UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

THIAGO NELO MORAIS

AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO A PARTIR DE BIOGÁS PRODUZIDO EM REATOR UASB

VITÓRIA
2012

THIAGO NELO MORAIS

AVALIAÇÃO TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO A PARTIR DE BIOGÁS PRODUZIDO EM REATOR UASB

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Engenheiro Ambiental.
Orientador: Profº Dr. Ricardo Franci Goncalves.

VITÓRIA
2012

THIAGO NELO MORAIS

AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO A PARTIR DE BIOGÁS PRODUZIDO EM REATOR UASB

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Engenheiro Ambiental.

Aprovada em 06 de julho de 2012.

COMISSÃO EXAMINADORA

_____
Profº. Dr. Ricardo Franci Gonçalves
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

_____
Profº. Dr. Sérvio Túlio Alves Cassini
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador Interno

_____
Msc. Renata Cristina Chagas

Examinadora Externa

AGRADECIMENTOS

À DEUS, o articulador de tudo em minha vida.

À Mônica e João Guilherme, meus amores, pelo tempo e carinho roubados.

Aos amigos Gabriel e Ademir, que compartilharam comigo os esforços para finalização desse projeto. Sem vocês não seria possível.

Ao orientador, Profº. Dr. Ricardo Franci Gonçalves, pela atenção e pelo empenho em ter me guiado até o fim desse trabalho.

Aos meus amigos do curso de Graduação em Engenharia Ambiental, bem como aos profissionais da Instituição, que compartilham comigo essa vitória.

“A perspectiva ecológica começa com uma visão de conjunto, uma compreensão de como as diversas partes da natureza interagem em padrões que tendem ao equilíbrio. Mas essa perspectiva não pode encarar a Terra como dissociada da civilização humana; somos parte do todo e olhar para ele significa, em última análise, olhar para nós mesmos. E se não percebemos que a parte humana tem uma influência cada vez maior sobre o conjunto da natureza - onde somos, de fato, uma força natural como os ventos e as marés – não conseguiremos perceber quão perigosamente estamos ameaçando colocar a Terra fora do equilíbrio.”

Al Gore

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

2. OBJETIVOS 19

2.1 OBJETIVO GERAL 19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 19

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20

3.1 O ESGOTO 20
3.2 TECNOLOGIAS BIOLÓGICAS NO TRATAMENTO DE ESGOTOS 21
3.2.1 Preliminares 21
3.2.2 Processo anaeróbio 22
3.2.2.1 Reator UASB 25
3.2.3 Processo aeróbio 26
3.2.4 Processo anóxico 27
3.2.5 Combinação de sistemas anaeróbio e aeróbios no tratamento de esgoto sanitário 27
3.2.6 Sistemas híbridos UASB + FBAS com remoção biológico de nitrogênio 28
3.3 PROCESSO CONVENCIONAL DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO POR VIA BIOLÓGICA *29*
3.3.1 Preliminares 29
3.3.2 Desnitrificação 31
3.4 BIOGÁS 33
3.4.1 Constituição do biogás 33
3.4.2 Produção teórica de biogás em reatores anaeróbios 35
3.5 METANO COMO FONTE DE ELÉTRON PARA A DESNITRIFICAÇÃO 36
3.6 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO SENTIDO GÁS - LÍQUIDO 37
3.6.1 Preliminares 37
3.6.2 Teoria da aeração 37
3.6.3 Princípios da transferência de massa no sentido gás-líquido 39

4. MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS 46

4.1 GENERALIDADES 46
4.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO 477
4.2.1 Fluxograma do processo experimental 477
4.2.2 Aparato experimental 477
4.2.2.1 Local de implantação e área de estudo 47
4.2.2.2 Descrição da instalação experimental 48
4.2.3 Variáveis operacionais 522
4.2.3.1 Enchimento 52
4.2.4 Altura de coluna d'água 533
4.2.5 Vazão de metano aplicada ao sistema 533
4.2.6 Ensaios de transferência de massa e amostragem 544
4.2.7 Determinações analíticas 555
4.2.8 Determinação de metano dissolvido via cromatografia em fase gasosa 555
4.2.9 Cálculo da concentração de saturação (Cs) e do coeficiente volumétrico de transferência (K_La) 588

4.2.10 Cálculo da capacidade padrão de transferência (STR).....599
4.2.11 Cálculo da eficiência padrão de transferência.....60

