

## X-049 - MODELAGEM MATEMÁTICA DA FORMAÇÃO E EMISSÃO DE GÁS SULFÍDRICO EM REATORES ANAERÓBIOS DO TIPO UASB

**Leandro Melo de Sá<sup>(1)</sup>**

Prof. do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo – Campus Colatina, Av. Arino Gomes Leal, 1700, CEP 29700-603, Santa Margarida, Colatina – ES, Tel: (27)3723-1500, ramal 7228.

**Jane Méri Santos**

Prof.<sup>a</sup> do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, Caixa Postal 01-9011, CEP 29060-970, Vitória – ES, Tel: (27)3335-2677.

**Neyval Costa Reis Jr.**

Prof. do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, Caixa Postal 01-9011, CEP 29060-970, Vitória – ES, Tel: (27)3335-2677.

**Sandra Paule Beghi**

Prof.<sup>a</sup> do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, Caixa Postal 01-9011, CEP 29060-970, Vitória – ES, Tel: (27)3335-2677.

**Augusto César Rodrigues**

Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, Caixa Postal 01-9011, CEP 29060-970, Vitória – ES, Tel: (27)3335-2177.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** IFES – Campus Colatina, Av. Arino Gomes Leal, 1700, CEP 29700-603, Santa Margarida, Colatina – ES, Tel: (27)3723-1500, ramal 7228. - e-mail: [salmelo@hotmail.com](mailto:salmelo@hotmail.com)

### RESUMO

A digestão anaeróbia de esgoto doméstico contendo sulfato pode levar a formação de sulfeto devido a presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS), que usam sulfato como aceptor terminal de elétrons na oxidação de compostos orgânicos. Em condições favoráveis ( $\text{pH} < 10$ ), o sulfeto dissolvido pode volatilizar para atmosfera na forma de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), e causar incômodo ambiental devido ao seu baixo limite de percepção (0,5 ppb). Entretanto, os atuais modelos de emissão atmosférica existentes, utilizados para estimar a emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  em estações de tratamento de esgotos (ETE), não incorporam um mecanismo capaz de quantificar a formação de sulfeto na fase líquida, podendo levar a estimativas inacuradas da emissão de  $\text{H}_2\text{S}$ . A literatura reporta processos de redução de sulfato e formação de sulfeto modelados através de uma dual cinética de Monod, que considera simultaneamente dois substratos limitantes (sulfato e uma fonte de carbono). Assim, esse modelo cinético pode quantificar a formação de sulfeto no balanço de massa da fase líquida realizado nos modelos de emissão atmosférica. Este trabalho objetiva incluir o modelo cinético de formação de sulfeto no balanço de massa da fase líquida efetuado nos modelos de emissão atmosférica, para estimar a emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  em um reator UASB tratando esgotos domésticos. A modelagem da formação de  $\text{H}_2\text{S}$  apontou forte contribuição do acetato em relação aos demais substratos, e revelou significativa influência da concentração afluente de sulfato na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  no reator UASB. A modelagem da emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  foi realizada usando as formulações empregadas nos modelos de emissão reportados na literatura (WATER9, GPC, TOXCHEM+), que notadamente superestimaram a taxa de emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  no decantador reator UASB. Entretanto, a predição dos modelos resultou dentro do intervalo de confiança de 95% para a taxa de emissão total de  $\text{H}_2\text{S}$  (decantador + biogás) em seis das doze campanhas investigadas. Os modelos TOXCHEM+ e WATER9 exibiram melhor habilidade em estimar a taxa de emissão total de  $\text{H}_2\text{S}$  no reator UASB que o modelo GPC.

**PALAVRAS-CHAVE:** Formação de sulfeto, redução de sulfato, sulfeto de hidrogênio, modelo de emissão, câmara de fluxo.

### INTRODUÇÃO

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

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

Os modelos foram originalmente desenvolvidos a partir dos anos 80, para a estimativa da emissão atmosférica de compostos orgânicos voláteis (COV) provenientes de unidades de coleta e tratamento de esgotos industriais e sanitários. Eles são geralmente baseados num balanço de massa realizado sobre cada unidade específica do tratamento, sendo que a transferência de massa do composto da fase líquida para a fase gasosa (emissão atmosférica), representa um dos mecanismos de remoção. Os outros mecanismos de remoção incluídos nos modelos de emissão comumente usados são: remoção por bolhas de ar durante tratamento com aeração por ar difuso (*stripping*); biodegradação por atividade microbiana e adsorção a partículas sólidas e biomassa.

Diversos modelos para estimar a emissão atmosférica de compostos voláteis e odorantes em sistemas de coleta e tratamento de esgotos são reportados na literatura. Alguns exemplos são: (i) sistemas de coleta - CORAL (CORSI, CHANG e SCHROEDER, 1992); (ii) sistemas de tratamento - BASTE (CORSI e CARDI, 1991), AP-42 (USEPA, 1995), Gostelow, Parsons e Cobb (2001), WATER9 (USEPA, 2001), TOXCHEM+ (ENVIROMEGA, 2004). Entretanto, esses modelos existentes apresentam a importante limitação de não incluírem um mecanismo capaz de estimar a produção de  $H_2S$  em reatores anaeróbios. A ausência de um mecanismo para descrever a formação de  $H_2S$  nos modelos de emissão pode gerar estimativas inacuradas da emissão de  $H_2S$  em ETE.

A produção de sulfeto é um processo no qual sulfato e outros compostos de enxofre atuam como acceptor terminal de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos, reduzindo esses compostos sulfurosos a sulfato numa reação mediada através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias, conhecido como bactérias redutoras de sulfato (BRS) (CHERNICHARO, 1997). Em condições favoráveis ( $pH < 10$ ), o sulfeto dissolvido pode volatilizar para atmosfera na forma de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), podendo causar incômodo ambiental devido ao seu baixo limite de percepção (0,5 ppb) (GOSTELOW et al., 2003). A inalação de  $H_2S$  pode causar efeitos adversos à saúde humana, podendo levar a morte em concentrações maiores que 320 ppm (WHO, 2000). Sulfeto é também altamente corrosivo na fase gasosa, e sua emissão não controlada pode causar problemas nas unidades controle de ETE. Na fase líquida ele está associado com corrosão em sistemas de esgotamento.

