



II-436 – QUANTIFICAÇÃO DAS TAXAS DE GERAÇÃO DE H₂S NO BIOGÁS E GÁS RESIDUAL DE REATORES UASB

Roberto Meireles Glória

Engenheiro Ambiental pela Universidade FUMEC. Mestrando em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UFMG.

Cláudio Leite Souza

Engenheiro Civil (UFV). Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG). Doutorando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG).

Sergio Francisco de Aquino

Químico (UFV). Doutor em Engenharia Química (Imperial College). Professor Adjunto do Departamento de Química da UFOP.

Rafaela Inez Veloso de Moura

Técnica em meio ambiente pelo CEFET-MG

Carlos Augusto de Lemos Chernicharo⁽¹⁾

Engenheiro Civil e Sanitarista (UFMG). Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade de Newcastle upon Tyne – UK. Professor Associado do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Av. do Contorno, 842, 7º andar - Centro - Belo Horizonte - MG - CEP: 30110-060 - Brasil - Tel: (31) 3409-1020 - e-mail: calemos@desa.ufmg.br

RESUMO

Pequenas e grandes estações de tratamento de esgotos podem apresentar problemas de maus odores para sua vizinhança. Por isso o monitoramento e controle de odor se tornam imprescindíveis em tais estações. Principalmente no tocante ao gás sulfeto de hidrogênio que pode ser considerado o principal composto causador de odores em estações de tratamento de esgoto, principalmente as que usam sistema anaeróbico de tratamento de efluentes. Para o melhor conhecimento e entendimento das rotas de sulfeto ao longo do reator anaeróbico do tipo UASB, este trabalho foi conduzido no sentido de se monitorar o sulfeto de hidrogênio e seus possíveis pontos de escape para a atmosfera ao redor do sistema de tratamento.

Os resultados obtidos mostraram que o ponto mais crítico de emissão de sulfeto para a atmosfera é a caixa de passagem que recebe o efluente do reator UASB. Portanto, salienta-se que não se deveriam promover turbulências excessivas nas canalizações que conduzem o efluente ao seu próximo destino.

PALAVRAS-CHAVE: controle de odor, reator UASB, sulfeto de hidrogênio.

INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas associados com o tratamento anaeróbico de águas residuárias ricas em sulfato é a produção de sulfeto de hidrogênio. Os esgotos domésticos podem conter concentrações de sulfato variando de 20 a 50 mg/L (BUISMAN *et al*, 1999) que, em condições anaeróbicas, é reduzido a sulfeto de hidrogênio (H₂S). Este, por sua vez, é um composto tóxico, incolor, com odor característico de ovo podre e que pode causar a corrosão. Dessa forma, os maiores problemas relacionados à emissão de H₂S(g) em reatores anaeróbicos referem-se ao odor percebido na vizinhança e à corrosão de estruturas metálicas e de concreto. Ademais, a presença de sulfeto no efluente provoca o aumento de DQO (AQUINO *et al*, 2005) e a sua perda por volatilização promove condições ambientais adversas, a exemplo da poluição do ar.

Na medida em que é formado no reator UASB, parte do H₂S(g) é coletado no interior do separador trifásico, sendo incorporado ao biogás. Uma outra parte, solúvel, entra no compartimento de decantação, podendo escapar para a atmosfera gasosa do reator ou ser liberado dissolvido no efluente.

Estudos anteriores (Souza *et al.*, 2006) indicaram que microrganismos oxidadores de sulfeto presentes na espuma formada em decantadores de reatores UASB poderiam contribuir para a diminuição da concentração de sulfeto em efluentes de reatores UASB. Estudos demonstram que a oxidação biológica do sulfeto de hidrogênio dissolvido (H₂S_(aq)) por bactérias quimiolitotróficas é mais rápida do que a oxidação química (Stal, 1995). Segundo Buisman *et al* (1990), enxofre elementar pode vir a ser o maior produto da oxidação biológica

de sulfeto sob baixas concentrações de oxigênio ($< 0,1$ mg/L). Esta característica pode ser encontrada no ambiente da espuma, onde se espera poder haver algum controle de odor por via biológica.

