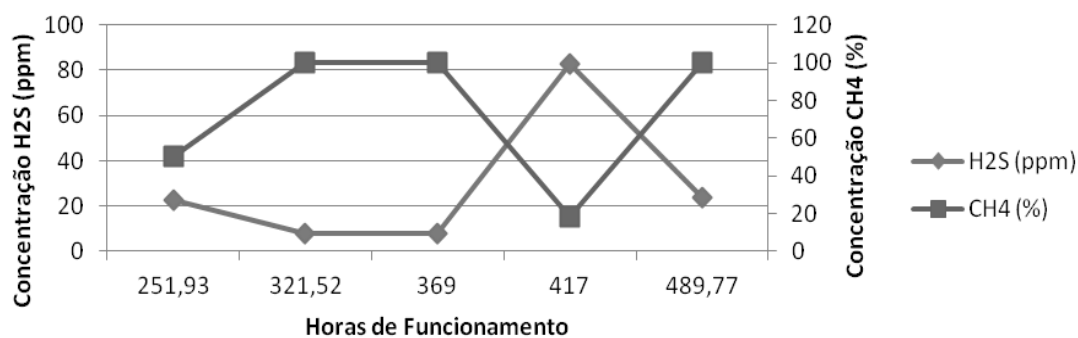


Figura 43 – Relação CH_4 e H_2S na entrada filtro 2 (concreto fino)

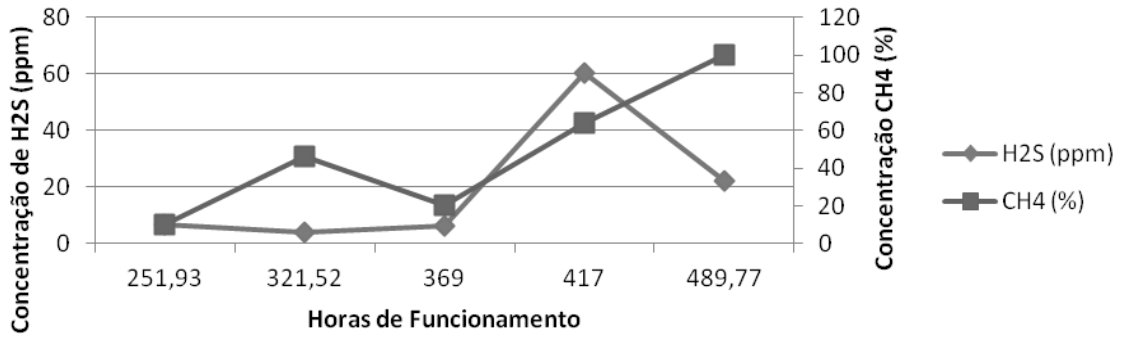


Figura 44 – Relação CH₄ e H₂S na saída filtro 2 (concreto fino)

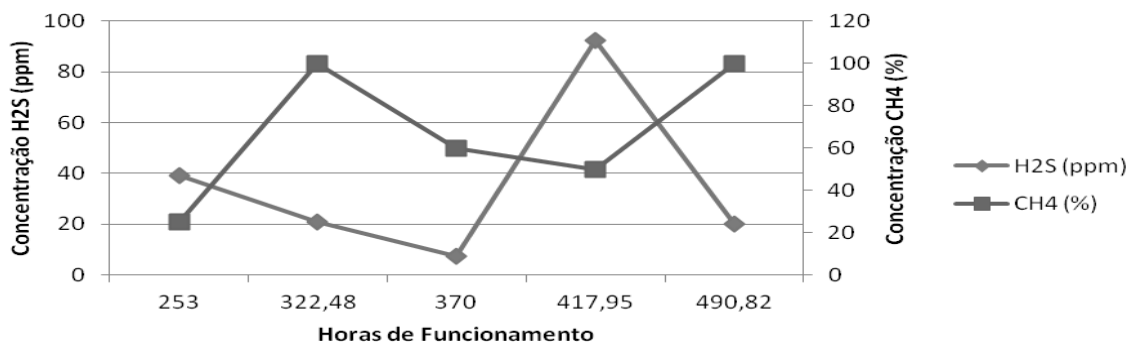


Figura 45 – Relação CH₄ e H₂S na entrada do filtro 3 (reboco)

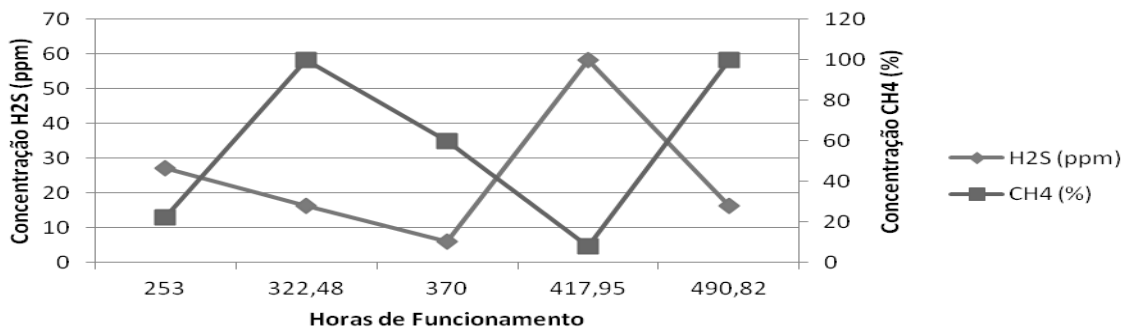


Figura 46 – Relação CH₄ e H₂S na saída do filtro 3 (reboco)

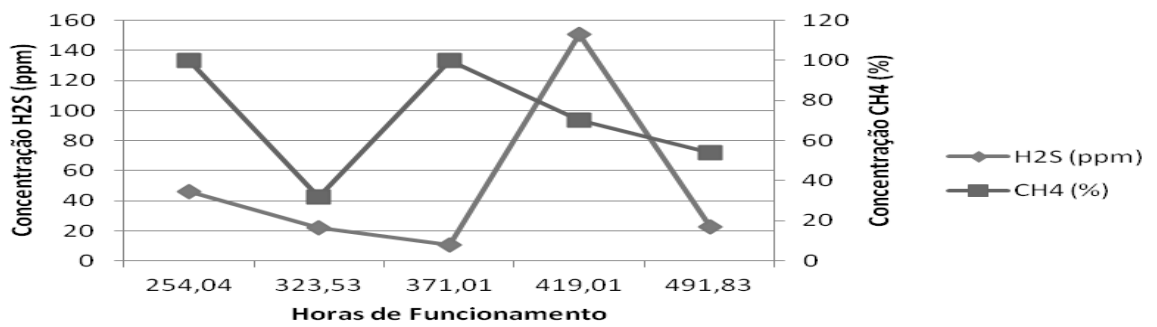


Figura 47 - Relação CH₄ e H₂S na entrada do filtro 4 (argamassa)

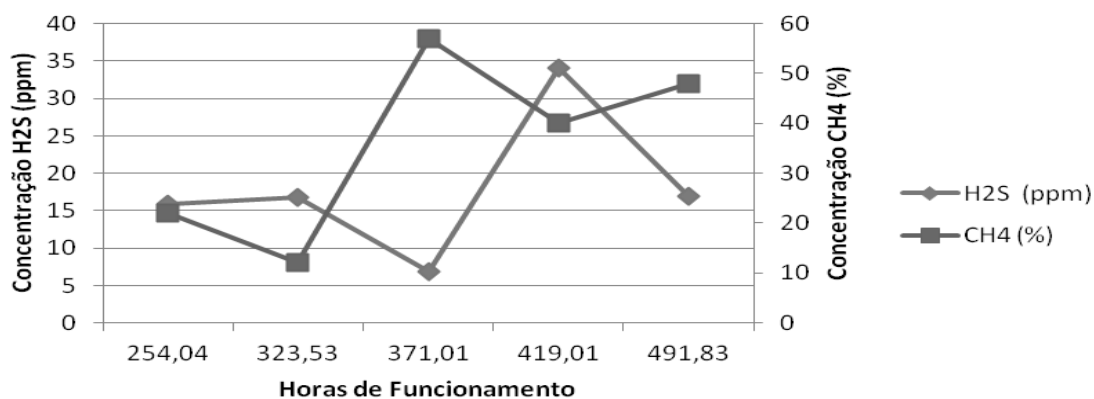


Figura 48 – Relação CH₄ e H₂S na saída do filtro 4 (argamassa)

5.5 DIMENSIONAMENTO DOS FILTROS

Com os resultados obtidos também é possível estimar as dimensões de um filtro que, sendo usado com um dos materiais aqui estudados, poderá ter uma eficiência de cerca de 100% por aproximadamente um ano na remoção de H₂S. Tendo em vista que o volume preenchido com os materiais nos filtros estudados foi de 0,410 litros (70% do volume total do filtro – equações 18 e 19) e que com este volume de material houve 100% de remoção do sulfeto de hidrogênio por sete dias, para 365 dias (um ano), seria necessário um volume de cerca de 21,4 litros (equação 20). Com este volume, e partindo de um diâmetro de 0,2 m para o cano de PVC para se fazer o filtro, estima-se que seja necessário uma altura de aproximadamente 0,7 m de material (equação 21), por isso, sugere-se uma altura de 0,8 m, visando um espaço do filtro sem preenchimento.

$$\text{Volume do filtro experimental} = \frac{\pi (0,05)^2}{4} \times 0,3 \times 10^{-3} = 0,590 \text{ L} \quad (18)$$

$$\text{Volume de material usado} = 0,7 \times 0,590 = 0,410 \text{ L} \quad (19)$$

$$\text{Volume de material para um ano} = \frac{365 \times 0,410}{7} = 21,4 \text{ L} \quad (20)$$

$$\text{Altura do filtro para um ano} = \frac{21,4 \times 10^{-3}}{\pi \times (0,2)^2/4} = 0,7 \text{ m} \quad (21)$$

Como a cal com seus suportes apresentaram os melhores resultados na purificação do biogás, é possível estimar um custo médio de seu uso no filtro com as configurações para uso por um ano. Como o volume de amostra necessária para este filtro é de 21,4 litros (21400 cm³), a quantidade de cal necessária será de 60% deste volume, que corresponde a 12840 cm³, como a densidade da cal é de 3,35 g/cm³, a massa necessária será de aproximadamente 43 Kg (equação 22). O preço que vem sendo praticado por um saco de 20 Kg de cal é de R\$10,00 em média, o que levaria a um custo médio de pouco mais de R\$20,00, sendo portanto um valor acessível comparado aos benefícios a ele associados.

$$\text{Massa de cal a ser usada no filtro} = \frac{12840 \times 3,35}{1000} = 43 \text{ kg} \quad (22)$$

6 CONCLUSÕES

Através dos testes preliminares foi possível detectar o reator UASB como sendo o local com maior emissão do gás sulfeto de hidrogênio, por isso os filtros foram instalados em sua saída. Muitas técnicas vêm sendo estudadas para remoção de H₂S em biogás de ETE, contudo o uso de sistemas alcalinos apresentou ser uma técnica interessante, pouco estudada com materiais sólidos como reagente, e de fácil aplicabilidade e monitoramento conforme o material utilizado.