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 61

5.1 PRELIMINARES.....61
5.2 CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO (C_S) E DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA (K_LA) 63

5.3 CAPACIDADE PADRÃO DE TRANSFERÊNCIA (STR) E EFICIÊNCIA PADRÃO DE TRANSFERÊNCIA (STE).....699

6. CONCLUSÕES 71

7. RECOMENDACÕES.....72

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 733

RESUMO

Na desnitrificação de efluentes pré-tratados por tecnologias anaeróbias de tratamento de esgotos faz-se necessária a suplementação de uma fonte externa de carbono como doadora de elétrons para a desnitrificação. Numa ótica de sustentabilidade, o metano desponta como interessante fonte de carbono para desnitrificação. Contudo, para conseguimento das relações C/N necessárias às vias de desnitrificação metano dependente faz-se necessário o entendimento dos fenômenos que governam a transferência de metano para a fase líquida. Nesse contexto, esse trabalho apresenta e discute dados obtidos para transferência de metano no sentido gás-líquido a partir de biogás produzido num reator UASB. Os experimentos de transferência foram realizados em coluna com enchimento e sob diferentes condições operacionais. Os coeficientes de transferência de massa (K_La) apresentaram-se maiores quanto maiores as taxas de aplicação de biogás na coluna de transferência, sendo os valores médios encontrados $12,63h^{-1}$, $18,16h^{-1}$ e $22,90\ h^{-1}$ para taxas de aplicação iguais a $10,7m^3/m^2.h$, $15,3m^3/m^2.h$ e $22,4m^3/m^2.h$, respectivamente. A partir dos coeficientes K_La's médios e das concentrações de saturação (Cs) médias para a coluna, observou-se que 20 minutos de transferência são suficientes para aproximar a concentração de metano no líquido à saturação, sendo encontradas concentrações que correspondem a 98,5%, 99,76% e 82,67% para taxas de aplicação iguais a $10,7m^3/m^2.h$, $15,3m^3/m^2.h$ e $22,4m^3/m^2.h$, respectivamente. A capacidade padrão de transferência (STR) apresentou o mesmo comportamento observado para K_La em função da variação das vazões de biogás. Contudo, a eficiência padrão de transferência decresce com o aumento da vazão, sendo o melhor resultado encontrado 26,92%, que se deu para menor taxa de aplicação. Boa regressão linear para descrição de K_La média em função da taxa de aplicação de biogás foi possível a partir de uma equação logarítmica (R^2=0,98). Já STR média melhor se comportou como uma equação linear (R^2=0,98)

Palavras – chave: esgoto sanitário, desnitrificação, transferência de metano.

ABSTRACT

In the denitrification of effluents pretreated by technologies anaerobic wastewater treatment is needed to supplement an external carbon source such as electron donor for denitrification. In a perspective of sustainability, methane is emerging as an interesting source of carbon for denitrification. However, for the attainment of the relationship C/N needed for the process of denitrification methane dependent it is necessary to understanding the phenomena that govern the transfer of methane to the liquid phase. In this context, this paper presents and discusses data obtained for the transfer of methane in the gas-liquid effect from biogas produced in UASB reactor. The transfer experiments were performed in the packed column and under different operating conditions. The mass transfer coefficients (K_La) were higher the higher application rates of biogas transfer in the column, the mean values being 12,63 h^{-1}, 18,16 h^{-1} and 22,90 h^{-1} for application rates equal to 10,7 $m^3/m^2.h$, 15,3 $m^3/m^2.h$ and 22,4 $m^3/m^2.h$, respectively. From the coefficient K_La's medium and the concentration of saturation (Cs) means for the column, it was found that transfer of 20 minutes are sufficient to bring the concentration of methane in the liquid saturation concentrations were found which corresponds to 98,5% , 99,76% and 82,67% for application rates equal to 10,7 $m^3/m^2.h$, 15,3 $m^3/m^2.h$ and 22,4 $m^3/m^2.h$, respectively. The ability to transfer standard (STR) showed the same pattern observed for KLa as a function of the variation of the flow of biogas. However, the standard transfer efficiency decreases with increasing flow rate, the best results found 26.92%, which gave the lowest rate of application. Linear regression good description of K_La averaged with respect to the application rate of biogas is possible from a logarithmic equation ($R^2 = 0,98$). Already STR average best behaved like a linear equation ($R^2 = 0,98$).