Neste sentido torna-se importante o monitoramento dos sulfetos no meio líquido e gasoso, e o melhor entendimento da dinâmica de geração e oxidação de sulfetos e possíveis pontos de emissões de odores. Deste modo, estratégias de gerenciamento e controle de odores e mitigação dos impactos negativos provocados pelo H_2S no ambiente podem ser tomadas, de forma a não comprometer a difusão da tecnologia anaeróbia e a garantir a melhoria na qualidade de vida das populações circunvizinhas a ETE's.

MATERIAL E MÉTODOS

O monitoramento do perfil do reator no que diz respeito as concentrações do sulfeto foi realizado em um reator UASB, em escala piloto, tratando esgotos predominantemente domésticos.

Para monitoramento do H_2S que escapa do decantador do reator UASB, foi instalada uma campânula transparente que permitiu a amostragem do gás.

O monitoramento do reator compreendeu, em sua totalidade, 6 pontos de amostragem (Figura 1), sendo 4 na fase líquida, para subsidiar discussões da fase gasosa, e 3 na fase gasosa. A Figura 1 mostra todos os pontos de amostragem no reator.

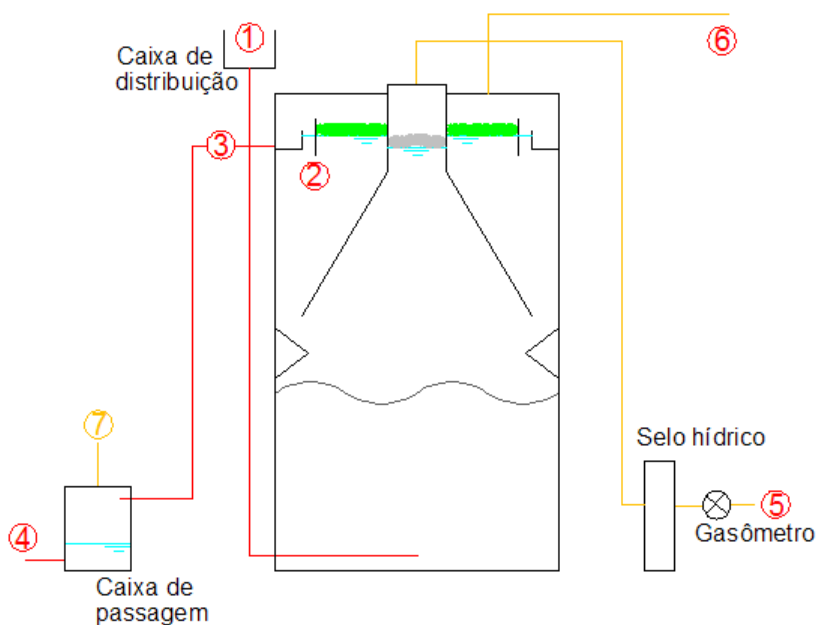


Figura 1: Pontos de amostragem do reator piloto

Parâmetros físico-químicos e condições operacionais

As coletas de amostras para análise de sulfetos e sulfato foram feitas pontualmente. Efetivou-se a determinação de sulfato seguindo-se o método turbidimétrico preconizado no *Standard Methods* (AWWA, 2005). O monitoramento dos sulfetos dissolvidos foi praticado por meio do método adaptado por Plas *et al* (1992).

Para fins comparativos, o reator UASB foi operado em duas fases distintas; a fase operacional 1, apresentando TDH de 7h, e a fase operacional 2, onde o TDH foi reduzido para 5h. Conseqüentemente, houve variação das velocidades ascensionais, imprimindo ao esgoto bruto e ao lodo do reator, diferentes condições hidráulicas



Quantificação de sulfeto na fase gasosa

O biogás produzido pelo reator UASB (ponto 5 Figura 1), era medido utilizando-se um gasômetro da marca Ritter. O fluxo de gás gerado era encaminhado para uma solução alcalina com pH aproximadamente 12 (250 mg de NaOH por litro de solução) contida em um lavador de gás de 500 ml. O tempo de lavagem do biogás, através da solução alcalina, foi de 10 minutos. Além do biogás, outros dois pontos passíveis de emissão de H₂S foram monitorados.