Após a revisão da literatura os materiais foram escolhidos devido ao seu potencial de reação com o H₂S e por sua utilização ser benéfica ao meio ambiente, apesar de não serem usualmente aplicados no tratamento do biogás de ETE.

Feito o monitoramento e as análises pertinentes, os materiais testados demonstraram elevada eficiência na remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás gerado na estação de tratamento anaeróbia de efluente do bairro Estância, Itajubá – MG.

Durante sete dias (aproximadamente 154 horas de uso) os filtros obtiveram 100% de eficiência, podendo ser comparados com técnicas já utilizadas na literatura. Além disso, o experimento foi realizado em escala piloto, sendo assim, estima-se que com um filtro nas dimensões de 0,8m de altura x 0,2m de diâmetro o biogás emitido seria tratado para remoção do sulfeto de hidrogênio com cerca de 100 % de eficiência por pelo menos um ano, o que corresponderia a cerca de 43 kg de cal. Considerando um

custo médio de R\$10,00 o saco de 20 kg de cal, seriam gastos com material pouco mais de R\$ 20,00.

Um dos benefícios que pode ser citado foi à purificação do biogás, demonstrada pela maior concentração de metano em relação à de sulfeto de hidrogênio após a passagem pelos filtros, o que possibilita seu aproveitamento mais eficiente para produção de bioenergia.

Os materiais utilizados se mostraram altamente eficientes principalmente quando comparados a técnicas tradicionais de tratamento, pois, por se tratar de resíduos de construção e demolição, os filtros aqui estudados são muito promissores e viáveis economicamente e ambientalmente. Além de serem de fácil manuseio e manutenção.

O trabalho foi de suma importância, pois teve o foco na remoção de um gás tóxico e corrosivo que acarreta uma série de problemas sendo um risco aos seres humanos e a estrutura das estações de tratamento de efluente. Além disso, a remoção foi realizada de forma eficiente com produtos baratos, de fácil operabilidade e visando o reaproveitamento de materiais que são poluidores ambientais.

Por fim é muito importante ressaltar que o reator estudado está instalado próximo a residências, sendo os seus vizinhos pessoas idosas, em sua maioria, com isso é muito importante o tratamento do H_2S , pois, como foi relatado na revisão bibliográfica, este gás é tóxico a partir de baixas concentrações (10 ppm), sendo que as concentrações encontradas na saída do reator (entrada dos filtros) ultrapassaram este valor, e por vezes foram superiores a 150 ppm, valor em que o odor característico deste gás não é mais percebido pelo olfato humano, sendo que quanto maior for a concentração do gás inalada, mais sérios são os danos causados por este gás.

Portanto, o tratamento de gases odoríferos é imprescindível para manutenção da saúde da população, pois não se sabe se os danos causados à saúde por estes gases são reversíveis.

Finalmente, fazer aliança entre eficiência, viabilidade econômica e ambiental e benefícios à saúde é algo almejado, mas muitas vezes de difícil alcance, e foi isto que foi obtido com este estudo, filtros eficientes na remoção de um gás tóxico e corrosivo, a partir de materiais reutilizados trazendo benefício ao meio ambiente e a uma população que vinha sofrendo com o odor ofensivo de ovo de podre, que trazia consigo malefícios à saúde. Além disso, a purificação do biogás abre as portas para seu reaproveitamento energético.

7 COMENTÁRIOS E SUGESTÕES

- A remoção de DQO se mostrou baixa para um reator UASB, isto pode ter ocorrido pelo fato de o sistema de drenagem de água de chuva estar ligado ao esgotamento sanitário, sendo assim, toda vez que chove o volume de água é muito maior do que o sistema foi projetado para suportar, isso acaba por carregar junto com a água as bactérias responsáveis pelo tratamento bem como os sólidos. O ideal seria que houvesse a separação da coleta de água de chuva e sistema de esgotamento sanitário.
- Apesar de não haver diferença estatística entre os filtros, o que apresentou maior média de remoção foi o filtro contendo cal hidratada+pó de serra+areia, por isso, recomenda-se que outros estudos sejam realizados com diferentes proporções destes materiais na mistura, além de verificar se há a formação de sulfato de cálcio, o que pode ser usado como corretivo de nutrientes no solo.
- Sugere-se um estudo para averiguar os produtos formados em filtros usando os materiais aqui estudados para saber se eles podem ser reaproveitados para outra finalidade.
- Como o estudo foi realizado em uma situação real, onde pessoas estão expostas aos riscos gerados devido à exposição ao H_2S , sugere-se que seja implantado um filtro nas dimensões de 0,8m de altura x 0,2m de diâmetro o qual trataria o biogás para remoção do sulfeto de hidrogênio por um ano.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, L. K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of dilute wastewater in a UASB reactor at a moderate temperature: performance aspects. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 83, n. 2, p. 179 -184. 1997.

AGUS, E.; LIM, M. H.; ZHANG, L.; SEDLAK, D. L. Odorous compounds in municipal wastewater effluent and potable water reuse systems. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 9347 – 9355. 2011.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H.; AZIZ, N. Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 70–76. 2007.

ALVES, H. B.; MOCHIDA, G. A.; CRUZ, G. J. G.; DUMA, M.; GOMES, C. S. Precipitação química e cloração para combate a maus odores em estações de tratamento de esgoto anaeróbias. **Sanare. Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v. 21, n. 21, p. 19 - 32. 2004.

ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R. Introdução. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 1 – 28.

ANTUNES, R.; MANO, A. P. Odores em estações de tratamento de águas residuais. In: Congresso da água, 7º, 2004, Lisboa. Disponível em: http://www.aprh.pt/congressoagua2004/PDF/R_95.PDF. Acesso em 26 de fevereiro 2013.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20.ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- ABNT/ NBR 12209/NOV 2011.

ATTAR, A.; DUPUIS, F. The rate and the fundamental mechanisms of the reaction of hydrogen sulfide with the basic minerals in coal. **Industrial Engineering Chemistry Process Design Development**, v. 18, n. 4, p. 607 – 618. 1979.

AZEVEDO, A. D. P.; SIMÕES, J. C.; FERREIRA, R.; LAMEU, D.; ELIAS, W. F. Eliminação de H₂S (sulfeto) dos esgotos de Pereira Barreto – SP. . In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999, Rio de Janeiro, p. 182 – 191.

BELLI FILHO, P.; COSTA, R. H. R. C.; GONÇALVES, R. F.; FILHO, B. C.; LISBOA,

H. M. Tratamento de odores em sistemas de esgotos sanitário. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 1 – 28.

BELLI FILHO, P.; LISBOA, H. M. Odor e desodorização de estações de tratamento de efluentes líquidos. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999, Rio de Janeiro, p. 694 – 701.

BONELLI, R.; DELPINO, R.; MIGOTO, M. Manual prático uso da cal. Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPAHN), projeto monumenta, 2006. 15 p.

BOWKER, R. P. G.; SMITH, J. M.; WEBSTER, N. A. Odor and corrosion control in sanitary sewerage systems and treatment plants. Cincinnati: Environmental Protection Agency (EPA), 1985. 132 p.

BURGESS, J. E.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 35 – 36. 2001.

BUSCA, G.; PISTARINO, C. Technologies for the abatement of sulphide compounds from gaseous streams: a comparative overview. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 16, p. 363 – 371. 2003.

CABRAL, F. A. S.; SOARES, H. M. S.; BELLI FILHO, P. Desodorização de digestor anaeróbio de lodo de tanque séptico através de biofiltração. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/unam7/desodorizacao.pdf>. Acesso em 26 de fevereiro 2013.

CAMPAGNA, D.; KATHMAN, S. J.; PIERSON, R.; INSERRA, S. G. ; PHIFER, B. L.; MIDDLETON, D. C.; ZARUS, G. M.; WHITE, M. C. Ambient hydrogen sulfide, total reduced sulfur, and hospital visits for respiratory diseases in northeast Nebraska, 1998–2000. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**, v. 14, n. 2, p. 180 – 187. 2004.

CAMPOS, J. R. *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 155 – 198.

CANAS, C. G. **Hydrogen sulfide removal from biogas with a fixed bed of rusted iron turnings**. Tese (Mestrado de Ciência Aplicada) University of British Columbia, Vancouver, Canadá, 1986.

CAVALCANTI, P. F. F.; VAN HAANDEL, A.; KATO, M. T.; SPERLING, M. V.; LUDUVICE, M. L.; MONTEGGIA, L. O. Pós-tratamento de efluentes anaeróbios por lagoas De polimento. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). *Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios*. PROSAB, 2001. p. 1 – 51.

CHANDLER, R.; TICKNER, G. A case study of sewage odour and corrosion control in North Queensland. In: Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, 74th, 2011, Bendigo, 6 - 8 set., p. 7 – 13. Disponível em: http://www.wioa.org.au/conference_papers/2011_qld/documents/Ross_ChandleC.pdf. Acesso em 26 de fevereiro 2013.

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.

CHERNICHARO, C. A. L.; VAN HAANDEL, A. C.; AISSE, M. M.; CAVALCANTI, P. F. F. Reatores Anaeróbios de Manta de Lodo. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 155 – 198.

CHERNICHARO, C. A. L.; VAN HAANDEL, A. C.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. Introdução. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). *Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios*. PROSAB, 2001. p. 1 – 12.

COLEHO, T. C. **Estudos de adsorção de cobre (ii) em microesferas de quitosana**

reticuladas com epiclorigrina e impregnadas com heparina. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós – Graduação em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2006.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 307. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil, publicada em 17 de julho de 2002, alterada pela Resolução n° 448/12 (altera os artigos 2°, 4°, 5°, 6°, 8°, 9°, 10 e 11 e revoga os artigos 7°, 12 e 13), alterada pela Resolução n° 431/11 (alterados os incisos II e III do art. 3°), alterada pela Resolução n° 348/04 (alterado o inciso IV do art. 3°). Diário Oficial da União, 2002.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 382. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, complementada pela Resolução CONAMA n° 436 de 22 de dezembro de 2011. Diário oficial da União, 2011.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 003. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Diário oficial da União, 1990.

CONVERTI, A.; ZILLI, M. A biofiltração: uma tecnologia já afirmada no tratamento de emissões gasosas. 1999. Disponível em: http://www.dicnep.unige.it/old_site/Italiano/ricerca/pub_biotec_av/1999/1999_18.pdf. Acesso em 26 de fevereiro 2013.