Key - words: sewage, denitrification, methane transfer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia. 23

Figura 3.2: Principais componentes do reator UASB. 25

Figura 3.3: Representação esquemática dos processos metabólitos em ambiente aeróbio..... 26

Figura 3.4: Transformações do nitrogênio através do tratamento de águas residuárias. 30

Figura 3.5: Estado de oxidação do nitrogênio no processo de desnitrificação..... 32

Figura 3.6: Teoria dos dois filmes. 39

Figura 3.7: Dados experimentais dos valores de KLa em função da vazão de ar para água do sistema público de abastecimento (▪) e esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio (o) e as respectivas curvas de ajuste..... 44

Figura 4.1: Fluxograma de processo experimental. 477

Figura 4.2: Esquema do aparato experimental. 488

Figura 4.3: Reator UASB da ETE UFES. 488

Figura 4.4: Campânula de armazenamento de biogás..... 499

Figura 4.5: Filtros depuradores de biogás. 50

Figura 4.6: Moto-compressor. 50

Figura 4.7: Medidor de vazão tipo rotâmetro. 51

Figura 4.8: Coluna de transferência. 51

Figura 4.9: Material de enchimento. 53

Figura 4.10: Material de enchimento.....53

Figura 4.11: Frascos de borosilicato para coleta de amostras. 56

Figura 4.12: Seringa gastight de 500 µL. 56

Figura 4.13: Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-14B. 57

Figura 5.1: Comportamento de K_La em função da taxa de aplicação de biogás. 65

Figura 5.2: Comportamento da concentração de saturação (Cs) em função da taxa de aplicação de biogás. 66

Figura 5.3: Cinética das concentrações de metano transferidas em função da taxa de aplicação de biogás..... 67

Figura 5.4: Cinética da relação de concentração com concentração de saturação. 68

Figura 5.5: Comportamento de K_La em função da vazão de biogás aplicada..... 68

Figura 5.6: STR em função da taxa de aplicação de biogás..... 69

Figura 5.7: STE média e global em função da taxa de aplicação de biogás.....70

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Características médias do esgoto sanitário..... 21

Tabela 3.2: Composição típica do biogás bruto. 33

Tabela 3.3: Concentração de metano no biogás para diferentes pesquisas..... 34

Tabela 4.1: Parâmetros, metodologias e referências utilizadas nos ensaios físico-químicos...55

Tabela 5.1: Resultados dos ensaios de transferência de matano no sentido gás-líquido 62

Tabela 5.2: Concentração médias dos ensaios de transferência de metano (mg CH_4/L). 63

Tabela 5.3: Valores de KLa, Cs, C(1h) e Cs teórica para vazões experimentais.....64

Tabela 5.4: Capacidades (STR) e eficiências (STE) de transferência. 69

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1: Vantagens e desvantagens do processo anaeróbio. 24

Quadro 3.2: Eficiências de remoção de DBO observadas em processos anaeróbios. 24

Quadro 3.3: Desempenho da associação UASB + BFAS para DQO em alguns estudos..... 28

Quadro 3.4: Formas predominantes do nitrogênio e os respectivos graus de oxidação. 29

Quadro 3.5: Formas de nitrogênio encontradas em águas residuárias.....29

LISTA DE SIGLAS

C/N Relação entre carbono e nitrogênio

CH_4 Metano

CNTP Condições normais de temperatura e pressão

CO_2 Gás carbônico

Cs Concentração de saturação

DBO Demanda biológica de oxigênio

DQO Demanda química de oxigênio

ETE Estação de Tratamento de Esgoto

FBAS Filtro Biológico Aerado Submerso

H^+ Íon hidrogênio

H_2 Gás hidrogênio

H_2O Água

H_2S Ácido sulfídrico

H_2S Sulfeto de hidrogênio

KJ Kilojaule

K_La Coeficiente volumétrico de transferência

LABSAN Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Espírito Santo

ME-D *methane coupled to denitrification*

N_2 Nitrogênio gasoso

NH_3 Amônia

NH_4^+ Amônio

$N\text{-}NH_4$ Nitrogênio como amônia

$N\text{-}NO_2$ Nitrogênio como nitrito

$N\text{-}NO_3$ Nitrogênio como nitrato

NO^{2-} Nitrito

NO^{3-} Nitrato

Norg Nitrogênio orgânico

N_T Nitrogênio total

NTK Nitrogênio Kjeldahl

O_2 Oxigênio

OH^- Íon hidroxila

pH Potencial hidrogeniônico

PROSAB Programa de Pesquisa em Saneamento Básico

SST Sólidos suspensos totais

STE Eficiência padrão de transferência de massa

STR Capacidade padrão de transferência de massa

UASB Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e fluxo Ascendente – Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UFES Universidade Federal do Espírito Santo

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

As crescentes exigências referentes à qualidade ambiental dos corpos hídricos têm conduzido ao desenvolvimento de sistemas depuradores de águas residuárias cada vez mais eficientes, dispondo a sociedade hoje de uma vasta gama de processos que objetivam a melhoria dos efluentes resultantes dos mais diversos usos que se faz da água.