Este trabalho tem por objetivo incluir o mecanismo de formação de  $H_2S$  no balanço de massa da fase líquida efetuado nos modelos de emissão atmosférica, para estimar a formação e emissão de  $H_2S$  em um reator UASB tratando esgotos domésticos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Características do reator UASB

O reator UASB da ETE da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) foi selecionado para este estudo. Este reator possui seção quadrada de 2,3 m  $\times$  5 m de altura, com capacidade de atender uma população de 800 a 1.000 habitantes numa vazão nominal de 1,6 L s<sup>-1</sup>. Ele recebe esgoto bruto afluente recalcado de áreas residenciais de Vitória-ES (GONÇALVES et al., 2002).

### Monitoramento das fases líquida, sólida e gasosa do reator UASB

Para municiar os modelos de formação e emissão bem como validar a modelagem realizada, alguns parâmetros físico-químicos do afluente, efluente, lodo e biogás do reator UASB da ETE-UFES são monitorados: (1) fase líquida – sulfeto total e  $H_2S$  dissolvido (método iodométrico), sulfato (método turbidimétrico), DQO total e filtrada (método colorimétrico), propionato e acetado (*headspace* SPME/GC/FID), pH, temperatura, condutividade elétrica, vazão de esgoto efluente; (2) fase sólida: propionato e acetado (*headspace* SPME/GC/FID); (3) fase gasosa: concentração de  $H_2S$  no gás coletado na câmara de fluxo (analisador eletroquímico), concentração de  $H_2S$  no biogás coletado no separador trifásico (lavagem em solução zinco alcalina), volume de biogás produzido no reator (Ritter–TG 5).

### Medida de sulfato, sulfeto, $H_2S$ dissolvido na fase líquida e $H_2S$ no biogás

Sulfeto solúvel total ( $H_2S + HS^- + S^{2-}$ ) em amostras de esgoto coletadas na entrada, saída e próxima a superfície do reator UASB, é separado da matéria insolúvel e determinado via método iodométrico conforme APHA (2005). A concentração de sulfeto não ionizado ( $H_2S$ ) é então determinada em função do pH (método 4500- $H-S^{2-}$ ) (APHA, 2005).

A análise de  $H_2S$  no biogás, adaptada do método 4500-J- $S^{2-}$  (APHA, 2005), consiste em borbulhar diretamente o biogás em solução zinco alcalina para precipitar sulfeto de zinco. O precipitado filtrado é analisado do mesmo modo que no método iodométrico, e a concentração de  $H_2S$  no biogás (ppm) dada pela Equação (1):

$$[H_2S]_{biogás} = \frac{S_T \times V_{solução}}{\rho_{H_2S} \times V_{biogás}}$$

(1)

onde  $S_T$  é a concentração de sulfeto total na amostra ( $mg\ L^{-1}$ );  $V_{solução}$  é o volume de solução zinco alcalina utilizada (mL);  $\rho_{H_2S}$  é a massa específica do  $H_2S$  na fase gasosa ( $g\ L^{-1}$ );  $V_{biogás}$  é o volume (L) de biogás produzido durante a lavagem.

Sulfato foi determinado em amostras de esgoto na entrada, saída e próxima à superfície do reator UASB pelo método turbidimétrico (420 nm) (APHA, 2005).

### Medida da demanda química de oxigênio (DQO) e parâmetros físico-químicos

A DQO total e filtrada foi determinada em amostras da entrada e saída do reator UASB através do método colorimétrico (APHA, 2005). Temperatura, pH e condutividade elétrica foram medidas na entrada, saída e próxima à superfície do reator UASB usando o aparelho portátil Combo Tester modelo HI 98129 (Hanna Instruments, SP).

### Medida da concentração de acetato e propionato

A análise de acetato e propionato é baseada no estudo de Ábalos, Bayona, Pawliszyn (2000), na qual são empregados os métodos de micro-extração na fase sólida (*headspace* SPME) e cromatografia gasosa (GC/FID) para quantificar as concentrações de acetato e propionato em amostras de esgoto/lodo do reator UASB. A extração dos compostos da matriz é feita com fibra de sílica fundida revestida com filme absorvente de polidimetilsiloxano/Carboxen (Supelco, USA) no *headspace* do *vial* contendo a amostra. A desorção é realizada expondo a fibra diretamente no injetor do cromatógrafo.

A cromatografia foi conduzida no cromatógrafo gasoso Shimadzu (GC-14B) com detector de ionização de chama (FID). A coluna cromatográfica usada foi capilar DB-FFAP (Agilent J&W, USA), com  $30\ m \times 0,25\ mm$  I.D.  $\times 0,25\ \mu m$  de filme de polietileno glicol. O gás de arraste foi nitrogênio ( $1\ mL/min$ ) e a rampa de temperatura ajustada em:  $70^\circ C$  por 2 min;  $4^\circ C/min$  até  $120^\circ C$ ;  $15^\circ C/min$  até  $200^\circ C$ . A temperatura do injetor e do detector foi regulada em  $250^\circ C$ . A eluição foi feita no modo *splitless* durante 1 min e no modo *split* no restante da corrida. A razão de *split* adotada foi de 1:10.

### Medida da taxa de emissão de $H_2S$ no reator UASB

Medidas diretas da taxa de emissão de  $H_2S$  foram realizadas para validação dos modelos de emissão utilizados neste trabalho. O método empregado foi o da câmara de fluxo, que enclausura uma parcela de superfície da fonte emissora, permitindo a injeção de ar limpo e o arraste do gás emitido. A câmara de fluxo é fabricada seguindo padrão sugerido pela USEPA (KIENBUSCH, 1986). Construída em fibra de vidro, a câmara de fluxo é composta de um cilindro de 0,407 m de diâmetro  $\times$  0,22 m de altura, sobreposto por uma calota esférica com 0,10 m de altura (Figura 1). A área enclausurada é de  $0,130\ m^2$  com volume inerte de aproximadamente 25 L acima da superfície do líquido.

Um compressor é utilizado para injetar ar inodoro, sob vazão controlada, através de um tubo perfurado conectado ao longo do perímetro interno da câmara. Um tubo de teflon perfurado com 0,20 m de comprimento coleta e direciona o gás do interior da câmara para o orifício de saída (porta de amostragem), cuja vazão é medida com rotâmetro. Para monitorar a concentração de  $H_2S$  na corrente gasosa que sai da câmara de fluxo, foi utilizado um analisador eletroquímico modelo 4170-19,99 (Interscan, USA) com faixa de detecção entre 0 e 19,99 ppm, que opera sob vazão de amostragem de  $1\ L\ min^{-1}$ .