COUTO, T. C.; NAVAL, L. P. Avaliação do desempenho de pós-tratamento químico empregando cal hidratada na remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal em efluentes de sistemas anaeróbios. In: AIDIS; Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Sección Uruguay. Rescatando antiguos principios para los nuevos desafíos del milenio. Montevideo, AIDIS, 2006. p.1-5. Apresentado no Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 30, Punta del Este, 26-30 nov. 2006.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSEL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. *Water Treatment: Principles and Design Second Edition*.

Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2005. p. 2056.

Decreto Estadual de São Paulo n° 8468. Aprova o Regulamento da Lei n° 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Atualizado pelo Decreto n° 54487/09. Diário Oficial de São Paulo, 2009.

EFTHIMIADIS, E. A.; SOTIRCHOS, S. V. Sulfidation of Limestone-Derived Calcines. **Industrial engineering chemical research**, v. 31, p. 2311 – 2321. 1992.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Hydrogen sulfide corrosion in wastewater collection and treatment systems. Washington, Environmental Protection Agency, 1991. 130 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Summary review of health effects associated with ammonia: Health Issue assessment. Washington, Environmental Protection Agency, 1989. 62 p.

FALCÃO, N. C. B., FARIAS, A. B., SUKAR, S. F., GUSMÃO, A. D. Diagnóstico da gestão de resíduos da construção civil no município de Olinda/PE - estudo de caso. IN: Encontro Técnico Nacional de Auditoria de Obras Públicas (ENAOP), 2012, Palmas.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854. 2004.

FERNANDES, G. W. **Avaliação de processos para remoção química de fósforo de efluentes de suinocultura**. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós – Graduação em Química) Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, 2008.

FERNANDES, M. P. M. **Apreciação de boas práticas visando a geração de um modelo para a gestão municipal de resíduos da construção civil**. Tese (Doutorado – Curso de Pós – Graduação em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2013.

FERRONI, R. C. **Modelagem matemática da volatilização de sulfeto de hidrogênio a partir de superfícies líquidas quiescentes expostas ao escoamento atmosférico.**

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo) Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Vitória, 2010.

FERREIRA, J. C. **Remoção de amônia gerada em granjas avícolas e sua utilização em células à combustível e uso como fertilizante.**

Tese (Doutorado – Ciências na área de tecnologia nuclear - materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade Federal de São Paulo, São Paulo: 2010.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.

F. F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 29 – 52.

FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 1, n. 2, p. 167 – 172. 2009.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in adsorption.

Part XI a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993. 1960.

GLÓRIA, R. M. **Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos.**

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte: 2009.

GOSTELOW, P., PARSONS, S. A. e STUETZ, R. M. Odour measurements for sewage treatment works. **Water Resource**, vol. 35, n. 3, p. 579-597, 2001.

HEESINK, A. B. M.; VAN SWAAIJ, W. P. M. The sulphidation of calcined limestone with hydrogen sulphide and carbonyl sulphide. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 18, p. 2983 – 2996. 1995.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Portaria Normativa n° 348. Diário Oficial da UNIÃO, 1990.

INSTRUTHERM. Disponível em:
http://www.instrutherm.com.br/instrutherm/product.asp?template_id=60&old_template_id=60&partner_id=&tu=b2c&dept%5Fid=230&pf%5Fid=05546&nome=Detector+de+4+Gases+Port%E1til&dept%5Fname=Detector+de+4+Gases. Acesso em: 18/04/2013.

JUNIOR, C. P.; KAWAKAMI, J.; SCHWARZ, K.; DEL CONTE, M. V.; BRIDI, M. Influência de épocas de semeadura na produtividade e nos Componentes produtivos de quatro cultivares de soja (*Glycine max (L.) Merrill*). In: Quinto Congreso de La Soja Del Mercosur. Primer Foro de La Soja Asia- Mercosur. Rosario, MERCOSOJA, 2011. p.1-5.

KRAMMER, G.; BRUNNER, Ch.; KHINAST, J.; STAUDINGER, J. Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with SO_2 at low temperature. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 1410 – 1418. 1997.

KRISCHAN, J.; MAKARUK, A.; HARASEK, M. Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas. **Journal of Hazardous Materials**, p. 49 – 56. 2012.

LAHAV, O.; LU, Y.; SHAVIT, U.; LOEWENTHAL, R. E. Modeling hydrogen sulfide emission rates in gravity sewage collection systems. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 11, p. 1382 - 1389. 2004.

LATTUADA, R. M. **Estudo da ecotoxicidade de efluentes de mineração de carvão e a aplicação de adsorventes alternativos em associação com fotocatalise heterogênea na remoção de metais HPAs**. Tese (Doutorado - Programa de Pós-graduação em

Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre: 2010.

Lei Estadual de Goiás n° 8544. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. Diário Oficial de Goiás, 1978.

Lei Estadual do Rio de Janeiro n° 3467. Dispõe sobre as sanções administrativas derivadas de condutas lesivas ao meio ambiente no estado do rio de janeiro, e dá outras providências. Diário Oficial do Rio de Janeiro, 2000.

Lei Estadual de Santa Catarina n° 5793. Dispõe sobre a proteção e melhoria da qualidade ambiental e dá outras providências. Diário Oficial de Santa Catarina, 1980.

Lei n° 6938. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Publicada em 31 de agosto de 1981, alterada pela Lei Federal n° 7804 de 18 de julho de 1989. Diário Oficial da UNIÃO, Brasília, DF.

Lei Nº 12.305. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei n° 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Publicada em 02 de agosto de 2010. Diário Oficial da UNIÃO, Brasília, DF.

LILIAMTIS, T. B.; MANCUSO, P. C. S. A geração de maus odores na rede coletora de esgotos do município de Pereira Barreto: um problema de saúde pública. **Saúde e Sociedade**, v.12, n.2, p.86-93, jul-dez 2003.

LIS, F. B.; SARACEVIC, E.; MATSCHÉ, N. Control of sulphide problems in pressure sewers. **NOVATECH**, p. 965 – 972. 2007.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit operations of chemical engineering*. Sigapura: McGraw-Hill Book, 1993. p. 1154.

MAINIER, F. B.; VIROLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (h₂s) e o meio ambiente. In: II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. SEGeT, 2, 2005. Disponível em:

http://www.aedb.br/seget/artigos05/261_H2S.pdf. Acesso em 25 de fevereiro de 2013.

MARQUES, O. B.; OLIVEIRA, R. M. S.; PICANÇO, A. P. Resíduos de construção civil: geração e alternativas para reciclagem em um canteiro de obras de pequeno porte. **Engenharia Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 143-156. 2013.

MELO, J. L. S.; SILVA, F. D.; LIMA, A. M. Avaliação da remoção de nitrogênio orgânico e amoniacal em amostras de esgoto doméstico submetido a pós-tratamento em tabuleiros irrigados. In: XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu.

MENEZES, M. S.; PONTES, F. V. M.; AFONSO, J. C. Panorama dos resíduos de construção e demolição. **RQI**, 4º trimestre, p. 17 – 21. 2011.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação (Mestrado – Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2002.

MIKI, M. K. Dilemas do UASB. **Revista DAE**, n. 183, p. 25 – 37. 2010.

MONTEIRO, L. F. S. **Controle de odores no sistema de saneamento básico dos SMAS de Peniche**. Dissertação (Mestrado – Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia) Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

Norma regulamentadora 15 (NR-15). Dispõe sobre atividades e operações insalubres. Publicada em 6 de julho de 1978 através da Portaria MTb n.º 3.214, de 08 de junho de 1978. Diário Oficial da UNIÃO, Brasília, DF.

NATIONAL LIME ASSOCIATION. Lime terminology, standards and properties, 2007. 10 p.

NOLAND, R. F.; EDWARDS, J. D.; KIPP, M. Full scale demonstration of lime

stabilization. Ohio: Environmental Protection Agency (EPA), 1978. 75 p.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. **Environmental Science and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 93 – 114. 2006.

ÖZYUĞURAN, A.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Using hydrated lime and dolomite for sulfur dioxide removal from flue gases. **Chemical Engineering Transactions**, v. 29, p. 1051 – 1056. 2012.

PAULO, R. S. V. N. **Caracterização de argamassas industriais**. Dissertação (Mestrado – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro. Mestrado em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos) Universidade de Aveiro, 2006.

PICHÉ, S.; RIBEIRO, N.; BACAOU, A.; LARACHI, F. Assessment of a redox alkaline/iron-chelate absorption process for the removal of dilute hydrogen sulfide in air emissions. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 6452 – 646. 2005.

PISANI, R.; MORAES, D. Removal of sulfur dioxide from a continuously operated binary fluidized bed reactor using inert solids and hydrated lime. **Journal of Hazardous Materials**, p. 183–189. 2004.

PLAZA, C.; XU, Q.; TOWNSEND, T.; BITTON, G.; BOOTH, M. Evaluation of alternative landfill cover soils for attenuating hydrogen sulfide from construction and demolition (C&D) debris landfills. **Journal of Environmental Management**, v. 84, p. 314 – 322. 2007.

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

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós - Graduação em Química)

Universidade Federal da Paraíba, UFP, João Pessoa, 2009.

Portaria n° 675. Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, da Economia e da Inovação e da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Diário da República, 1.^a série , n.º 119, p. 4108 – 4111, 2009.

ROCHA, A. P. **Desempenho de filtro biológico na depuração e desodorização de emissões de sulfeto de hidrogênio.** Dissertação (Mestrado - Programa de Pós - Graduação e Área de concentração: Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

RODRIGUES, A. C. **Estimativa da taxa de emissão de sulfeto de hidrogênio em lagoa anaeróbia no tratamento de esgotos domésticos.** Dissertação (Mestrado - Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo) Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Vitória, 2011.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes.* Fredericton: Wiley-Interscience Publication, 1984. p. 453.

SÁ, L. M. **Modelagem matemática da formação e emissão do gás sulfídrico no tratamento de esgotos domésticos.** Tese (Doutorado – Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo) Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Vitória, 2011.

SAMPAIO, C. A. P.; NÄÄS, I. A.; SALGADO, D. D. Amônia, gás sulfídrico, metano e monóxido de carbono na produção de suínos. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v.5, n.2, p. 156 -164. 2006.

SANDRES, G. C.; MAINIER, F. B. Sistema de gestão integrado interno contra vazamentos acidentais de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em refinarias de petróleo. In: Congresso Nacional de Excelência em Gestão - Gestão do conhecimento para a

sustentabilidade. CNEG, 5, 2009, Niterói. Disponível em: http://www.excelenciaemgestao.org/Portals/2/documents/cneg5/anais/T8_0156_0854.pdf. Acesso em 25 de fevereiro 2013.

SANTOS, K. C. Utilização de algoritmo genético para calibração de modelo de emissão de sulfeto de hidrogênio em estação de tratamento de esgoto com reator UASB e biofiltros aerados submersos. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental) Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, Vitória, 2007.