O ponto 6 da Figura 1 refere-se ao gás que escapa para o decantador do reator UASB e é emitido através de toda sua área superficial, podendo ser denominado de gás residual do decantador. Promoveu-se a passagem de ar atmosférico limpo, com fluxo de 3,2 L min⁻¹, durante 30 minutos, no espaço gasoso do decantador para promover uma limpeza inicial, após o que, aplicou-se um fluxo de 1,6 L/ min e esperou-se por 15 minutos. E então, seguiu-se os procedimentos de amostragem do gás com fixação, em solução alcalina, do sulfeto emitido na superfície do decantador, tal como feito para o biogás.

O ponto 7 da Figura 1 compreendeu o gás que estava dissolvido no efluente saído do reator e que escapou a partir da caixa de passagem externa, sendo denominado gás residual da caixa de passagem. Aplicou-se um fluxo de ar atmosférico de 1,6 L min⁻¹ na caixa de passagem durante 45 minutos. Da mesma forma, encaminhava-se o fluxo de gás gerado neste ponto para a amostragem e fixação dos sulfetos

Após a solubilização do sulfeto de hidrogênio, por meio da lavagem de gás, foi possibilitada a quantificação de sulfetos dissolvidos na fase líquida, utilizando-se o método colorimétrico padrão para esta análise.

De posse dos seguintes dados obtidos: concentração de sulfetos na fase líquida após lavagem (mg/L); volume de solução utilizada para lavagem do gás (L); densidade do H₂S à 25°C (mg/L); volume de gás produzido pelo reator durante período de lavagem, no caso do biogás, ou volume total de ar atmosférico injetado na fase gasosa, no caso dos gases residuais, calculou-se a concentração de sulfeto no gás que saiu da fase líquida e que foi para a fase gasosa. De posse desta concentração, da produção de biogás ou da vazão de bombeamento de gás e de cargas de DQO removida e de sulfato afluente, calcularam-se taxas de emissão de sulfeto com as unidades mgS/gDQOrem. e mgS/gSO₄afl.

RESULTADOS

Sulfetos na fase líquida

Para o monitoramento da fase líquida, o afluente apresentou baixas concentrações de sulfeto e altas concentrações de sulfato para ambas as fases operacionais. Ao longo da manta de lodo houve a redução de sulfato a sulfeto pela atividade biológica das BRS (bactérias redutoras de sulfato), com o aumento de 1,2 mg/L de sulfeto para 12,6 mg/L para fase 1 e aumento de 1,2 mg/L para 10,4 mg/L para a fase 2. Já o sulfato, neste mesmo trecho, diminuiu de 45,5 mg/L para 8,8 mg/L referente a fase 1; e de 43,2 mg/L para 8,6 mg/L para a fase 2, conforme mostra as Figuras 2 e 4.

Os resultados mostram ainda que a oxidação de sulfeto promovida pela camada de espuma, calculada pela diferença entre o ponto 2 e o ponto 3 foi pouco expressivo tanto para a fase 1 quanto para a fase 2, apresentando oxidação, respectivamente de 2,5 mg/L e 1,9 mg/L para as fases 1 e 2. Os resultados de sulfato confirmaram esta tendência, apresentando aumento inexpressivo de 1,4 mg/L e 3,5 mg/L, para as fases 1 e 2 (Tabela 1).

Tabela 1: Medianas das concentrações de sulfetos e sulfatos para as fases 1 e 2.