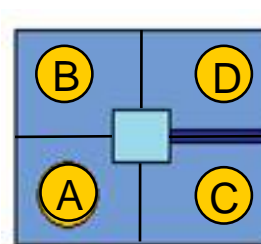
Durante as campanhas com câmara de fluxo, temperatura, pH, condutividade elétrica e TDS foram medidos fora da câmara de fluxo a profundidade de 2 cm da superfície do líquido no reator UASB, usando medidor portátil Combo Tester modelo HI 98129 (Hanna Instruments, SP). A temperatura da fase líquida no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

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

Para determinar a taxa de emissão de  $H_2S$  no reator UASB, a interface líquido-gás do compartimento de sedimentação (decantador) do reator foi dividida em 4 setores (A, B, C e D) com áreas idênticas (Figura 2). Uma série de experimentos é então realizada, posicionando a câmara de fluxo em cada um desses setores.



**Figura 1 - Câmara de fluxo posicionada sobre a superfície líquida do decantador do reator UASB.**



**Figura 2 – Ilustração esquemática da divisão do decantador do reator UASB.**

O fluxo de  $H_2S$  emitido através da interface líquido-gás enclausurada pela câmara de fluxo posicionada no setor  $i$  da superfície do reator, em cada experimento realizado, é determinado pela Equação (2) (KIENBUSCH, 1986):

$$E_i = \frac{C_{H_2S} \times Q_g}{A} \quad (2)$$

onde  $E_i$  é o fluxo de  $H_2S$  através da câmara posicionada no setor  $i$  ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ ),  $C_{H_2S}$  é a concentração média de  $H_2S$  na corrente gasosa que sai da câmara ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ),  $Q_g$  é a vazão de ar limpo injetada ( $\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$ ) e  $A$  é a área enclausurada pela câmara de fluxo ( $\text{m}^2$ ). A taxa de emissão total de  $H_2S$  no reator é determinada pela Equação (3):

$$TE = \sum_{i=1}^4 \bar{E}_i A_i \quad (3)$$

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

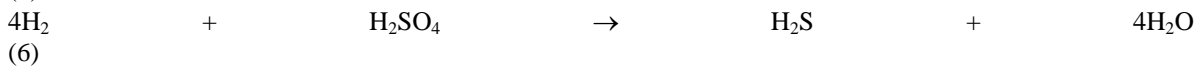
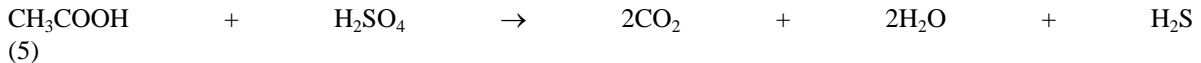
### Medida de parâmetros meteorológicos

Parâmetros meteorológicos, como velocidade do vento e temperatura atmosférica, influenciam a transferência de massa do composto odorante da fase líquida para a fase gasosa, e estão presentes nas formulações utilizadas nos modelos de emissão. Esses parâmetros são monitorados na estação meteorológica Vitória-A612 do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), instalada nas imediações da ETE-UFES, e obtidos diretamente do sítio [www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br).

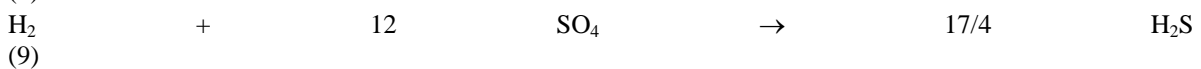
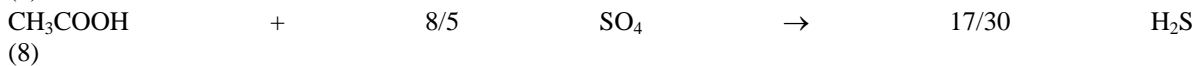
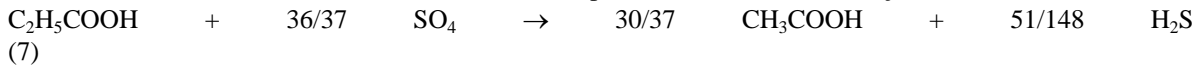
### Modelo de formação

As reações de redução de sulfato consideradas são aquelas indicadas por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) (Equações 4, 5 e 6), expressas em base molar:





Essas reações são expressas em base mássica (Equações 7, 8 e 9) para propionato ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ), acetato ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), sulfato ( $\text{SO}_4$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), usando seus pesos moleculares como fatores de correção, para determinar os coeficientes estequiométricos utilizados na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  mediante o consumo de cada substrato (os demais compostos são omitidos nas reações):



O modelo cinético de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  selecionado nesta pesquisa é aquele sugerido por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) para modelar os processos de redução de sulfato e formação de sulfeto. Este modelo usa um termo múltiplo da cinética de Monod, com dois substratos limitantes simultâneos, sendo um o sulfato, e o outro, hidrogênio ou um ácido graxo volátil (propionato e acetato). Assim, a produção de  $\text{H}_2\text{S}$  via redução de sulfato devido ao uso de diferentes compostos é dada por (Equação 10):

$$\frac{R_f}{V} = f_{\text{H}_2\text{S},i} \frac{(1 - Y_i)}{Y_i} \times \mu_{\text{max},i} \frac{S_i}{(K_{S,i} + S_i)} \frac{S_{\text{SO}_4^{2-}}}{(K_{S,\text{SO}_4^{2-},i} + S_{\text{SO}_4^{2-}})} X_i$$

(10)

onde  $R_f$  representa a taxa de formação de sulfeto por intermédio de BRS consumindo o substrato  $i$  [ $\text{g m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ];  $V$  é o volume do reator [ $\text{m}^3$ ];  $f_{\text{H}_2\text{S},i}$  é o coeficiente estequiométrico de produção de  $\text{H}_2\text{S}$  via redução de sulfato devido ao consumo do substrato  $i$  [ $\text{g H}_2\text{S g}^{-1}$  substrato];  $Y_i$  é o coeficiente de produção de biomassa devido ao consumo do substrato  $i$  [ $\text{g biomassa g}^{-1}$  substrato];  $\mu_{\text{max},i}$  é a taxa específica máxima de redução de sulfato com consumo do substrato  $i$  [ $\text{s}^{-1}$ ];  $S_i$  é a concentração do substrato  $i$  (propionato, acetato ou hidrogênio) [ $\text{g substrato m}^{-3}$ ];  $S_{\text{SO}_4^{2-}}$  é a concentração de sulfato [ $\text{g m}^{-3}$ ];  $K_{S,i}$  é a constante de saturação de Monod para o substrato  $i$  [ $\text{g substrato m}^{-3}$ ];  $K_{S,\text{SO}_4^{2-},i}$  é a constante de saturação de Monod para sulfato com consumo do substrato  $i$  [ $\text{g m}^{-3}$ ];  $X_i$  é a concentração de bactérias sulforedutoras consumindo o substrato  $i$  [ $\text{g m}^{-3}$ ]. A Tabela 1 mostra o valor das constantes cinéticas e coeficientes estequiométricos usados no modelo.