SEMA, Secretaria de Estado do Meio Ambiente do PARANÁ. Resolução nº 54. Define critérios para o Controle da Qualidade do Ar como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar da população e melhoria da qualidade de vida. Diário Oficial do Paraná, 2006.

SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Toledo, 2008.

SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2004.

SCHIRMER, W. N.; LACEY, M. E. Q.; LISBOA, H. M.; MIRANDA, G. R. Características, natureza e métodos de amostragem / análise de gases odorantes emitidos em processos industriais: caso das lagoas de tratamento de efluentes. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 1, n. 2, p. 35 – 52. 2007.

SHINZATO, C. M.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais

associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1989-1994. 2009.

SILVA, A. B. **Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade de Brasília, UNB, Brasília: junho, 2007.

SILVA, M. O. S. A. Digestão anaeróbia ou estabilização química como decidir? **Revista Aidis de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, Desarrollo y Práctica**, v. 2, n. 1, p. 108 – 124. 2009.

SILVEIRA, A. N.; SILVA, R. D. R.; RUBIO, J. Técnicas para tratamento e alternativas de reúso de águas ácidas de minas de carvão. In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 6, Porto Alegre, 2008.

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**. Tese (Doutorado - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte: 2010.

SPERLING, M. V. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 243 pg.

SZARBLEWSKI, M. S.; SCHNEIDER, R. C. S.; MACHADO, E. L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, n. 1, p. 62-74. 2012.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, p. 111–119. 2007.

TOMAR, M.; ABDULLAH, T. H. A. Evaluation of chemicals to control the generation of malodorous hydrogen sulfide in waste water. **Water Research**, v. 28, n. 12, p. 2545 – 2552. 1994.

VERSIANE, B. M. **Desempenho de um reator UASB submetido a diferentes condições operacionais tratando esgotos sanitários do campus da UFRJ**. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação de Engenharia) COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro: dezembro, 2005.

WON, S.; SOHN, H. Y. Kinetics of the reaction between hydrogen sulfide and lime particles. **Metallurgical Transactions B**, V. 16b, p. 163 – 168. 1985.

WONG, B. T.; SHOW, K. Y.; SU, A.; WONG, R. J.; LEE, D. J. Effect of volatile fatty acid composition on upflow anaerobic sludge blanket (UASB) performance. In: International Conference on Bioenergy Outlook, 2007, Singapura. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef700282r>. Acesso em 26 de fevereiro 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Hydrogen sulfide: human health aspects. Geneva: World Health Organization, 2003. 38 p.

XU, Q.; TOWNSEND, T.; BITTON, G. Inhibition of hydrogen sulfide generation from disposed gypsum drywall using chemical inhibitors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, p. 204 – 211. 2011.

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

ZICARI, S. M. **Removal of hydrogen sulfide from biogas Using cow-manure compost**. Tese (Mestrado em Ciências) Faculty of the Graduate School of Cornell University: janeiro, 2003.

YANG, K.; XU, Q.; TOWNSEND, T. G.; CHADIK, P.; BITTON, G.; BOOTH, M.

Hydrogen sulfide generation in simulated construction and demolition debris landfills: Impact of waste composition. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 56, n. 8, p. 1130 – 1138. 2006.

YAO, Z.; ZHOU, L.; BAO, Z.; GAO, P.; SUN, X. High efficiency of heavy metal removal in mine water by limestone. **Chinese Journal Geochemical**, v. 28, p. 293 – 298. 2009.

9 ANEXOS

9.1 ANEXO I

As Figuras 49 e 50 e as Tabelas 28 e 29 contem as concentração de entrada e saída do H₂S nos filtros.

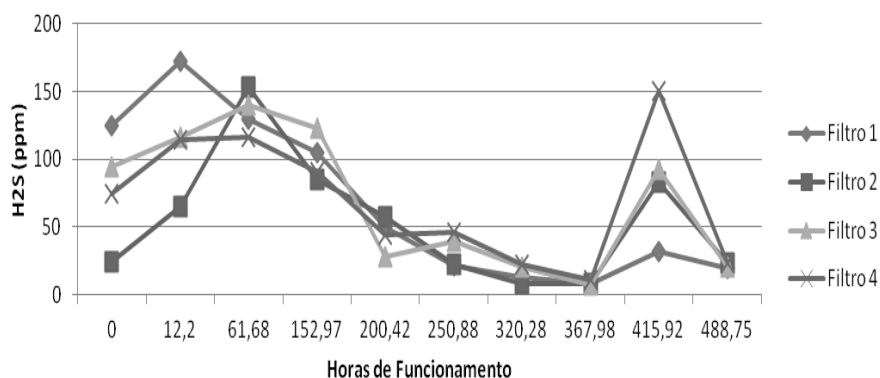


Figura 49 – Entrada de H₂S na entrada dos filtros

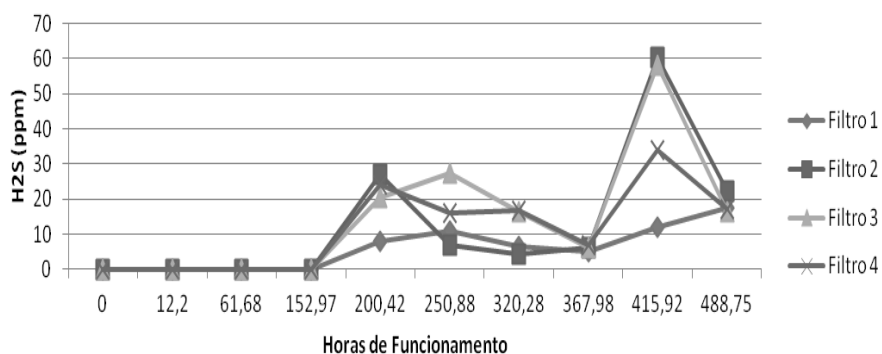


Figura 50 – Saída de H₂S dos filtros

Tabela 28 – Concentração de H₂S na entrada dos filtros

106										
Filtro 1										
Horas de Funcionamento	0	12,2	61,68	152,97	200,42	250,88	320,28	367,98	415,92	488,75
H ₂ S (ppm)	124,92	171,72	129,35	104,86	50,12	21,59	12,72	8,11	31,61	19,66
Desvio Padrão	±1,43	±2,47	±30,14	±8,42	±4,45	±1,64	±0	±1,11	±0	±1,09
Filtro 2										
Horas de Funcionamento	0	12,8	61,73	153,62	201,03	251,93	321,52	369	417	489,77
H ₂ S (ppm)	24,29	64,58	153,65	85,2	57,83	22,65	7,71	7,72	82,89	23,52
Desvio Padrão	±1,39	±18,14	±1,96	±8,73	±1,09	±3,13	±0,54	±1,65	±3,27	±1,09
Filtro 3										
Horas de Funcionamento	0	13,4	63	154,17	202,8	253	322,48	370	417,95	490,82
H ₂ S (ppm)	94,45	116,05	139,76	122,99	27,96	39,32	20,82	7,32	92,15	20,05
Desvio Padrão	±5,44	±4,91	±16,58	±2,22	±3,01	±2,18	±1,63	±1,09	±1,1	±1,16
Filtro 4										
Horas de Funcionamento	0	14,02	63,58	154,67	203,94	254,04	323,53	371,01	419,01	491,83
H ₂ S (ppm)	74,41	114,12	116,05	90,22	43,95	45,88	21,98	10,8	150,75	22,75
Desvio Padrão	±5,57	±3,27	±9,27	±1,81	±4,36	±0,54	±1,1	±0,54	±1,1	±1,1

Tabela 29 – Concentração de H₂S na saída dos filtros

		Filtro 1									
Horas de Funcionamento	0	12,2	61,68	152,97	200,42	250,88	320,28	367,98	415,92	488,75	
H ₂ S (ppm)	0	0	0	0	8	10,99	6,46	4,91	11,95	17,54	
Desvio Padrão	±0	±0	±0	±0	±0	±0,54	±1,1	±0	±0,4	±0	
		Filtro 2									
Horas de Funcionamento	0	12,8	61,73	153,62	201,03	251,93	321,52	369	417	489,77	
H ₂ S (ppm)	0	0	0	0	26,99	6,84	4,14	6,07	60,53	22,17	
Desvio Padrão	±0	±0	±0	±0	±2,73	±1,64	±0	±0,55	±0,55	±0,43	
		Filtro 3									
Horas de Funcionamento	0	13,4	63	154,17	202,8	253	322,48	370	417,95	490,82	
H ₂ S (ppm)	0	0	0	0	20,24	27,23	16,39	6,07	58,215	16,39	
Desvio Padrão	±0	±0	±0	±0	±2,02	±1,84	±1,63	±0,55	±0,54	±1,16	
		Filtro 4									
Horas de Funcionamento	0	14,02	63,58	154,67	203,94	254,04	323,53	371,01	419,01	491,83	
H ₂ S (ppm)	0	0	0	0	23,9	15,9	16,77	6,85	34,12	16,97	
Desvio Padrão	±0	±0	±0	±0	±1,73	±3,14	±1,09	±0,54	±0	±1,44	

9.2 ANEXO II

Tabela 30 – Eficiência de remoção de H₂S real e teórica dos filtros

Filtro 1		Filtro 2		Filtro 3		Filtro 4	
Eficiência de remoção (%)	Eficiência de remoção teórica (%)	Eficiência de remoção (%)	Eficiência de remoção teórica (%)	Eficiência de remoção (%)	Eficiência de remoção teórica (%)	Eficiência de remoção (%)	Eficiência de remoção teórica (%)
100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100
84,04	62,41	53,33	41,59	27,61	26,05	45,62	45,07
49,10	56,97	69,80	38,62	30,75	25,66	65,34	44,93
49,21	49,48	46,30	34,55	21,28	25,13	23,70	44,75
39,46	44,33	21,37	31,78	17,08	24,76	36,57	44,62
62,20	39,16	26,98	28,98	36,83	24,39	77,37	44,49
10,78	31,30	5,74	24,73	18,25	23,83	25,41	44,29

9.3 ANEXO III

Foi realizada a análise de variância para saber se houve diferença significativa entre a eficiência dos filtros (Tabela 31), seguida de um teste de Tukey (Tabela 32) para avaliar qual dos filtros obteve o melhor desempenho, estes testes foram realizados no programa SISVAR.

Tabela 31 – Análise de Variância

Fontes de variação (FV)	Graus de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)	F calculado (Fc)	Pr>Fc
Tratamento	3	1.144827	0.381609	0.955	0.4245
Erro	36	14.386850	0.399635		
Total corrigido	39	15.531677			

Número total de observações = 40

Tabela 32 – Teste de Tukey

Tratamentos	Médias	Resultados dos testes
1	0.994	A1
4	0.674	A1
2	0.623	A1
3	0.552	A1
Erro padrão		0,2

9.4 ANEXO IV

Revista Labor & Engenho

ISSN: 2176-8846

L & E

v.7, n.4, 2013

Use of construction waste in the removal of Hydrogen Sulfide

Larissa Helena da Rocha Meira



M.Sc. student in Environment and Water Resources at the Federal University of Itajubá (UNIFEI). Itajubá [MG], Brasil. <laribiomedica@gmail.com>.