Amostra	Fase 1		Fase 2	
	Sulfeto (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Sulfeto (mg/L)	Sulfato (mg/L)
Ponto 1: Afluente	1,2	45,4	1,2	43,2
Ponto 2: Escuma	11,7	9,8	9,7	9,7
Ponto 3: Efluente 1	9,2	11,2	7,8	13,2
Ponto 4: Efluente 2	5,0	9,5	4,2	17,8



Constata-se também que não houve diferença significativa, em termos de oxidação de sulfetos pela camada de espuma, entre as fases 1 e 2. Ou seja, o aumento do tempo de detenção hidráulico de 5 para 7 horas não influenciou na oxidação de sulfetos, conforme mostra as Figuras 3 e 5.

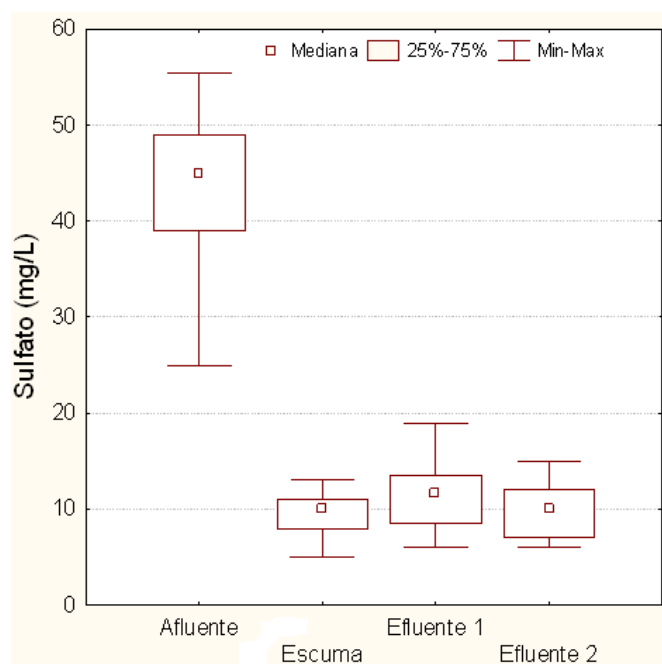


Figura 2: Monitoramento da concentração de sulfato na unidade piloto durante a fase 1

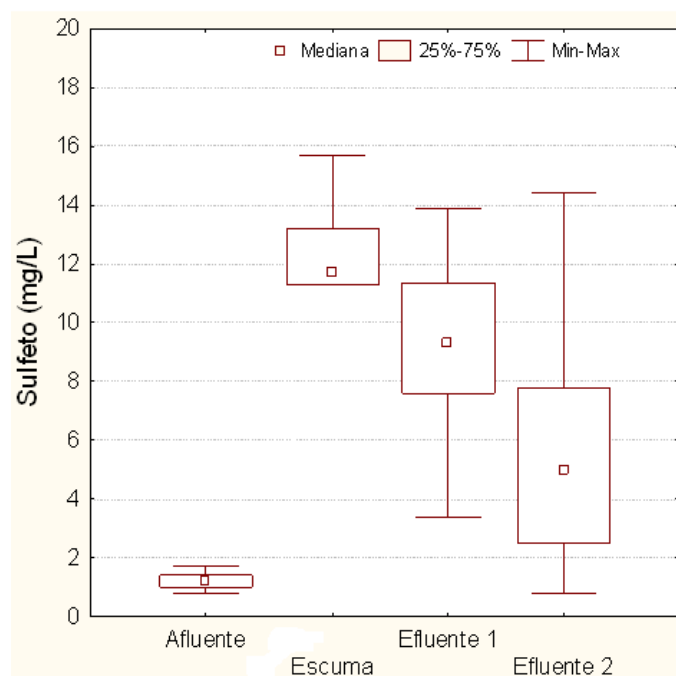


Figura 3: Monitoramento das concentrações de sulfeto na unidade piloto durante a fase 1