**Tabela 1 – Parâmetros cinéticos consideradas no modelo.**

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
$f_{\text{H}_2\text{S},\text{Acet}}$	(g $\text{H}_2\text{S g}^{-1}$ substrato)	0,5667	Esta pesquisa
$f_{\text{H}_2\text{S},\text{Prop}}$	(g $\text{H}_2\text{S g}^{-1}$ substrato)	0,3446	
$f_{\text{H}_2\text{S},\text{Hidro}}$	(g $\text{H}_2\text{S g}^{-1}$ substrato)	4,25	
$Y_{\text{Acet}}$	(g biomassa $\text{g}^{-1}$ substrato)	0,04373	
$Y_{\text{Prop}}$	(g biomassa $\text{g}^{-1}$ substrato)	0,053	Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998)
$Y_{\text{Hidro}}$	(g biomassa $\text{g}^{-1}$ substrato)	0,616	
$\mu_{\text{max},\text{Acet}}$	( $\text{s}^{-1}$ )	5,9E-06	
$\mu_{\text{max},\text{Prop}}$	( $\text{s}^{-1}$ )	9,375E-06	
$\mu_{\text{max},\text{Hidro}}$	( $\text{s}^{-1}$ )	5,787E-05	
$K_{S,\text{Acet}}$	(g substrato $\text{m}^{-3}$ )	22,5	
$K_{S,\text{Prop}}$	(g substrato $\text{m}^{-3}$ )	194,9	
$K_{S,\text{Hidro}}$	(g substrato $\text{m}^{-3}$ )	6,25E-03	
$K_{S,\text{SO}_4^{2-},\text{Acet}}$	(g $\text{SO}_4^{2-} \text{m}^{-3}$ )	19,2	
$K_{S,\text{SO}_4^{2-},\text{Prop}}$	(g $\text{SO}_4^{2-} \text{m}^{-3}$ )	7,4	
$K_{S,\text{SO}_4^{2-},\text{Hidro}}$	(g $\text{SO}_4^{2-} \text{m}^{-3}$ )	0,9	

A inibição no processo de redução de sulfato pela presença de sulfeto não foi considerada nesta pesquisa porque as concentrações típicas de sulfeto em esgotos domésticos não excedem o limite de  $30 \text{ mg S L}^{-1}$ , a partir do qual o sulfeto torna-se tóxico aos microrganismos (BATSTONE, 2006).



### Modelo de emissão

A estimativa da emissão de  $H_2S$  nos modelos de emissão é feita através do balanço de massa desse composto dissolvido na fase líquida, conforme indicado na Equação (11):

$$V \frac{dC}{dt} = QC_o - QC + R_v + R_f \quad (11)$$

Este balanço de massa, realizado para a fase líquida do reator UASB, inclui o mecanismo de volatilização ( $R_v$ ) e acrescenta o mecanismo de formação de  $H_2S$  no reator anaeróbio ( $R_f$ ), modelado conforme a Equação (10). Este termo de formação consiste no somatório das três taxas de produção de  $H_2S$  devidas à utilização de propionato, acetato e hidrogênio.

A taxa de volatilização  $R_v$  (que equivale a taxa emissão de  $H_2S$ ), é estimada resolvendo a Equação (11) para a concentração efluente ( $C$ ) e substituindo o resultado na Equação (12):

$$R_v = - \left( \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_c k_G} \right)^{-1} AC \quad (12)$$

onde  $k_L$  e  $k_G$  são os coeficientes de transferência de massa do composto nas fases líquida e gasosa, respectivamente,  $H_c$  é a constante da lei de Henry (adimensional),  $A$  é a área interfacial líquido-gás ( $m^2$ ). As formulações para  $k_L$  e  $k_G$  selecionadas neste estudo, são aquelas empregadas nos modelos Gostelow, Parsons e Cobb (2001) (GPC), WATER9 e TOXCHEM+, e estão apresentadas em Santos et al. (2006).

As hipóteses consideradas na modelagem para solução do balanço de massa são: (i) O escoamento é considerado em estado estacionário, onde a concentração do composto é constante não variando no decorrer do tempo; (ii) O fluxo do reator é considerado contínuo, com vazões afluente e efluente contínuas; (iii) O reator é considerado sob regime de mistura completa, onde a concentração do componente de interesse no efluente do reator é a mesma que no interior do reator, isto é, não há mudanças significativas da concentração do contaminante dentro do reator; (iv) As reações de redução de sulfato em sulfeto são consideradas como reações de saturação do tipo Monod, onde as concentrações de dois substratos limitantes influenciam a taxa de reação; (v) O reator é considerado aberto a atmosfera com interface líquido-gás sujeita ao escoamento do vento. Assim, a concentração do composto na fase gasosa ( $C_g$ ) é negligenciada.

### Implementação dos modelos

Para resolver o balanço de massa representado na Equação (11), foi desenvolvido um código computacional em Fortran-90 contendo as apropriadas formulações empregadas em cada modelo para quantificar a volatilização, bem como as taxas cinéticas de formação de  $H_2S$  via consumo de acetato, propionato e hidrogênio. Primeiramente, é fornecida como *input* a concentração de  $H_2S$  medida no afluente do reator ( $C_o$ ). Em seguida, a concentração de  $H_2S$  efluente é estimada mediante o balanço de massa (Equação 11), e então as taxas de formação (Equação 10) e de emissão (Equação 12) são quantificadas. O processo é refeito para cada campanha de monitoramento considerada.

As difusividades moleculares do  $H_2S$  no ar e na água são corrigidas com a temperatura de acordo com as equações propostas no modelo WATER9 (USEPA, 2001). A constante de Henry para  $H_2S$  foi descrita como função da temperatura do líquido de acordo com a expressão proposta por Sander (1999).