Herlane Costa Calheiros



Professor and researcher at the Federal University of Itajubá (UNIFEI). Av. BPS, 1303, Pinheirinho neighborhood. Itajubá [MG], Brasil. <h2c@unifei.edu.br>.

XI Brazil-Japan International Workshop. IFSP-Caraguatatuba; Universidade Estadual de Campinas; Gifu University; Tokyo University of Agriculture and Technology. Caraguatatuba [SP], Brasil. 11/09/2013. [Conpadre n.16/2013].

Abstract

The human being has been using the biodegradation principle into the effluent sewage treatment in order to achieve the standards of quality required for the release of effluent in the water bodies' receivers. However, under anaerobic conditions, there is the formation of gaseous compounds such as carbon dioxide and methane, the damage happens when the effluent contains sulfur compounds, resulting in the formation of sulfide hydrogen, toxic gas, offensive and corrosive odor, requiring treatment. This paper presents an overview of the use of the construction waste, which should receive special attention in the management of solid waste, the removal of this gas, presenting a potential field of study, given the high rates and low efficiency obtained cost of implementation and operation.

Keywords: wastewater treatment, biogas, alkaline system, H₂S.

Introduction

For a long time the raw sewage has being released into the receiving bodies or soil, however when there is no proper treatment it might occur the deterioration of the environment as a whole or, as the characteristics of the effluent and environmental conditions, it can be purged by the action of microorganisms that reduce the matter (ANDRADE NETO and CAMPOS, 1999).

Observing the action of these degrading microorganisms, which promotes a series of anabolic and catabolic reactions to convert the organic matter, human beings started to use them in effluent treatment plants (WWTP), resulting into the reduction of the hydraulic retention time and increasing the efficiency of degradation reactions, getting faster and effective treatment, reaching the standards established by the specific legislations. However, when the treatment occurs in the absence of oxygen catabolism there is the formation of gaseous compounds such as carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) (ANDRADE NETO and CAMPOS, 1999; MIKI, 2010).

The anaerobic systems have some advantages when compared to the aerobic system (table 1), mainly in the categories of implementation and operation costs and area demanding for its operation, on the other hand they produce large amounts of

biogas, which depending on their composition can exhale a bad odor, among other problems. It is estimated that in the anaerobic treatment the conversion rate of organic matter into biogas is within 70 to 90%, from the rest it is expected from 5 to 15% to be incorporated into the sludge and from 10 to 30% is not degraded as shown in figure 1 (CHERNICHARO *et al.*, 1999, 2001).

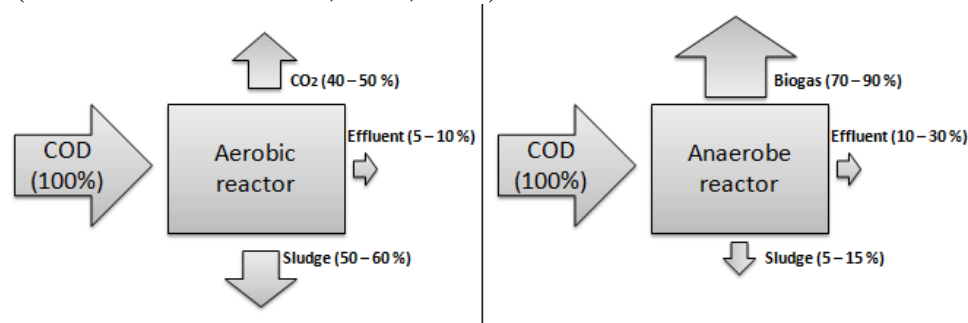


Figure 1 - Differences of the conversion in aerobic and anaerobic systems
Source: Chernicharo *et al.* 2001

Table 1 - Advantages and disadvantages of the anaerobic treatment

ADVANTAGES	DISADVANTAGES
Low cost to install and operate	Long time to match system
Efficient removal of BOD and COD with a 65-75% range	
Easy operability	Exhaling of bad odors
Easily dehydrated sludge	Post-treatment is required
Small area for its construction and operation	
Little solids production	Low toxic loads toleration
Quick restart after long stagnation	

Source: Cernicharo *et al.* 1999

Recalling that in the absence of oxygen for the production of gaseous compounds, mainly CO₂ and CH₄ as a result from the biological degradation of organic matter it is important to note that the CH₄ may be used as biofuel. However, when the effluent contains sulfur compounds, the reaction of this substrate with bacterial sulforeductoras combined with anaerobic condition results into the formation of hydrogen sulfide gas (H₂S), a process called sulfidogenic. This gas is toxic, smelly (characteristic odor of rotten eggs) and corrosive. Generally, the biogas produced during the anaerobic digestion contains from 70 to 80% of methane, 10 to 25% of nitrogen, 5 to 10% of dioxide carbon and sulfide hydrogen in the range from 0.11 to 0, 39% (AGRAWAL, HARADA and OKUI, 1997; GLÓRIA, 2009; NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME and LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2006; SOUZA, 2010).

To use the biogas for power generation, it must be purified (mainly for the removal of water and sulfide hydrogen) with the goal of raising its calorific value and increase the lifetime and performance of equipment and power generation facilities

(COELHO *et al.*, 2006).

Equation 1 represents the sulphate reduction process which results into the formation of H₂S (ALVES *et al.*, 2004).

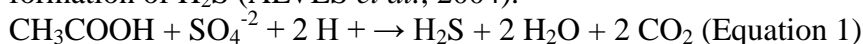


Table 2 contains the main advantages and disadvantages of sulfide hydrogen formation in the anaerobic treatment.

Table 2 - Advantages and disadvantages of the formation of H₂S

ADVANTAGES	DISADVANTAGES
Removal of oxidized sulfur compounds (sulfate, sulfite and thiosulfate)	Reduction of COD removal efficiency
	Corrosion
Removal of heavy metals	Accumulation of inert material such as metal sulfides in the sludge
	Decrease in methane formation
Metal sulfide precipitation	Decreases the quality of biogas, requiring its removal
	Exhale odor
	Toxic potential

Source: POL *et al.* (1998)

The WWTPs that use the anaerobic treatment produce biogas. However, the untreated biogas emission into the atmosphere creates a problem relating to the stations which are installed near the housing area as the population has rejected these practices due to the presence of odor, health problems associated to odoriferous substances and estate speculation (BELLI FILHO and LISBOA, 1999; BELLI FILHO *et al.*, 1999; LILIAMTIS and MANCUSO, 2003; SILVA, 2007).

Krischan, Makaruk and Harasek (2012) highlight the importance of studying a technique that is selective for H₂S removal and uses cheap and environmentally safe reagents.

This article presents an overview of the potential use of construction waste, which is a problem for solid waste management during the hydrogen sulfide gas treatment.

Hydrogen sulfide and its main characteristics

Studies have been conducted to better understand the effect of hydrogen sulfide on the human body when exposed to low concentrations since the biggest part of the investigations are performed after leakage accidents of this gas. There are also researches aiming to evaluate occupational exposures in limited populations. It is known that the population that is the most susceptible to the effects of toxic H₂S are fetuses, cardiac, asthmatic children (large volume of inspired air in relation to their weight) and alcohol consumers (SANDRES and MAINER, 2009; WHO, 2003).

In the human body that gas penetrates the alveoli wall reaching then the bloodstream, where it is neutralized and oxidized. However, in the presence of enzymes that contain metals, this gas can react culminating into metal sulfides formation, which leads to sensitivity loss. In more severe cases, when the concentration of inhaled H₂S exceeds the body's ability to oxidize it, hydrogen sulfide remains in its original structure resulting in neurological effects and it can lead to respiratory arrest and consequently death (MAINIER and VIROLA, 2005).

Table 3 contains the main effects of hydrogen sulfide on human health according to the inhaled concentration and exposure time.

Table 3 - Effects on human health due to H₂S exposure

H ₂ S CONCENTRATION (PPM)	EXPOSURE TIME	EFFECT IN HUMANS
0,05 to 5	1 minute	Detection of characteristic odor
10 to 30	6 to 8 hours	Eye Irritation
50 to 100	30 minutes to 1hour	Conjunctivitis, breathing difficulties
150 to 200	2 to 15 minutes	Loss of smell
250 to 350	2 to 15 minutes	Eye Irritation
350 to 450	2 to 15 minutes	Unconsciousness, convulsions
500 to 600	2 to 15 minutes	Breathing and circulatory disturbances
700 to 1500	0 to 2 minutes	Collapse, death

Source: MAINIER and VIROLA, 2005

Campagna *et al.* (2004) conducted a survey in order to correlate the exposure of the citizens from South Dakota and Sioux, during the years 1998 and 2000, to reduced sulfur compounds and to H₂S with the increase in cases of asthma and other respiratory diseases. The authors came to an association among these compounds with the studied effects, requiring the protection of the residents who live in areas where there is the emission of these compounds.

On the other hand, Liliantis and Mancuso (2003) studied the odor perception of hydrogen sulfide coming from a wastewater treatment plant in the city of Pereira Barreto - São Paulo. The authors reported that there was a complaint of the odor of "rotten eggs" in addition to health problems, such as headaches, nausea, changes of mood and dizziness, and these symptoms disappeared when the WWTP started applying ammonium nitrate to minimize such odors.

Besides health problems, the hydrogen sulfide is potentially corrosive and it can cause chemical corrosion (it occurs in the absence of water) or electrochemical corrosion where hydrogen sulfide acts directly on metal, concrete, or other compounds present in the structures of the stations and structures close to the gas emitting source (LAHAV *et al.*, 2004; SANDRES and MAINIER, 2009).

According to the Environmental Protection Agency (EPA, 1991) this gas can quickly cause damage to concrete, metal pipes, equipment, instruments and electrical control and in large quantities.

A case study in Burdekin Shire Council (North Queensland, Australia) identified a number of failures that occurred in the tubes of the sewer / storm water and sluice gates, culminating into the break of 345 meters from the main pipe system. After the event the tubing was covered with PVC before reestablishing the sewage flow, because it was detected that the corrosion occurred due to the presence of hydrogen sulfide in the system which is operated under gravity (CHANDLER and TICKNER, 2011).

Civil Construction Waste in H₂S Removal

One way that has been used to treat hydrogen sulfide gas is the use of an alkaline system where the gas passes through a column containing the reagent material. The choice of an alkaline compound is based on the fact that this condition facilitates the absorption / adsorption (CANAS, 1986; NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME and LÓPEZ-HERNÁNDEZ, apud MANSFIELD *et al.*, 1992).