Mesmo não estando normatizado a nível federal ou estadual um padrão para nitrogênio total no lançamento de águas residuárias, diante dos riscos do aporte de nitrogênio aos corpos hídricos sua remoção a níveis satisfatórios torna-se, muitas vezes, um objetivo imprescindível.

Nos processos convencionais de tratamento biológico dos esgotos, o nitrogênio orgânico é rapidamente e quase totalmente convertido em nitrogênio amoniacal através da amonificação. Se a nitrificação ocorre adequadamente o processo da oxidação da amônia é quase completo. Esses processos, entretanto, apenas modificam a forma em que o nitrogênio se apresenta, mas não o removem. Mas se o processo de desnitrificação se desenvolve eficientemente, é possível alcançar uma redução bastante satisfatória do teor de nitrogênio dissolvido no efluente final do sistema, minimizando os riscos do descarte do mesmo no ambiente.

Embora a tecnologia anaeróbia de tratamento de esgotos ocupe uma posição de destaque no país, a necessidade de se adequar o efluente tratado aos requisitos da legislação ambiental vigente sugere uma etapa de pós-tratamento para completar a remoção da matéria orgânica, bem como para proporcionar a remoção de constituintes pouco afetados no tratamento anaeróbio, como o nitrogênio amoniacal. Nesse sentido, o emprego de sistemas combinados UASB + FBAS (filtros biológicos aerados submersos) é nitidamente crescente no país à medida que diversos estudos relatam resultados bastante promissores de seu uso (ARAÚJO, 1996; GONÇALVES *et al.*, 1997; AISSE *et al.*, 2001).

Porém, embora a associação UASB + FBAS apresente vantagens, principalmente quanto à eficiência de remoção de matéria orgânica e compacidade do conjunto (GONÇALVES *et al.*, 2001), quando aplicado pré-tratamento anaeróbio ao esgoto sanitário a dificuldade de remoção de nitrogênio por processos convencionais é aumentada. Isto porque os compostos

orgânicos constituem a fonte de elétrons mais usual do processo (ABREU, 1994) e a prévia estabilização de grande parte de matéria orgânica no reator anaeróbio resulta numa menor disponibilidade de alimento para os microrganismos envolvidos, implicando em relações C/N a níveis limitantes à desnitrificação.

São utilizadas, então, fontes externas de carbono quando almejada a desnitrificação biológica de efluentes de tratamento anaeróbio, sendo metanol, etanol, acetona e acido acético compostos bastante cotados (VAN HAANDEL *et al.*, 2009). Contudo, aplicações em grande escala acabam por inviabilizar economicamente o processo, sendo necessárias fontes mais simples e baratas para tornar o processo mais econômico (COSTA *et al.*, 2000).

Uma boa alternativa para minimização dos custos do uso de fontes externas de carbono na desnitrificação é a utilização de recursos provenientes de etapas de tratamento anteriores (VICTÓRIA, 2006), como o gás metano produzido e prontamente disponível em processos que fazem uso da digestão anaeróbia, que é um composto barato, não tóxico e de fácil eliminação (HOUBRON *et al.*, 1999; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999). No Brasil, onde a tecnologia de tratamento anaeróbia foi bastante difundida, a desnitrificação acoplada ao uso de metano – ME-D *(methane coupled to denitrification)* é particularmente interessante.

Mesmo que alguns questionamentos ainda persistam quanto às rotas metabólicas utilizadas pelos microorganismos envolvidos, inúmeros trabalhos demonstram a viabilidade da desnitrificação tendo o metano como única fonte de elétron, a taxas de remoção semelhantes às obtidas com substratos clássicos, como metanol ou etanol (WERNER E KAYSER, 1991; THALASSO *et al.*, 1997; HOUBRON *et al.*, 1999).