A velocidade média do vento foi corrigida para a altura desejada de 10 metros acima da superfície do reator usando o perfil de vento da lei de potência, considerando o expoente  $p$  igual a 0,15 (TURNER, 1994) para regiões urbanas com condições de estabilidade atmosférica fraca e moderadamente instável.

## RESULTADOS

### Concentração de sulfato, sulfeto total, $H_2S$ dissolvido na fase líquida e DQO no reator UASB

Os parâmetros sulfeto dissolvido não ionizado ( $H_2S$ ), sulfato, DQO, DQO<sub>filtrada</sub>, pH, temperatura e condutividade elétrica para o afluente e efluente do reator UASB da ETE-UFES foram monitorados nesta pesquisa. A Tabela 2 apresenta um sumário estatístico destes parâmetros.

Uma acentuada variação na concentração de sulfato foi observada no afluente da ETE durante os experimentos. Esta variação está provavelmente associada a infiltração de água salina na rede coletora de esgotos que abastece a ETE, localizada em uma região de aterro ladeada por manguezais. A concentração média de sulfato foi reduzida de 37,9 mg L<sup>-1</sup> no afluente para 17,8 mg L<sup>-1</sup> no efluente do reator, enquanto a concentração média de sulfeto elevou-se de 16,7 mg L<sup>-1</sup> no afluente para 19,9 mg L<sup>-1</sup> no efluente. A redução da concentração média de sulfato no efluente do reator UASB (Tabela 2), é seguramente devido ao processo de redução de sulfato pela ação de bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou sulforedutoras. Este processo acarreta a formação de sulfeto como produto final da decomposição da matéria orgânica no reator anaeróbio, elevando a concentração de sulfeto no afluente, como observado na Tabela 2. A eficiência média na remoção de DQO total e filtrada apresentada pelo reator foi de 38,6% e 48,5%, respectivamente. A relação média DQO/sulfato observada no afluente do reator foi de 12,7 mg O<sub>2</sub>/mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, considerada apropriada para evitar demasiada formação de ácidos orgânicos e sulfeto no reator, que poderia inviabilizar o tratamento. Temperatura e pH apresentaram ligeiro declínio na corrente efluente do reator, em contraste com a condutividade que aumentou significativamente.

**Tabela 2 – Estatística descritiva dos parâmetros monitorados na fase líquida afluente e efluente do reator UASB (23 ≤ n ≤ 32).**

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

σ = desvio-padrão

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

Trinta e nove experimentos com câmara de fluxo foram realizados para determinar a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no decantador do reator UASB (Tabela 3).

**Tabela 3 – Sumário estatístico para a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S em cada setor da superfície do reator UASB (A, B, C e D).**

Parâmetro	Taxa de emissão de H <sub>2</sub> S em cada setor da superfície do reator (μg min <sup>-1</sup> )			
	A	B	C	D
Média	<b>27,0</b>	<b>11,3</b>	<b>18,4</b>	<b>32,4</b>
Mediana	14,2	3,7	6,4	23,7
Mínimo	4,7	2,5	1,2	1,5
Maximo	77,3	40,7	56,2	82,4
Desvio-padrão	25,9	14,0	25,4	28,1
Número de experimentos	11	10	7	11

O sumário estatístico da taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no decantador do reator UASB (Tabela 3) mostra diferenças entre cada setor. O setor D apresenta taxa de emissão média de H<sub>2</sub>S mais elevada, devido ao borbulhamento intermitente de biogás observado nesse local. Inversamente, o setor B apresenta menor taxa de emissão média de H<sub>2</sub>S, provavelmente porque 6 a 10 experimentos neste local foram realizadas quando havia espuma presente.

Uma outra possível explicação para a diferença nas medidas da taxa de emissão de H<sub>2</sub>S é a presença de uma camada de espuma. Em muitos experimentos foi observada uma camada de espuma flutuando sobre a interface líquido-gás do decantador do reator UASB. Em alguns experimentos, a espuma foi removida antes de posicionar a câmara de fluxo sobre a superfície do líquido, enquanto em outros não. A taxa de emissão de H<sub>2</sub>S medida foi menor quando a espuma estava presente e não foi removida, pois a espuma atua como uma barreira prevenindo a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa (Figura 3). Na ausência de espuma, ou quando ela foi removida, a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S apresentou valores mais elevados.

Embora a taxa de emissão de  $H_2S$  tenha mostrado diferentes médias em cada setor do decantador, o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis aplicado a todos os trinta e nove experimentos indicou, sob confiança de 95%, que essas diferenças não são estatisticamente significativas ( $p$ -valor = 0,064 > 0,05). Isto indica que não há um setor preferencial para emissão de  $H_2S$ , que possivelmente poderia ser gerado pelo acúmulo demasiado de biomassa (BRS) em um canto do reator.

A Tabela 3 permite facilmente determinar a taxa de emissão total de  $H_2S$  no decantador do reator UASB, através da média dos quatro setores investigados, produzindo assim uma taxa de emissão total média de  $TE = 22,3 \mu g \text{ min}^{-1}$ .

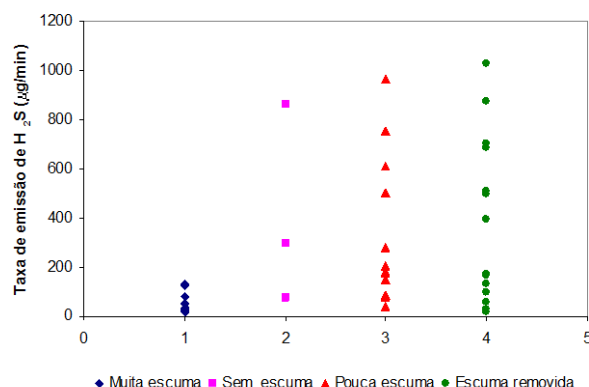


Figura 3 – Taxa de emissão de  $H_2S$  como função da presença de espuma.

#### Concentração de $H_2S$ no biogás produzido no reator UASB

A concentração de  $H_2S$  no biogás coletado no separador trifásico do reator UASB foi monitorada em 19 experimentos, e apresentou valor médio de 3645 ppm (Tabela 4). A importância da medida da concentração de  $H_2S$  no biogás é devida ao fato que grande parte do sulfeto dissolvido é volatilizado (sob a forma  $H_2S$ ) na interface líquido-gás do interior do separador trifásico, sendo então coletado na corrente do biogás. Assim, para quantificar a emissão total de  $H_2S$  no reator UASB, é necessário incluir tanto a parcela de  $H_2S$  volatilizada na superfície livre do decantador, como aquela parcela volatilizada juntamente ao biogás.