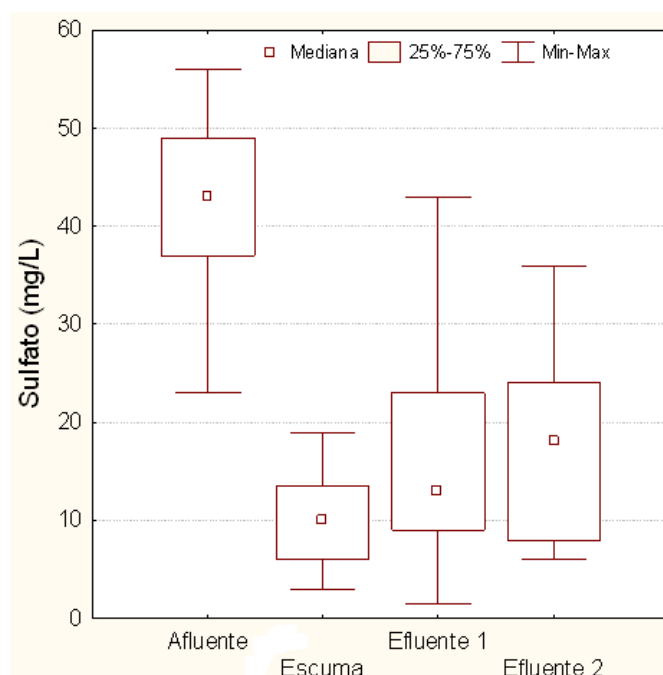


Figura 4: Monitoramento das concentrações de Sulfato na unidade piloto durante fase 2.

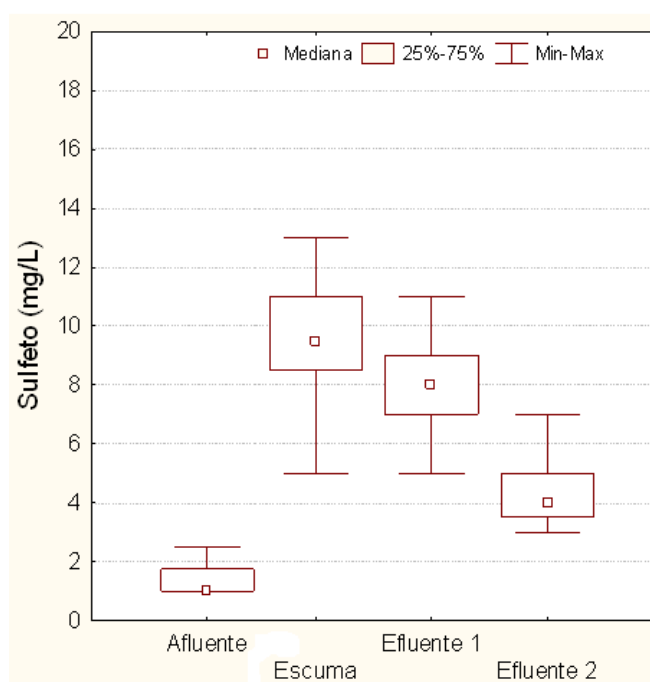


Figura 5: Monitoramento das concentrações de sulfeto na unidade piloto durante fase 2.

Taxas de emissão de sulfetos no gás residual e biogás

Os resultados de concentração de sulfeto nos pontos de emissão monitorados estão expostos nas Figuras 6 e 7 para as fases 1 e 2, respectivamente. As concentrações do gás da caixa de passagem (ponto 7) não foram determinadas na fase 1. Percebe-se que as concentrações dos pontos 5 e 6, respectivamente, biogás e gás residual do decantador, foram maiores para a fase 1, isto é, quando o TDH foi maior (7 horas). Por sua vez, a concentração de sulfeto do gás residual da caixa de passagem (Figura 7) se mostrou maior que a concentração do gás do decantador, porém menor que a concentração do biogás.



Na Figura 8, tem-se o gráfico que mostra, para as duas fases, as variações estatísticas da produção de biogás. Nela percebe-se que a produção foi semelhante entre as duas fases, embora o TDH tenha diminuído de 7 para 5 horas da fase 1 para a fase 2.