Furthermore, Chernicharo *et al.* (2010) claims that the adsorption presents a moderate cost, easy operability, requires a small area for its construction, it also requires little retention time, and it is stable and can remove the gas in a selective way depending on the applied adsorbent.

Participating countries of ECO 92 pledged with certain measures contained in Agenda 21. An important aspect of this text of this commitment is the highlight of the importance of recycling through a plan for solid waste management, and knowing that over 50% of this waste is originated from construction and demolition, studies that aim for a way to reuse the same are vitally important. A worrying factor around these residues is the fact that civil works will always exist because there are always constructions, demolitions and renovations (MENEZES; PONTES; AFONSO, 2011).

Unfortunately, one of the ways to dispose these wastes is their placing into vacant lots, public areas and water bodies. Another major part is discarded in landfills, which can cause the contamination of the area if its composition contains harmful materials such as solvents and fluorescent lamps. Generally, these wastes contain concrete, plaster, wood, cement, pipes among other materials depending on the type of work (MENEZES; PONTES; AFONSO, 2011).

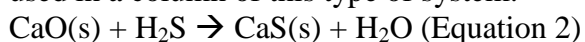
Table 4 contains the percentages of the types of construction and demolition waste.

Table 4 - Percentage of waste from construction and demolition

Residue / PERCENTAGE	
SOIL / 32 %	
CERAMIC / 63 %	CONCRETE / 13%
	MORTAR (hardened cement and lime) / 40%
	POTTERY (bricks, tiles, ceramics, tile, glass, plaster) / 47%
OTHER (metals and organic materials) / 5 %	

Source: MENEZES; PONTES; AFONSO (2011)

According to Table 4, it can be seen that most of the residues belong to the group of ceramics, and among them there are alkaline materials such as calcium oxide (CaO - lime), which can react with hydrogen sulphide according to the equation 2 (EFTHIMIADIS and SOTIRCHOS, 1992) and therefore it is a good compound to be used in a column of this type of system.



Other material of potential use would be the concrete because it has similar alkaline characteristics to lime, making its study interesting in the hydrogen sulfide removal (XU; TOWNSEND; BITTON, 2011).

On the other hand, mortar can also be reused for the removal of hydrogen sulfide,

since it is composed of mineral aggregates and binders, such as cement, hydrated lime, hydraulic lime, gypsum and chemical adjuvants (Paul, 2006).

Some research has been conducted in order to understand the reaction of calcium oxide with H₂S, like Efthimiadis and Sotirchos' (1992), who investigated through thermogravimetry and structural study of nonreactive solid after the biogas adsorption process, the reaction from lime derivatives (with a high content of calcium carbonate > 95%) with a mixture containing the hydrogen sulfide and nitrogen gases (N₂). The calcination was carried out in the temperature range of 750-850 ° C and sulfation occurred at temperatures from 650 to 750 ° C. The authors noticed that there is a strong correlation between particle size and rate of CaO reactivity, because smaller particles (53-105 μm) had a bigger conversion rate of CaS to CaO in a shorter period of time when compared to particle with sizes of 210-350 micrometers. In addition, they also could conclude that the calcination temperature influences the subsequent reactions, however the temperature of sulfation showed no significant relation to the conversion process, because at different temperatures the conversion rates were close, reaching its maximum efficiency at about 5 minutes for smaller particles (up to 100% conversion) and 10 minutes for the larger particles (with conversion to the order of 80%).

Another study in this aspect is Sohn and Won's (1985), who evaluated the reaction of CaO with hydrogen sulfide through a thermogravimetric experiment, for this they used H₂S with 99.5% purity, along with helium (99, 9955 purity), hydrogen gas (99.98% pure) and calcium oxide in a single batch. They observed that for a quantity of powdered CaO 46 ± 1.3 mg and 750 ° C and higher flow rates of 1.03 dm³ per minute, the speed of the reaction is independent of the flow rate of gas. They also verified that the sample of lime with a lower moisture content has a lower reaction rate than a sample with a higher moisture content, for example, the initial reaction rate of a sample of lime with initial moisture content 13.9% was about nine times greater than one of a sample with a moisture content of 0.9%, this may be due to the increased contact surface (porosity). Another study reported that the reaction rate increases with increasing temperature, with an initial rapid reaction followed by a period of very low speed. Finally, they could also conclude that the higher the concentration of H₂S, the higher the conversion rate and the reaction of the lime powder with hydrogen sulfide has an energy of energy of 76.1 kJ / mol.

In the field of the use of construction waste and construction and demolition in the removal of hydrogen sulfide, some researchers have obtained significant results, such as Xu, Townsend and Reinhart (2010) who concluded in his research that the cover of landfill with sandy soil modified with hydrated Lime (1% to 3%) results in an efficiency of 90% adsorption of H₂S after 10 minutes.

Yang *et al.* (2006), on the other hand, declare in their study that the concrete present in landfill reduces the production of hydrogen sulfide by the increase of pH, discouraging the action of bacteria sulforeductoras, or performing a process of adsorption or absorption of this gas.

And Plaza *et al.* (2007), in their study, investigated kinds of materials for covering landfill and evaluated that the thin concrete (particles 2.5 centimeters or less) was obtained in 99.3% efficiency in removing hydrogen sulfide, and is more efficient than the thick concrete (particles 2.5 centimeters or more) who obtained the removal rate of 2.4%.

Finally, Xu, Townsend and Reinhart (2010) conducted a field study and in laboratory scale, in order to test different soil covers for landfill that reduce the emission of hydrogen sulfide gas (H₂S). First of all, in the study field, emissions of H₂S were

measured in a landfill with different cover crops, then the experiment was conducted in a laboratory in order to support the results obtained in the field. They evaluated the use of sandy soil, compost yard, thin concrete, sandy soil modified with hydrated lime (1% and 3%) and sandy soil modified with 10% of agricultural lime (CaCO_3), as a landfill cover to mitigate the emission of hydrogen sulfide. They concluded that the thin concrete was the most efficient in the removal of hydrogen sulfide, reaching 90% in 5 minutes adsorption.

Final considerations

It is possible to notice that most of the work that uses construction waste in hydrogen sulfide removal is focused on the use of these ones as landfill cover, however, this idea can be used and apply the use of these materials in alkaline systems columns that can be used in wastewater treatment plants, as a cheap and effective alternative in of H_2S treatment, avoiding problems associated with corrosion coming from this gas and its toxic effects to human beings.

Finally, it's concluded that the study of construction waste is very important for this purpose, because this system is easy to be operated, has a low cost and is environmentally correct.

Keywords: wastewater treatment, biogas, alkaline system

Acknowledgements

This research was supported by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and the Sanitation Research Group at Itajubá Federal University (GES/UNIFEI)

References

- AGRAWAL, L. K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of dilute wastewater in a UASB reactor at a moderate temperature: performance aspects. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 83, n. 2, p. 179 -184, 1997.
- ALVES, H. B.; MOCHIDA, G. A.; CRUZ, G. J. G.; DUMA, M.; GOMES, C. S. Precipitação química e cloração para combate a maus odores em estações de tratamento de esgoto anaeróbias. **Sanare - Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v. 21, n. 21, p. 19 – 32, 2004.
- ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R. Introdução. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 1 – 28.
- ATTAR, A.; DUPUIS, F. The rate and the fundamental mechanisms of the reaction of hydrogen sulfide with the basic minerals in coal. **Industrial Engineering Chemistry Process Design Development**, v. 18, n. 4, p. 607 – 618, 1979.
- BELLI FILHO, P.; COSTA, R. H. R. C.; GONÇALVES, R. F.; FILHO, B. C.; LISBOA, H. M. Tratamento de odores em sistemas de esgotos sanitário. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 1 – 28.
- BELLI FILHO, P.; LISBOA, H. M. **Odor e desodorização de estações de tratamento de efluentes líquidos**. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999, Rio de Janeiro, p. 694 – 701.
- CAMPAGNA, D.; KATHMAN, S. J.; PIERSON, R.; INSERRA, S. G. ; PHIFER, B. L.;

- MIDDLETON, D. C.; ZARUS, G. M.; WHITE, M. C. Ambient hydrogen sulfide, total reduced sulfur, and hospital visits for respiratory diseases in northeast Nebraska, 1998–2000. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**, v. 14, n. 2, p. 180 – 187, 2004.
- CANAS, C. G. Hydrogen sulfide removal from biogas with a fixed bed of rusted iron turnings. Thesis (Master of Applied Science) University of British Columbia, Vancouver, Canadá, 1986.
- CHANDLER, R.; TICKNER, G. **A case study of sewage odour and corrosion control in North Queensland**. In: Annual Water Industry Engineers and Operators Conference, 2011, Bendigo. **Proceedings online...** Available from: http://www.wioa.org.au/conference_papers/2011_qld/documents/Ross_ChandleC.pdf.
Acess on: 26 feb. 2013.
- 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.
- CHERNICHARO, C. A. L.; VAN HAANDEL, A. C.; AISSE, M. M.; CAVALCANTI, P. F. F. Reatores Anaeróbios de Manta de Lodo. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 155 – 198.
- CHERNICHARO, C. A. L.; VAN HAANDEL, A. C.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. Introdução. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. PROSAB, 2001. p. 1 – 12.
- COELHO, S. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; SILVA, O. C.; PECORA, V.; ABREU, F. C. Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto. In: Encontro de Energia no Meio Rural, 6., 2006, Campinas. **Proceedings online...** Available from: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022006000100070&lng=en&nrm=abn. Acess on: 18 Sep. 2013.
- EFTHIMIADIS, E. A.; SOTIRCHOS, S. V. Sulfidation of Limestone-Derived Calcines. **Industrial engineering chemical research**, v. 31, p. 2311 – 2321, 1992.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Hydrogen sulfide corrosion in wastewater collection and treatment systems**. Washington, Environmental Protection Agency, 1991. 130 p.
- GLÓRIA. R. M. **Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos**. 2009. 65 f. Dissertation (Master of Sanitation, Environment and Water Resources) - School of Engineering, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte.
- HEESINK, A. B. M.; VAN SWAAIJ, W. P. M. The sulphidation of calcined limestone with hydrogen sulphide and carbonyl sulphide. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 18, p. 2983 – 2996, 1995.
- KRISCHAN, J.; MAKARUK, A.; HARASEK, M. Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas. **Journal of Hazardous Materials**, p. 49 – 56, 2012.
- LAHAV, O.; LU, Y.; SHAVIT, U.; LOEWENTHAL, R. E. Modeling hydrogen sulfide emission rates in gravity sewage collection systems. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 11, p. 1382 – 1389, 2004.
- LILIAMTIS, T. B.; MANCUSO, P. C. S. A geração de maus odores na rede coletora de esgotos do município de Pereira Barreto: um problema de saúde pública. **Saúde e Sociedade**, v.12, n.2, p.86-93, jul.-dez. 2003.