A literatura sugere que a desnitrificação utilizando metano como doador de elétrons é possível a partir do consórcio microbiano envolvendo microrganismos metanotróficos capazes de produzir compostos orgânicos a partir da oxidação do metano sob condições de ausência ou limitação de oxigênio, e desnitrificantes, que utilizam esses compostos como doadores de elétrons para desnitrificação (THALASSO *et al.*, 1997; HOUBRON *et al.*, 1999; RAGHOEBARSING *et al.*, 2006; MODIN *et al.*, 2007). Mas para isso é preciso uma adequada relação carbono/nitrogênio - C/N (HER E HUANG, 1995; SURAMPALLI *et al.*, 1997; BANDPI E ELLIOTT, 1998), a ser obtida a partir de uma apropriada transferência de metano para a fase líquida. Alguns autores relataram limitações do processo associadas às características do reator utilizado, à problemas de solubilidade do metano e à resistência aos

fenômenos de transferência de massa entre as fases do sistema (ISLAS-LIMA *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2004; CUBA, 2005), sendo então aconselhável a adoção de reatores projetados e operados adequadamente de forma a minimizar os problemas físicos que obstam ao conseguimento de adequadas relações C/N (SANTOS *et al.*, 2004).

Nos ensaios relatados nos estudos sobre o tema a análise dos fenômenos de transferência de massa entre as fases dos reatores estudados foi negligenciada. Entende-se, assim, que uma maior compreensão sobre a capacidade de fornecimento de metano a sistemas que carecem de fontes carbônicas é essencial ao desenvolvimento da tecnologia ME-D e auxiliará o desenvolvimento e aperfeiçoamento de unidades de tratamento terciário com essa tecnologia.

Nesse contexto e como parte de um estudo maior desenvolvido junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da UFES por Gabriel Hector Fontana, este trabalho almejou três pontos principais: (1) determinar parâmetros de transferência de metano no sentido gás-líquido; (2) avaliar o comportamento dos padrões de transferência ao longo da coluna de transferência e, por fim, (3) avaliar o comportamento dos padrões de lançamento em função da taxa de aplicação de biogás.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a transferência de metano no sentido gás-líquido a partir de biogás produzido em reator UASB da ETE UFES.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar parâmetros de transferência de metano no sentido gás-líquido;
- Avaliar o comportamento dos parâmetros de transferência ao longo da coluna de transferência;
- Avaliar o comportamento dos parâmetros de transferência em função da taxa de aplicação de biogás.

Capítulo 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo é apresentada uma revisão sobre temas essenciais e que suportam o estudo, abordando sobre tecnologias biológicas de tratamento de esgotos, e o reflexo da associação de tecnologias anaeróbias e aeróbias na disponibilidade de fontes internas de matéria orgânica para desnitrificação, sobre a produção de biogás em processos de tratamento anaeróbios, assim como sua composição e características, sobre os processos de transformação do nitrogênio através do tratamento, sobre o processo de desnitrificação biológica com fontes usuais e metano como doadores de elétrons e, por fim, sobre a transferência de massa no sentido gás-líquido.

3.1 O esgoto

Após seu uso, a água fornecida à população é descartada na rede coletora de esgotos, quando disponível. Através da rede coletora o esgoto é transportado até a estação de tratamento de esgotos (ETE), unidade responsável por seu tratamento e devolução ao ambiente. Sua qualidade, entretanto, precisa ser compatível com o poder de assimilação e depuração do corpo hídrico receptor, de forma que não sejam criados significativos impactos à sua qualidade e não sejam prejudicados os usos desejados de suas águas.

Sendo constituído em cerca de 98% por água, dentre os contaminantes presentes no esgoto sanitário destacam-se os compostos orgânicos, sólidos, nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo), metais, organismos patogênicos e, ocasionalmente, contaminantes tóxicos de atividades industriais (ANDRADE NETO e CAMPOS, 1999). As características dos esgotos sanitários variam em função de alguns fatores, como disponibilidade de água, padrão de vida e hábitos alimentares. A Tabela 3.1 apresenta algumas características físico-químicas reportadas por Von Sperling (2005) para esgoto doméstico.

Tabela 3.1: Características médias do esgoto sanitário.