Tabela 4 – Concentração de  $H_2S$  no biogás produzido no reator UASB.

Parâmetro	$[H_2S]_{\text{biogás}}$ (ppm)	$[H_2S]_{\text{biogás}} \times 10^5$ ( $\mu g \text{ m}^{-3}$ )
Média	3645	50,7
Mediana	3145	43,7
Mínimo	597	8,3
Máximo	13807	192,0
Desvio-padrão	2859	39,8
Numero de experimentos	19	19

#### Concentração de acetato e propionato no esgoto/lodo do reator UASB

Amostras de esgoto/lodo de diferentes alturas do reator UASB foram submetidas à micro-extração para a fase sólida (*headspace* SPME) seguida de cromatografia gasosa (GC/FID) para quantificação das concentrações de acetato e propionato. Os resultados indicaram concentrações médias de acetato e propionato iguais a  $S_{\text{Acet}} = 7,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $S_{\text{Prop}} = 1,25 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Os valores mais elevados para acetato foram obtidos nas amostras coletadas na torneira posicionada a 2,75 m de altura, próxima a parte inferior do separador trifásico. Concentrações mais elevadas de propionato foram medidas a 1,25 m de altura, na manta de lodo do compartimento de digestão do reator. A concentração do gás hidrogênio dissolvido na fase líquida do reator não foi monitorada nesta pesquisa. Assim, um valor  $10^9$  vezes menor que a concentração de saturação de hidrogênio na água ( $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi assumido para a concentração de  $H_2$  dissolvido no reator (i.e.,  $S_{\text{Hidro}} = 1,6 \times 10^{-9} \text{ mg L}^{-1}$ ), para efetuar a modelagem da formação de  $H_2S$ .



### Modelagem de formação de $H_2S$ no reator UASB

A modelagem da formação de  $H_2S$  é feita através da dual cinética de Monod sugerida por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) (Equação 10), que considera dois substratos limitantes (sulfato e uma fonte de carbono). Os parâmetros cinéticos, concentrações e coeficientes presentes nesse modelo cinético foram determinados experimentalmente ou através da literatura. As concentrações de sulfato, acetato e propionato foram medidas neste estudo. As constantes cinéticas são obtidas na literatura e os coeficientes estequiométricos calculados das reações de redução de sulfato. A concentração de BRS presente no reator UASB foi estimada com base no método proposto por Münch e Pollard (1997). O método consiste em estimar a concentração de células bacterianas como o produto do número de células presente na amostra e o peso seco de uma célula bacteriana (Equação 13):

$$C_{\text{biomassa}} = C_{\text{cel}} \times i_{\text{biomassa/cel}} \quad (13)$$

onde  $C_{\text{biomassa}}$  é a concentração de biomassa (mg/L),  $C_{\text{cel}}$  representa o número de células na amostra (células/L),  $i_{\text{biomassa/cel}}$  é o peso seco de uma célula bacteriana (mg/célula). O número de células de BRS no reator foi obtido do estudo realizado por Lima (2006), que enumerou o número mais provável (NMP) de células de BRS no reator UASB da ETE-UFES, encontrando o valor máximo de  $C_{\text{cel}} = 5,6 \times 10^7$  NMP células/mL. De acordo com Münch e Pollard (1997), o peso seco de uma célula bacteriana em ambiente de esgotos é aproximadamente  $i_{\text{biomassa/cel}} = 14 \times 10^{-11} \pm 3 \times 10^{-11}$  mg/célula (média  $\pm$  intervalo de confiança de 95%). Portanto, a concentração de BRS no reator UASB foi estimada em  $C_{\text{biomassa}} = 7,84$  mg/L. Desta forma, as concentrações de BRS no reator UASB que consomem acetato ( $X_{\text{Acet}}$ ), propionato ( $X_{\text{Prop}}$ ) e hidrogênio ( $X_{\text{Hidro}}$ ), foram arbitrariamente assumidas como:  $X_{\text{Acet}} = 1,19$  mg  $L^{-1}$ ,  $X_{\text{Prop}} = 2,61$  mg  $L^{-1}$ ,  $X_{\text{Hidro}} = 4,04$  mg  $L^{-1}$ , que corresponde a relação  $X_{\text{Acet}}:X_{\text{Prop}}:X_{\text{Hidro}} = 5:11:17$ , equivalente aquela adotada por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998).

A taxa de formação de  $H_2S$  foi predita em 24 campanhas de monitoramento realizadas em concomitância com experimentos usando câmara de fluxo (Figura 4), e apresentou relação direta com a concentração afluente de sulfato. Nas campanhas com baixa concentração afluente de sulfato (1, 6, 7 e 11), as taxas de formação preditas foram menores, enquanto naquelas com elevada concentração afluente de sulfato, as taxas de formação estimadas foram significativamente maiores.

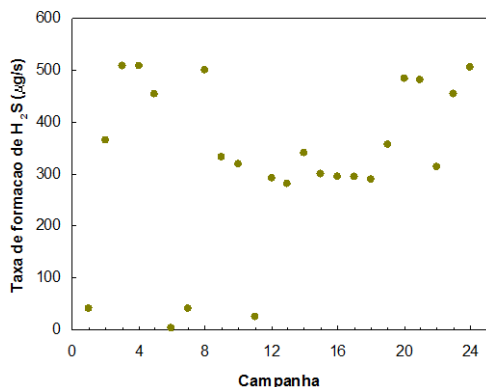


Figura 4 – Taxas de formação de  $H_2S$  preditas.