- MAINIER, F. B.; VIROLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (h₂s) e o meio ambiente. In: II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2, 2005. **Proceedings online**. Available from: http://www.aedb.br/seget/artigos05/261_H2S.pdf. Access on: 25 feb. 2013.
- MENEZES, M. S.; PONTES, F. V. M.; AFONSO, J. C. Panorama dos resíduos de construção e demolição. **RQI**, p. 17 – 21, 2011.
- MIKI, M. K. Dilemas do UASB. **Revista DAE**, n. 183, p. 25 – 37, 2010.
- MONTEIRO, L. F. S. **Controle de odores no sistema de saneamento básico dos SMAS de Peniche**. 2009. 168 f. Dissertation (Master in Chemical and Biochemical Engineering) - Faculty of Science and Technology, New University of Lisbon, Lisbon.
- NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. **Environmental Science and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 93 – 114, 2006.
- PAULO, R. S. V. N. **Caracterização de argamassas industriais**. 2006. 149 f. Dissertation (Master of Environmental Management, Materials and Waste Recovery) - University of Aveiro, Aveiro.
- PLAZA, C.; XU, Q.; TOWNSEND, T.; BITTON, G.; BOOTH, M. Evaluation of alternative landfill cover soils for attenuating hydrogen sulfide from construction and demolition (C&D) debris landfills. **Journal of Environmental Management**, v. 84, p. 314 – 322, 2007.
- POL, L. W. H.; LENS, P. N. L.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**, n. 9, p. 213 – 224, 1998.
- SANDRES, G. C.; MAINIER, F. B. Sistema de gestão integrado interno contra vazamentos acidentais de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em refinarias de petróleo. In: Congresso Nacional de Excelência em Gestão - Gestão do conhecimento para a sustentabilidade, 5, 2009, Niterói. **Proceedings online...** Available from: http://www.excelenciaemgestao.org/Portals/2/documents/cneg5/anais/T8_0156_0854.pdf. Access on: 25 feb. 2013.
- SILVA, A. B. **Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados**. 2007. 132 f. Dissertation (Master in Environmental Technology and Water Resources) - Faculty of Technology, University of Brasília, Brasília.
- SOUZA, C. L. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB**. 2010. 147 f. Thesis (Doctorate in Sanitation, Environment and Water Resources) - School of Engineering, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte.
- WON, S.; SOHN, H. Y. Kinetics of the reaction between hydrogen sulfide and lime particles. **Metallurgical Transactions B**, v. 16b, p. 163 – 168.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Hydrogen sulfide: human health aspects. Geneva: World Health Organization, 2003. 38 p.
- XU, Q.; TOWNSEND, T.; BITTON, G. Inhibition of hydrogen sulfide generation from disposed gypsum drywall using chemical inhibitors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, p. 204 – 211, 2011.
- XU, Q.; TOWNSEND, T.; REINHART, D. Attenuation of hydrogen sulfide at construction and demolition debris landfills using alternative cover materials. **Waste Management**, v. 30, p. 660 – 666, 2010.
- XU, Q.; TOWNSEND, T.; REINHART, D. **Attenuation of hydrogen sulfide at**

construction and demolition debris landfills using alternative cover materials. Waste Management, v. 30, p. 660 – 666. 2010.

YANG, K.; XU, Q.; TOWNSEND, T. G.; CHADIK, P.; BITTON, G.; BOOTH, M. Hydrogen sulfide generation in simulated construction and demolition debris landfills: Impact of waste composition. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 56, n. 8, p. 1130 – 1138, 2006.

9.5 ANEXO V



ESTUDO SOBRE A APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE CÁLCIO NA PROTEÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

Meira, Larissa Helena da Rocha^{1} & Calheiros, Herlane Costa²*

Resumo – O óxido de cálcio, popularmente conhecido como cal, possui uma gama de aplicações, passando pela construção civil até chegar ao saneamento ambiental. Nesta vertente, podemos aplicar este óxido na remoção de íons, como fósforo, cádmio, zinco, entre outros, que prejudicam a qualidade dos corpos receptores. Por isto, este trabalho focou em apresentar um panorama geral da aplicação da cal nos últimos anos, na remoção de íons, com a finalidade de proteger nossos preciosos recursos hídricos.

Palavras-Chave – cal, corpos receptores, remoção de íons.

STUDY ON THE APPLICATION OF CALCIUM OXIDE ON THE PROTECTION OF WATER RESOURCES

Abstract – The calcium oxide, commonly known as lime, has a variety of applications, through building until reaching the environmental sanitation. In this respect, we can apply this in the removal of oxide ions, such as phosphorus, cadmium, zinc, among others, affecting the quality of the receiving bodies. Therefore, this work focused on presenting an overview of the application of lime in recent years, the removal of ions, in order to protect our precious water resources.

Keywords – lime, receiving bodies, removal of ions.

¹Afiliação: Mestranda em Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Itajubá, laribiomedica@gmail.com

²Afiliação: Professora e Pesquisadora da Universidade Federal de Itajubá, h2c@unifei.edu.br
Trabalho financiado com recursos da CAPES

INTRODUÇÃO

O óxido de cálcio (CaO), comumente chamado de cal, cal viva ou cal virgem, é utilizado em inúmeras atividades, tais como indústria petroquímica, construção civil e no saneamento, sendo utilizado desde a produção de argamassas até a estabilização de lodos biológicos. O hidróxido de cálcio (cal hidratada - $\text{Ca}(\text{OH})_2$) é o resultado da reação entre a cal e a água, possuindo aplicações semelhantes (BONELLI, *et al.*, 2006).

Nos primórdios de sua utilização no campo do saneamento, a cal era usada para minimizar o incômodo olfativo gerado por fossas e covas de animais domésticos. A partir de 1970, a literatura se tornou abundante sobre a eficácia deste óxido na estabilização de lodos produzidos nas estações de tratamento de água e efluente. Desde então a cal vem sendo amplamente utilizada no saneamento, com o intuito de estabilizar lodos biológicos (biossólidos), visto que após serem tratados estes podem ser utilizado para outros fins, como a agricultura e construção civil. A cal também vem sendo utilizada no tratamento do gás dióxido de enxofre (SO_2) o qual possui é tóxico, possui odor característico e irritante, podendo causar nasofaringite, bronquite crônica, fadiga, alterações olfativas e morte (TOMIELLO, 2008; NOLAND, *et al.*, 1978; KEY *et al.*, 1977; GALEA, 1964).

A cal também pode ser usada na remoção de vários íons, como fósforo, nitrogênio e alguns metais pesados, garantido a proteção dos corpos d'água. Outra prática no saneamento é a utilização deste composto na cobertura de aterros sanitários com a finalidade de remover o gás sulfeto de hidrogênio (H_2S - gás tóxico, corrosivo e com odor característico de ovo podre) que é emitido neste local a partir da reação do gesso com água e com a ação de bactérias sulforredutoras (XU, *et al.*, 2011; SILVEIRA *et al.*, 2008; PLAZA *et al.*, 2007; COUTO e NAVAL, 2006).

Por fim, outra linha de pesquisa estuda o uso de minerais como calcita, argonita, dolomita e siderita, que após serem elevados a altas temperaturas se decompõe dando origem a cal (calcinação). O óxido de cálcio reage com o H_2S , formando sulfeto de cálcio e água. (EFTHIMIADIS e SOTIRCHOS, 1992; ATTAR e DUPUIS, 1972).

O óxido de cálcio possui grande aplicação no saneamento com o intuito de minimizar os impactos gerados pelos resíduos de atividades como tratamento de efluente e de resíduos sólidos, diminuindo os impactos ao meio ambiente e aos seres humanos. Uma de suas aplicações contempla a remoção de íons que deterioram a água, garantindo portanto a proteção dos recursos hídricos. Tendo em vista o que foi exposto, o objetivo do presente artigo é apresentar um panorama de como a cal está sendo aplicada nos últimos anos com a finalidade de proteger os corpos d'água, a partir da remoção de determinados íons.

REMOÇÃO DE ÍONS

Uma das linhas de pesquisa do uso do óxido de cálcio está ligada a necessidade de haver um pós-tratamento de efluentes que foque na remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) a fim de se proteger os corpos receptores e atender os parâmetros da legislação vigente sobre lançamento de efluente presente na Resolução CONAMA 430/11. O excesso de nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo) no corpo receptor desencadeia o processo de eutrofização, que consiste basicamente no crescimento excessivo de algas e plantas, sendo que este processo pode ser aceitável, desde que não modifique significativamente a concentração de oxigênio disponível, pois isto pode culminar na morte dos seres vivos que ali habitam (AGOSTINHO *et al.*, 2012; KLEIN e AGNE, 2012; BRASIL, 2011; COUTO e NAVAL, 2006).

Couto e Naval (2006) avaliaram a utilização de Ca(OH)_2 na remoção de fósforo e nitrogênio do efluente tratado em um reator anaeróbio tipo manta de lodo (tipo UASB), seguido de um filtro anaeróbio na estação de tratamento de esgoto Brejo Comprido, Palmas – TO. Para isto, foi construída uma unidade de pós-tratamento composta por quatro floculadores hidráulicos tipo “chicanas” de fluxo vertical seguidos de tanques de decantação, onde o efluente recebeu aeração por sistema de ar comprimido. A cal hidratada foi utilizada para promover a precipitação, em concentração ótima para manter o pH entre 8,8 e 9,4. Fernandes *et al.* (2012) pesquisaram a aplicação de Ca(OH)_2 para remoção de fósforo de efluente proveniente de suinocultura do Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves da Embrapa em Concórdia – SC, para isto eles adicionaram a 500 mL da amostra de efluente, 5 mL de Ca(OH)_2 na dosagem de 2% massa/volume e testaram a eficiência de remoção numa faixa de pH variando entre 8 e 10,5. Yamashita *et al.* (2013) analisaram a remoção simultânea de cor, fósforo e desinfecção de efluentes provenientes da criação de suínos, com um agente sintetizado composto por sílica amorfa e cal hidratada. Este composto foi adicionado a 200 mL do efluente na proporção de 0; 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0% massa/volume, o pH foi ajustado pela adição de ácido clorídrico para ficar em um intervalo entre 2 e 12, tendo em vista que o pH original era de aproximadamente 12,3. As razões molares (Ca/Si) do composto sintético testadas foram de 0,94; 1,18; 3,44 e 5,27 e as concentrações de fosfato utilizadas foram de 34 e 287 mg /L. A Tabela 1 sintetiza os principais resultados encontrados por estes autores, bem como a respectiva conclusão.