Parâmetro	Contribuição per capta (g/hab.dia)		Concentração		
	Faixa	Típico	Unidade	Faixa	Típico
Matéria Orgânica					
• *DBO_5*	40 – 60	50	mg/L	250– 400	300
• *DQO*	80 - 120	100	mg/L	450 – 800	600
• *DBO última*	60 – 90	75	mg/L	350 - 600	450
Nitrogênio total	6,0 – 10,0	8,0	mgN/L	35 -60	45
• *Nitrogênio orgânico*	2,5 – 4,0	3,5	mgN/L	15 -25	20
• *Amônia*	3,5 – 6,0	4,5	$mgNH_3$-/L	20 – 35	25
• *Nitrito*	≈ 0	≈ 0	$mgNH_2^-$-/L	≈ 0	≈ 0
• *Nitrato*	0,0- 0,2	≈ 0	$mgNH_3^-$-/L	0 - 1	≈ 0

Fonte: Adaptado de Von Sperling (2005).

3.2 Tecnologias biológicas no tratamento de esgotos

3.2.1 Preliminares

Em geral, as ETEs são compostas por diversas unidades que isoladamente desempenham funções específicas no tratamento, mas que são operadas de forma integrada constituindo um sistema que visa um objetivo comum - o alcance de determinada qualidade no efluente.

A determinação da qualidade esperada para o esgoto tratado se dá de maneira a serem atendidos os padrões de lançamento de efluentes e respeitado o enquadramento do corpo receptor, conforme legislação específica. Assim, as ETEs podem apresentar diferentes níveis de tratamento, usualmente classificados como primário, secundário ou terciário.

No tratamento primário objetiva-se a remoção do material sólido da massa líquida por processos meramente físicos (retenção, sedimentação e flotação). O tratamento secundário é a etapa na qual ocorre a remoção da matéria orgânica através da degradação dos compostos por via biológica, envolvendo uma diversificada comunidade de microorganismos. No tratamento terciário, também chamado de ‘polimento’, objetiva-se remoções adicionais de poluentes das águas residuárias, principalmente organismos patogênicos e nutrientes.

A história recente do saneamento revela uma diversificação de tecnologias de tratamento de esgotos antes não imaginada. São vários processos capazes de tratar separadamente, ou em associação a outros, as mais complexas águas residuárias. Entre as propostas de sistemas

combinados de tratamento de efluentes encontram-se reatores com etapas anaeróbia e aeróbia separadas fisicamente, sistemas em batelada, nos quais as etapas de aeração e não-aeração estão separadas temporalmente, e reatores nos quais as duas etapas estão presentes em uma única unidade (GARBOSSA, 2006).

3.2.2 Processo anaeróbio

Denomina-se tratamento anaeróbio qualquer processo de digestão que resulte na estabilização da matéria orgânica em ausência de oxidante. Tal processo implica, necessariamente, na produção de biogás, deixando na solução aquosa subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos. O processo fermentativo de digestão é desenvolvido por uma sequência de reações realizadas por uma gama de bactérias, no qual se podem distinguir quatro fases subsequentes: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

O processo se inicia pela hidrólise do material particulado, onde substâncias complexas são transformadas em compostos menores, solúveis e mais simples através de enzimas extracelulares liberadas por bactérias fermentativas, sendo produzidos aminoácidos, açúcares simples e ácidos graxos pela ação das enzimas sobre as proteínas, aminoácidos e lipídeos.

Os compostos dissolvidos gerados pela hidrólise são absorvidos por bactérias fermentativas, sendo parcialmente degradadas e excretadas como substâncias orgânicas ainda mais simples como ácido lático e álcoois e compostos minerais como CO_2, NH_3, H_2S e H_2.

Na acetogênese, os produtos da acidogênese são transformados em acetado, CO_2 e H_2.

Essas substâncias são a base para a metanogênese, onde é produzido metano através da conversão de acetato (2/3 da produção) e redução do CO_2 (1/3 da produção) (METCALF & EDDY, 2003) por ação de arqueas metanogênicas. A recuperação de energia, como metano, possibilita que os processos anaeróbios apresentem balanço energético favorável.

Tem-se, então, uma cadeia sucessiva de reações bioquímicas, onde inicialmente ocorre a hidrólise das moléculas de proteínas, lipídios e carboidratos, até a formação dos produtos finais, essencialmente gás metano e dióxido de carbono, como esquetizado na Figura 3.1.