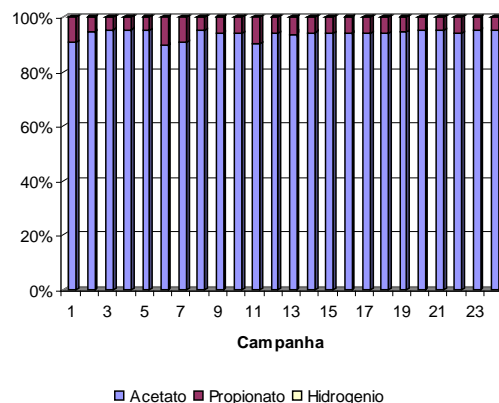


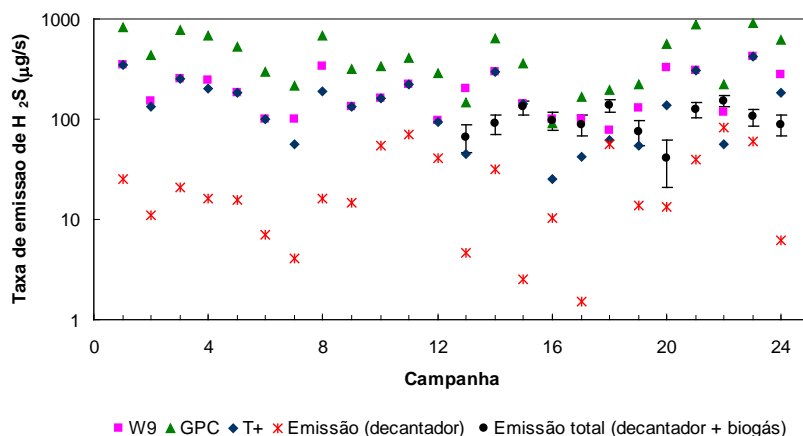
Figura 5 – Contribuição de cada substrato na formação de  $H_2S$  no reator UASB.

A contribuição de cada substrato consumido pelas BRS para a formação de  $H_2S$  foi estimada nas 24 campanhas analisadas (Figura 5), e apresentou forte contribuição (superior a 90%) para o acetato. A formação de  $H_2S$  via BRS hidrogenotróficas foi desprezível, devida a baixa concentração de hidrogênio dissolvido assumida na modelagem. A contribuição do propionato foi maior justamente nas campanhas com baixa concentração afluente de sulfato (1, 6, 7 e 11).

### Modelagem da emissão de $H_2S$ no reator UASB

A taxa de emissão de  $H_2S$  no reator UASB ( $R_v$ ) foi determinada através do balanço de massa deste composto dissolvido na fase líquida com a inclusão do mecanismo de formação ( $R_f$ ), como indicado na Equação (11), usando formulações para  $k_L$  e  $k_G$  empregadas nos modelos emissão selecionados (WATER9, GPC,

TOXCHEM+). A taxa de emissão de  $H_2S$  predita pelos modelos foi comparada à taxa de emissão de  $H_2S$  no decantador, medida experimentalmente através da câmara de fluxo (Figura 6). Entretanto, como uma parcela do  $H_2S$  dissolvido na fase líquida é removida por volatilização na corrente de biogás coletada no separador trifásico, esta parcela deve ser acrescida à taxa de emissão de  $H_2S$  medida na câmara de fluxo para determinar a taxa de emissão total deste gás no reator, e assim compará-la as previsões dos modelos. A Figura 6 apresenta essa comparação apenas nas 12 últimas campanhas, para as quais foi medida a remoção de  $H_2S$  na corrente do biogás em concomitância ao experimento com câmara de fluxo.



**Figura 6 – Taxas de emissão de  $H_2S$  preditas pelos modelos e determinadas experimentalmente *input* (a barra vertical representa o intervalo de confiança de 95% para a taxa de emissão total média).**

A Figura 6 mostra que os modelos superestimaram a taxa de emissão de  $H_2S$  no decantador do reator UASB. Entretanto, a previsão dos modelos resultou dentro do intervalo de confiança de 95% da taxa de emissão total média (decantador + biogás) em seis (13, 15, 16, 17, 19 e 22) das doze campanhas avaliadas. Os modelos TOXCHEM+ e WATER9 exibiram melhor habilidade em estimar a taxa de emissão total de  $H_2S$  no reator. O modelo GPC apresentou maiores taxas de emissão, em contraste com o modelo TOXCHEM+, que estimou valores mais baixos para emissão de  $H_2S$  no reator. O modelo WATER9 apresentou estimativas superiores ao modelo GPC apenas nas campanhas 13 e 16, devido à baixa velocidade do vento registrada nessas campanhas ( $0,8 \text{ m s}^{-1}$  e  $1,0 \text{ m s}^{-1}$ , respectivamente). Nestes casos, o modelo WATER9 calculou o coeficiente de transferência de massa da fase líquida ( $k_L$ ), independentemente da velocidade do vento, enquanto o modelo GPC usou uma expressão dependente da velocidade do vento.

As Figuras 7 e 8 avaliam a qualidade das previsões dos modelos frente aos dados experimentais, através do ajuste a uma reta inclinada em  $45^\circ$ . Observa-se que as estimativas dos modelos TOXCHEM+ e WATER9 para a taxa de emissão total de  $H_2S$  resultaram mais bem ajustadas à reta 1:1 que as do modelo GPC, que notadamente superestimou a taxa de emissão de  $H_2S$  no reator UASB (Figura 7). Entretanto, com base na Figura 8, pode-se afirmar que os modelos foram capazes de prever satisfatoriamente a concentração efluente de  $H_2S$  em apenas 25% das campanhas estudadas.

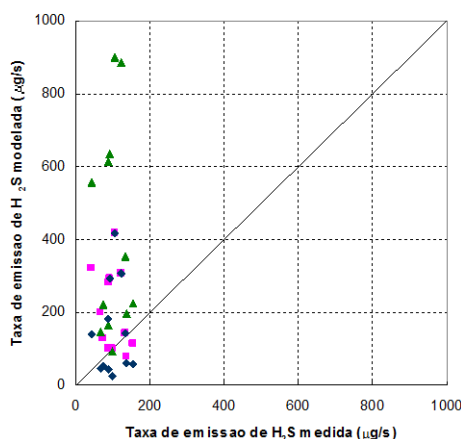


Figura 7 – Taxas de emissão de H<sub>2</sub>S previstas e medidas no reator UASB.

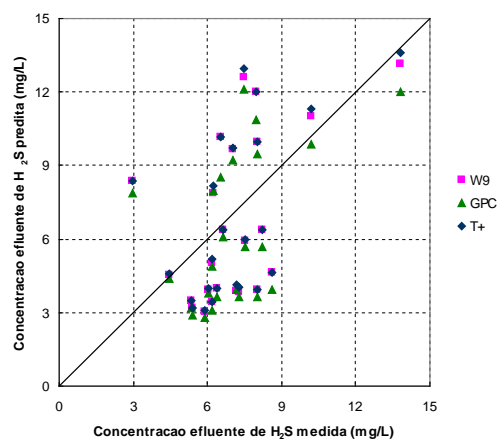


Figura 8 – Concentração efluente de H<sub>2</sub>S previstas e medidas no reator UASB.