Com os dados das medianas retirados das Figuras 6, 7 e 8 e com os dados das cargas de DQO e sulfato, montou-se as Tabelas 2 e 3, a quais agregaram os resultados calculados para as taxas de emissão de sulfeto, incluídos nas duas últimas colunas da tabelas. Para a fase 1 não conseguiu-se os dados de carga de DQO removida, por isso que verifica-se que a Tabela 2 não possui os dados de carga de DQO e os coeficientes relacionados a ela, além dos dados da caixa de passagem.

Os valores de taxa de emissão para a fase 1 (Tabela 2) foram semelhantes entre os pontos 5 e 6, respectivamente biogás e gás residual do decantador, e da ordem de 5 mgS/gSO₄af_l. Por sua vez, a fase 2 (Tabela 3) revelou valores razoavelmente inferiores a estes, para os mesmos pontos, mas principalmente para o ponto 6 (gás residual do decantador) que atingiu o valor de 0,71 mgS/gSO₄af_l.

No que diz respeito ao gás residual da caixa de passagem (ponto 7), a Tabela 3 revela que se trata do ponto em que as emissões tendem a ser mais intensas. O valor da taxa de emissão para este ponto atinge a marca de 1,92 mgS/gDQOrem, contra 0,34 do biogás (quase 6 vezes menos) e, apenas 0,09 mgS/gDQOrem do gás residual do decantador (cerca de 20 vezes menor). De fato observa-se (Figura 5) que há uma expressiva queda da concentração de sulfeto do ponto 3 (efluente 1) para o ponto 4 (efluente 2), a qual, em boa parte, pode ser motivada pelo efeito de volatilização. Portanto, entende-se que pontos semelhantes a este no deslocamento do efluente, podem ser de grande relevância no problema de emissão de maus odores.

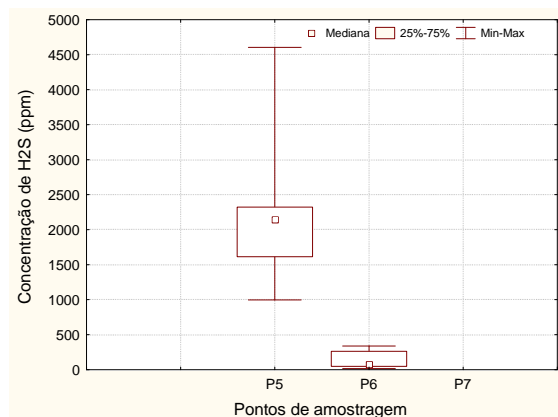


Figura 6: Concentração de H₂S nos pontos gasosos para fase1, sendo: P7 - biogás; P8 - gás residual do decantador; P9 - gás residual da caixa de passagem

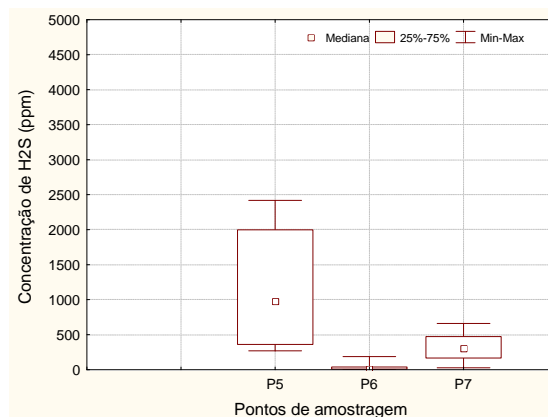


Figura 7: Concentração de H₂S nos pontos gasosos para fase2, sendo: P7 - biogás; P8 - gás residual do decantador; P9 - gás residual da caixa de passagem