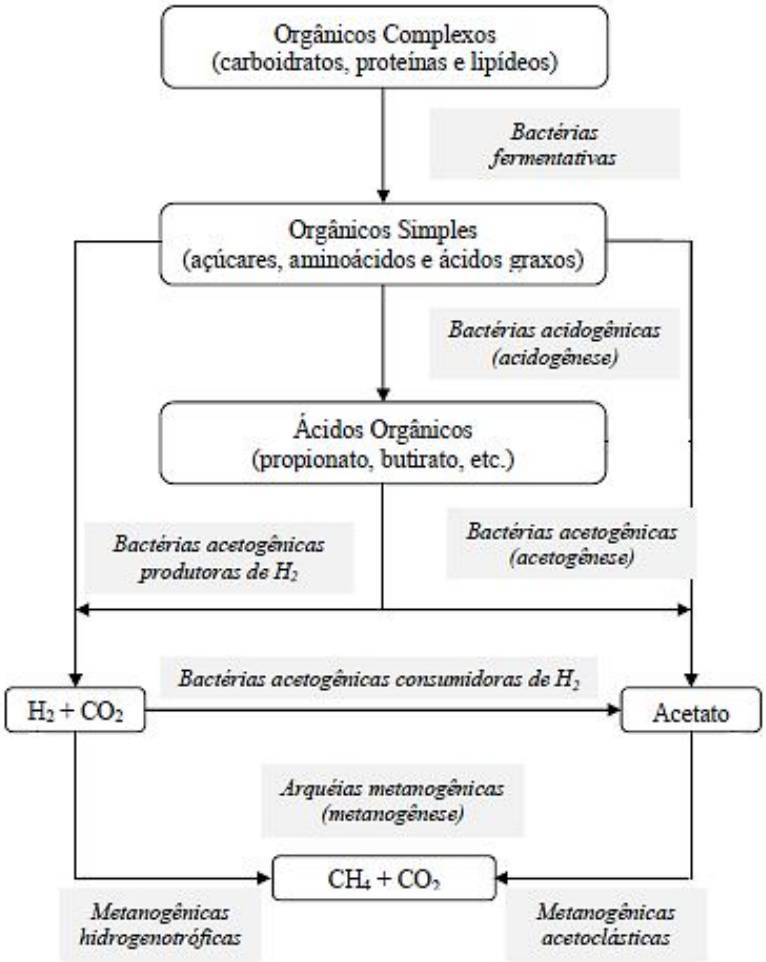


Figura 3.1: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.
Fonte: Adaptado de Lettinga *et al.* (1996, apud CHERNICHARO, 1997).

O volume de lodo gerado no processo anaeróbio, em termos práticos, é usualmente menor que 30% do volume produzido pelo processo aeróbio, para um mesmo efluente líquido (ANDRADE NETO e CAMPOS, 1999).

O Quadro 3.1 resume as principais vantagens e desvantagens do processo anaeróbio e no Quadro 3.2 são apresentadas eficiências médias para as tecnologias anaeróbias de tratamento de esgotos.

Quadro 3.1: Vantagens e desvantagens do processo anaeróbio.

Vantagens	Desvantagens
• Baixa produção de sólidos: de 5 a 10 vezes menor que nos processos anaeróbios; • Baixo consumo de energia, o que reflete em custos operacionais baixos; • Baixa demanda de área; • Baixos custos de implantação, da ordem de R$ 20 a 40 *per capita*; • Possibilidade de recuperação de energia como metano; • Possibilidade de preservação de biomassa sem alimentação por vários meses; • Tolerância a elevadas cargas orgânicas; • Aplicabilidade em pequena e grande escala;	• As bactérias anaeróbias são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos; • A partida do processo pode ser lenta na ausência de lodo de semeadura adaptado; • A bioquímica e a microbiologia da digestão são complexas e ainda precisam ser mais estudadas; • Possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis; • Possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável; • Remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória;

Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997).

Quadro 3.2: Eficiências de remoção de DBO observadas em processos anaeróbios.

Sistema anaeróbio	Eficiência de remoção de DBO (%
Lagoa anaeróbia	40 a 70
Reator UASB	55 a 75
Fossa séptica	35 a 60
Tanque Inhoff	35 a 60
Fossa séptica seguida de filtro anaeróbio	75 a 85

Fonte: Adaptado de Chernicharo *et al.* (2001).

3.2.2.1 Reator UASB

A tecnologia dos reatores UASB (*Up Flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*), desenvolvida na década de 1970 por Gatze Lettinga e sua equipe na Holanda, tem sido estudada, aceita e disseminada no país há vários anos, devido principalmente às condições climáticas favoráveis. Inicialmente criado para o tratamento de efluentes industriais, o reator UASB se mostrou perfeitamente aplicável ao tratamento de esgotos, sendo caracterizado como o reator anaeróbio mais utilizado em sistemas de tratamento de esgotos (VAN HAANDEL, 2006).