Tabela 1 – Resultados e conclusões sobre remoção de fósforo e nitrogênio

Autor (Ano)	Resultados	Conclusões
Couto e Naval (2006)	Remoção de 85,91 % para o íon fosfato, porém para nitrogênio amoniacal a eficiência foi em torno de 38,81 %	A remoção foi satisfatória para o fósforo, e sugeriram o aumento do pH para se obter taxas mais elevadas de remoção de nitrogênio
Fernandes <i>et al.</i> (2012)	Remoção do íon fosfato de 90% em pH 8,5; superior a 98% em pH 10,5; maior que 96% em pH 9,0	Houve remoção satisfatória, sendo uma boa técnica para ser aplicada no Brasil.
Yamashita <i>et al.</i> (2013)	Pra dose de 2,0 % massa volume: Íon fosfato teve sua concentração inicial de 45 ± 39 mg/L, reduzida a níveis indetectáveis, o carbono orgânico total foi reduzido de 99 mg/L para 37,9 mg/L, eficaz na remoção de cor e na inativação de bactérias heterotróficas totais e coliformes, não removeu compostos nitrogenados	O composto não induziu floculação, o que seria vantagem para o tratamento de lodos, podendo contribuir para resolver o problema de cor e remoção de fósforo e desinfecção de águas residuais.

A qualidade da água está relacionada também a contaminantes inorgânicos, sendo os metais pesados mais estudados, pois estes possuem certo grau de toxicidade, causando impactos em toda vida aquática e refletindo na saúde humana. Estes metais podem ser micronutrientes essenciais, contudo sua bioacumulação geram efeitos tóxicos, ou podem ser naturalmente tóxicos. Um grande problema associado a estes compostos é que eles não são degradáveis, acumulando-se no ambiente. Apesar de ocorrerem naturalmente, as atividades antropogênicas, como as indústrias e a mineração, têm acarreta-

do um aumento destes nos meios aquáticos (RIBEIRO *et al.*, 2012; OLIVEIRA e HORN, 2006)

Silveira, *et al.* (2008) estudaram o uso de cal calcítica para precipitação de íons metálicos (alumínio, manganês, ferro) presente na água de uma mina de carvão extinta (SS-16 em Criciúma - SC) e de sais de alumínio e cal para precipitação do íon sulfato em pH 12, sendo utilizado para floculação polímeros Qemifloc 1020 PWG (não iônico) e o FLONEX 9045 (catiônico de alto peso molecular) e oleato de sódio ou ácido oleico como catalisadores na captura dos flocos. Os autores observaram remoção de sulfato de 360 mg/L para concentrações entre 100 e 200 mg/L, além de uma eficiência superior a 90% para remoção de metais, concluindo que a neutralização com cal para precipitação química, seguida por floculação e flotação com microbolhas ou sedimentação lamelar, se mostrou um sistema eficaz, de baixo custo e fácil operabilidade, fazendo com que a água pudesse ser reaproveitada.

Yao *et al.* (2009) propuseram o uso de materiais geológicos para remoção de metais pesados, tais como cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) resultantes de atividades metalúrgicas e de mineração. Para isto, eles utilizaram areia e três tipos distintos de calcário: dolomítico (CaO: 45% -54%), de magnésio (CaO: 50% -72%) e o puro (CaO: 67% -90%). Eles utilizaram águas residuais com metais sintéticos na seguinte proporção: 2 mg/L de Cu, 10 mg/L de Zn, 9 mg/L de Cd e 10 mg/L de Ni. Após ensaios preliminares, os autores concluíram que o calcário puro com partículas entre 0,55 a 0,25 mm foi o mais eficiente, foram então avaliadas diferentes quantidades de calcário puro (0,5, 1 e 2 g), com variação da temperatura de 20 a 50° C. Eles concluíram que o calcário puro (67 a 90 % de CaO em sua composição) foi o mais eficiente e barato, obtendo taxas de remoção de 58,6% para Cd, 100% para Cu, 47,8% para Ni e 36,8% para Zn à 20°C e com pH ideal em torno de 8,9 a 9,1.

Chen *et al.* (2009) adicionaram cinzas volantes (SiO₂ 42,5 %, Al₂O₃ 28,3 %, Fe₂O₃ 11,1 %, CaO 7,5 %, MgO 2,2 %, TiO₂ 1,9 %, K₂O 0,4 %, Na₂O 0,4 %, e SO₃ 0,3 %) e cal (98 % de pureza), seguido de carbonatação, para remover Cu (II), crômio III (CrIII), chumbo (PbII) e Zn (II) de solução sintética com concentração destes de 100 mg/L e pH em torno de 2 a 2,7. Foram adicionadas 0,1 g de cinzas volantes a cada 200 mL da solução e, em seguida, adicionou-se cal sem uma medida padrão, sendo a carbonatação desta mistura (efluente sintético + cinzas volantes + cal) feita em atmosfera de dióxido de carbono de 99,9% mantida a uma pressão de 0,2 Mpa. Os autores observaram que a taxa de remoção para concentrações de 10% de cinzas volantes e de 900mg/L de cal ficou entre 97,14 a 98,54%, já para pH ente 7 e 11, e com a presença da carbonatação a remoção foi na ordem de 99,37 a 99,69%. Com isso eles concluíram que a técnica foi bem sucedida para remoção de metais pesados.

Guo *et al.* (2006) estudaram a substituição do hidróxido de sódio (NaOH) por CaO e óxido de magnésio (MgO) no processo de remoção e recuperação de cromo trivalente Cr³⁺ de efluentes gerados no processo de curtimento, sendo estes usados na etapa de precipitação, sendo adicionados, sem concentração padrão, a amostra de 250 mL e misturados até sua completa dissolução. Os autores obtiveram resultado de 99% de remoção do Cr³⁺ e de aproximadamente 60% de recuperação deste, sendo que estes resultados foram obtidos em menores espaços de tempo e com menor produção de lodo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como pode-se observar, o óxido de cálcio vem sendo aplicado na remoção de íons cuja concentração fora dos limites permitidos causa impactos negativos ao meio ambiente aquático, assim como em todo ambiente por ele afetado, como solos e também

refletindo na saúde humana.

Por ser de baixo custo, fácil operabilidade e atingir altas eficiências na remoção destes elementos, a cal constitui um bom material para remoção de fósforo, cádmio, cromo entre outros elementos prejudiciais aos recursos hídricos e todo ambiente que ele afeta.

REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, L. C. L.; NASCIMENTO, L.; CAVALCANTI, B. F. Processo de mitigação de eutrofização do açude velho pela eletrólise. *Tecno-lógica*, v. 16, n.2, p. 98-107, 2012.
- ATTAR, A.; DUPUIS, F. The rate and the fundamental mechanisms of the reaction of hydrogen sulfide with the basic minerals in coal. *Industrial Engineering Chemistry Process Design Development*, v. 18, n. 4, p. 607 – 618. 1979.
- BRASIL, 2011. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 430, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), publicada em 16 de maio de 2011. Diário oficial da União, Brasília, DF.
- BONELLI, R.; DELPINO, R.; MIGOTO, M. *Manual prático uso da cal*. Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPAHN), projeto monumental, 2006. 15 p.
- COUTO, T. C.; NAVAL, L. P. Avaliação do desempenho de pós-tratamento químico empregando cal hidratada na remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal em efluentes de sistemas anaeróbios. In: *AIDIS; Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Sección Uruguay. Rescatando antiguos principios para los nuevos desafíos del milenio. Montevideo, AIDIS, 2006. p.1-5. Apresentado no Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 30, Punta del Este, 26-30 nov. 2006.
- EFTHIMIADIS, E. A.; SOTIRCHOS, S. V. Sulfidation of Limestone-Derived Calcines. *Industrial engineering chemical research*, v. 31, p. 2311 – 2321. 1992.
- FERNANDES, G. W.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; SZOGI, A.; VANOTTI, M.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. *Environmental Technology*, v. 33, n. 14, p. 1677–1683. 2012.
- GALEA, M. Fatal sulfur dioxide inhalation. *Canada medicinal association journal*, v. 91, p. 345 – 347. 1964.
- GUO, Z.; ZHANG, G.; FANG, J.; DOU, X. Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production*, v.14, p. 75-79. 2006.
- KEY, M. M.; HENSCHEL, A. F.; BUTLER, J.; LIGO, R. N.; TABERSHAW, I. R. *Occupational diseases: A guide to their recognition*. Edição Lorice Ede. Washington, U. S. department of health, education and welfare, 1977. 42 p.
- KLEIN, C.; AGNE, S. A. A. Fósforo: de nutriente a poluente! *Revista eletrônica em gestão, educação e tecnologia ambiental*, v. 8, n. 8, p.1713-1721. 2012.
- NOLAND, R. F.; EDWARDS, J. D.; KIPP, M. Full scale demonstration of lime stabilization. Ohio: Environmental Protection Agency (EPA), 1978. 75 p.
- OLIVEIRA, M. R.; HORN, A. H. Comparação da concentração de metais pesados nas águas do rio São Francisco em Três Marias, desde 1991 até hoje, relacionando a atuação da CMM-Três Marias. *Genomos*, v.14, n. -2, p. 55-63. 2006.
- ÖZYUĞURAN, A.; ERSOY-MERICBOYU, A. Using hydrated lime and dolomite for sulfur dioxide removal from flue gases. *Chemical Engineering Transactions*, v. 29, p. 1051 – 1056. 2012.

PLAZA, C.; XU, Q.; TOWNSEND, T.; BITTON, G.; BOOTH, M. Evaluation of alternative landfill cover soils for attenuating hydrogen sulfide from construction and demolition (C&D) debris landfills. *Journal of Environmental Management*, v. 84, p. 314 – 322. 2007.

RIBEIRO, E. V.; JUNIOR, A. P. M.; HORN, A. H. ; TRINDADE, W. M. Metais pesados e qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora – MG: Índice de contaminação. *Genomos*, v. 20, n. 1, p. 49-63. 2012.

SILVEIRA, A. N.; SILVA, R. D. R.; RUBIO, J. Técnicas para tratamento e alternativas de reúso de águas ácidas de minas de carvão. In: *Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*, 6, Porto Alegre, 2008.

TOMIELLO, E. C. *Análise dos resíduos sólidos de desarenador do tratamento preliminar de esgotos sanitários da cidade de Maringá – PR*. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana da Universidade Estadual de Maringá) Universidade Estadual de Maringá, UEM, Maringá, 2008.

XU, Q.; TOWNSEND, T.; BITTON, G. Inhibition of hydrogen sulfide generation from disposed gypsum drywall using chemical inhibitors. *Journal of Hazardous Materials*, v. 191, p. 204 – 211. 2011.

YAMASHITA, T.; AKETO, T.; MINOWA, N.; SUGIMOTO, K.; YOKOYAMA, H.; OGINO, A.; TANAKA, Y. Simultaneous removal of colour, phosphorus and disinfection from treated wastewater using an agent synthesized from amorphous silica and hydrated lime. *Environmental Technology*, v. 34, n. 8, p. 1017-1025. 2013.

YAO, Z.; ZHOU, L.; BAO, Z.; GAO, P.; SUN, X. High efficiency of heavy metal removal in mine water by limestone. *Chinese Journal Geochemical*, v. 28, p. 293 – 298. 2009.