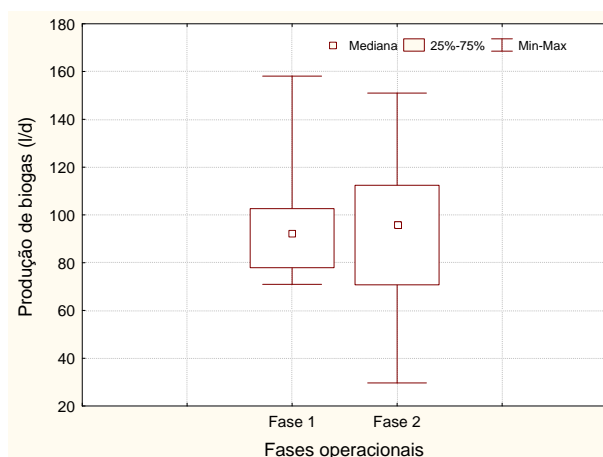


Figura 8: Produção de biogás durante as fases operacionais

Tabela 2: Taxas de emissão de sulfeto nos pontos investigados – Fase1

Pontos de emissão	H ₂ S (ppm)	Vazão de gás (l/d)	Carga (g/d)		Taxa de emissão de sulfeto	
			DQOrem	SO ₄ afl	mgS/gDQOrem	mgS/gSO ₄ afl
P5: biogás	2141	92				5,43
P6: decantador	76	2304		53		4,82
P7: caixa de passagem	-	2304				

Tabela 3: Taxas de emissão de sulfeto nos pontos investigados – Fase2

Pontos de emissão	H ₂ S (ppm)	Vazão de gás (l/d)	Carga (g/d)		Taxa de emissão de sulfeto	
			DQOrem	SO ₄ afl.	mgS/gDQOrem	mgS/gSO ₄ afl
P5: biogás	1315	96			0,34	2,59
P6: decantador	15	2304	539	71,2	0,09	0,71
P7: caixa de passagem	307	2304			1,92	14,50

CONCLUSÕES

Com base neste estudo realizado, concluiu-se que:

A oxidação de sulfeto promovida pela camada de espuma, foi pouco expressiva, tanto para a fase 1 quanto para a fase 2, apresentando oxidação, respectivamente de 2,5 mg/L e 1,9 mg/L para as fases 1 e 2. Os resultados de sulfato confirmaram esta tendência, apresentando aumento inexpressivo de 1,4 mg/L e 3,5 mg/L, para as fases 1 e 2, respectivamente.

A concentração de sulfeto do gás residual da caixa de passagem se mostrou maior que a concentração do gás do decantador, porém menor que a concentração do biogás.

Os valores de taxa de emissão de sulfeto para a fase 1 foram semelhantes entre os pontos “biogás e gás residual do decantador”, e da ordem de 5 mgS/gSO₄afl.. Por sua vez, a fase 2 revelou valores razoavelmente inferiores a estes, para os mesmos pontos, mas principalmente para gás residual do decantador que atingiu o valor de 0,71 mgS/gSO₄afl.

No que diz respeito à caixa de passagem externa ao reator UASB, se trata de um ponto em que as emissões de sulfeto tendem a ser mais intensas. O valor da taxa de emissão para este ponto atingiu a marca de 1,92 mgS/gDQOrem, contra 0,34 do biogás (quase 6 vezes menos) e, apenas 0,09 mgS/gDQOrem do gás residual do decantador (cerca de 20 vezes menor), isto para o TDH de 5 horas. Portanto, entende-se que pontos



semelhantes a este, no deslocamento do efluente, podem ser de grande relevância no problema de emissão de maus odores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, 2005
2. PLAS, C.; Harant, H.; Danner, H.; Jelinek, E.; Wimmer, K.; Holubar P.; Braun, R. Ratio of biological and chemical oxidation during the aerobic elimination of sulphide by colourless sulphur bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*. v. 36, n. 6, p. 817-822, 1992.
3. SCHMIDT, T. M.; ARIELI, B.; COHEN, Y.; PADAN, E.; STROHL, W. R. Sulfur metabolism in *Beggiatoa alba*. *Journal of Bacteriology*, v. 169, n. 12, p. 5466-5472, 1987.
4. SOUZA, C. L.; SILVA, S. Q.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Production and characterization of scum and its role in odour control in UASB reactors treating domestic wastewater. *Water Science and Technology*, v. 54, n. 9, p. 201-208, 2006.