## CONCLUSÕES

Este trabalho incluiu o modelo cinético de formação de sulfeto, sugerido por Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998), no balanço de massa da fase líquida efetuado nos modelos de emissão atmosférica, para estimar a emissão de H<sub>2</sub>S em um reator UASB tratando esgotos domésticos. A modelagem da emissão de H<sub>2</sub>S foi realizada usando as formulações empregadas nos modelos emissão reportados na literatura (WATER9, GPC, TOXCHEM+).

Para municiar os modelos de formação e emissão de H<sub>2</sub>S e validar a modelagem realizada, a concentração afluente e efluente de sulfato, sulfeto total, H<sub>2</sub>S dissolvido na fase líquida, H<sub>2</sub>S no biogás, bem como acetato e propionato no reator UASB da ETE-UFES foram monitorados. Para determinar a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no decantador do reator UASB, trinta e nove experimentos com câmara de fluxo foram realizados.

O monitoramento realizado no reator UASB apontou redução na concentração média de sulfato e aumento na concentração média de sulfeto, seguramente devido ao processo de redução de sulfato pela ação de bactérias sulforedutoras. A relação média DQO/sulfato de 12,7 mg O<sub>2</sub>/mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> observada no afluente do reator, foi considerada apropriada para evitar demasiada formação de ácidos orgânicos e sulfeto no reator.

A taxa de emissão total de H<sub>2</sub>S no decantador do reator UASB, determinada experimentalmente com câmara de fluxo, apresentou média de  $TE = 22,3 \mu\text{g min}^{-1}$ . Os setores do decantador apresentaram médias diferentes para a taxa de emissão de H<sub>2</sub>S, possivelmente devido a presença de espuma observada na interface líquido-gás do decantador do reator UASB. Todavia, estas diferenças não foram estatisticamente significativas.

A modelagem realizada indicou que mais de 90% da formação de H<sub>2</sub>S no reator UASB é devida ao consumo de acetato. O propionato contribuiu com parcela inferior a 10%, enquanto o hidrogênio apresentou contribuição desprezível. A concentração afluente de sulfato mostrou forte influência na formação de H<sub>2</sub>S no reator UASB, pois as campanhas com baixa concentração afluente de sulfato apresentaram taxas de formação significativamente inferiores às aquelas com elevada concentração afluente de sulfato.

A taxa de emissão de H<sub>2</sub>S no decantador do reator UASB foi notadamente superestimada pelos modelos de emissão considerados neste estudo. Todavia, os modelos foram capazes de prever a taxa de emissão total de H<sub>2</sub>S dentro do intervalo de confiança de 95% em seis das doze campanhas investigadas. Os modelos TOXCHEM+ e WATER9 exibiram melhor habilidade em estimar a taxa de emissão total de H<sub>2</sub>S, contrariamente ao modelo GPC, que superestimou a emissão total de H<sub>2</sub>S no reator UASB.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ÁBALOS, M.; BAYONA, J. M.; PAWLISZYN, J. Development of a headspace solid-phase microextraction procedure for the determination of free volatile fatty acids in waste waters. *Journal of Chromatography A*, v. 873, n. 1, p. 107-115. 2000.
2. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21th ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 2005.
3. BATSTONE, D. J. Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 5, n. 1, p. 57-71. 2006.
4. CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 245 p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5).
5. CORSI, R. L.; CARD, T. R. Estimation of VOC Emissions Using the Baste Model. *Environmental Progress*, v. 10, n. 4, p. 290-299. 1991.
6. CORSI, R. L.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER, E. D. A Modeling Approach for VOC Emissions from Sewers. *Water Environment Research*, v. 64, n. 5, p. 734-741. 1992.
7. ENVIROMEGA Toxchem+: Fate of Toxics in Wastewater. Version 3.30. 2004. Disponível em: <<http://www.hydromantis.com/software/demos.html>>. Acesso em: 31 out. 2007.
8. GONÇALVES, R. F.; VERONEZ, F. A.; KISSLING, C. M. S.; CASSINI, S. T. A. Using a UASB reactor for thickening and digestion of discharged sludge from submerged aerated biofilters. *Water Science and Technology*, v.45, n. 10, p. 299-304. 2002.
9. GOSTELOW, P., LONGHURST, P., PARSONS, S. A., STUETZ, R. M. *Sampling for the measurement of Odours*. London, UK, IWA publishing. 2003.
10. GOSTELOW, P., PARSONS, S. A., COBB, J. Development of an odorant emission model for sewage treatment works. *Water Science & Technology*, v.44, n.9, p.181-188. 2001.
11. KALYUZHNYI, S.; FEDOROVICH, V. Mathematical modeling of competition between sulphate reduction and methanogenesis in anaerobic reactors. *Bioresource Technology*, v. 65, n. 3, p. 227-242. 1998.
12. KIENBUSCH, M. Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber. EPA/600/8-86/008, US EPA, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Las Vegas, Nevada. 1986.
13. LIMA, W. B. Enumeração de bactérias redutoras de sulfato (BRS) em amostras ambientais utilizando microplacas de 96 poços. 2006. 104 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.
14. MÜNCH, E. V., POLLARD, P. C. Measuring bacterial biomass-COD in wastewater containing particulate matter. *Water Research*, v. 31, n. 10, p. 2550-2556. 1997.
15. SANDER, R. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry. Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, Germany. 1999. Disponível em: <<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>>. Acesso em: 06 nov. 2006.
16. SANTOS, J. M.; SÁ, L. M.; REIS, N. C. Jr.; GONÇALVES, R. F.; SIQUEIRA, R. N. Modelling hydrogen sulphide emission in a WWTP with UASB reactor followed by aerobic biofilters. *Water Science & Technology*, v. 54, n. 9, p. 173-180. 2006.
17. TURNER, D. B. *Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates: An Introduction to Dispersion Modelling*. 2nd ed. Lewis Publishers, 1994.
18. USEPA. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors*. AP-42, volume I: Stationary Point and Area Sources, 5th ed. Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina. 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/>>. Acesso em: 18 abr. 2002.
19. USEPA. *User's Guide for Water9 Software*. Version 2.0.0. Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina. 2001. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/water/index.html>>. Acesso em: 26 set. 2002.
20. WHO. *Air Quality Guidelines for Europe*. 2nd ed. Copenhagen: World Health Organization Regional Publications, European Series, No. 91. 2000.