São quatro os principais componentes do reator UASB: leito de lodo, manta de lodo, separador trifásico e decantador. O leito de lodo corresponde a uma camada de biomassa que se mantém estável no fundo do reator, enquanto a manta de lodo corresponde a uma camada de biomassa em suspensão misturada com gases produzidos no processo. Após o esgoto ter sido biologicamente degradado no leito e na manta de lodo, os sólidos e o gás produzido vão para a zona de separação situada na parte superior do reator, onde se localiza o separador trifásico, que tem por função separar líquido, gás e sólidos e restringir a excessiva expansão da manta de lodo, conforme esquematizado na Figura 3.2.

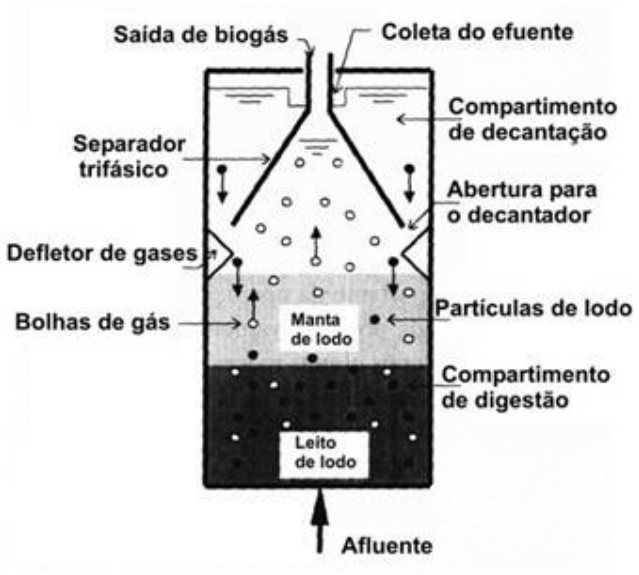


Figura 3.2: Principais componentes do reator UASB.

Francisqueto (2007) afirma que a configuração do reator UASB permite o desenvolvimento de uma biomassa ativa, sob a forma de flocos e grânulos de alta densidade, considerável resistência mecânica e capacidade de acumulação no reator, o que viabiliza o tratamento de altas cargas orgânicas volumétricas com tempo de detenção hidráulica curto.

Segundo Liu (2002) a alta concentração de biomassa no reator implica na rápida conversão dos contaminantes, o que possibilita o tratamento de grandes volumes de despejos orgânicos em reatores compactos.

No entanto, de acordo com Jordão & Pessoa (2005), quando implantados isoladamente, os reatores UASB tem as eficiências comprovadamente limitadas que podem não ser suficientes para atender a legislação de lançamento de efluentes em corpos d'água. Esse fato conduziu pesquisas à aplicabilidade de processos aeróbios como pós-tratamento ao processo anaeróbio

do reator UASB, o que resultou importantes recomendações para o projeto e operação desse conjunto de unidades.

3.2.3 Processo aeróbio

Nos processos biológicos aeróbios, a degradação da matéria orgânica se dá na presença de oxigênio, que consiste no aceptor final de elétrons do metabolismo respiratório microbiano; o oxigênio é reduzido e o carbono é oxidado. Esse metabolismo pode ser dividido em duas fases bem definidas, como citado por Van Haandel e Marais (1999): catabolismo e anabolismo.

No catabolismo ocorre a oxidação do material orgânico pelo oxigênio e a produção de compostos de baixo conteúdo energético. No anabolismo ocorre a síntese do material celular. Assim, a matéria orgânica serve como fonte de energia no catabolismo e como fonte de material no anabolismo.

Os processos de catabolismo e anabolismo são independentes. Mas sem anabolismo seria impossível a manutenção da vida dos microrganismos e, consequentemente, o metabolismo seria impossível. Por outro lado, a energia obtida pelo catabolismo é necessária para o anabolismo. Portanto, um é necessário ao outro. A Figura 3.3 representa esquematicamente o metabolismo de material orgânico por heterotróficos em ambiente aeróbio.

O oxigênio é um gás com baixa solubilidade em água e comumente constitui o principal fator limitante do processo de conversão biológica (VON SPERLING, 1996; FAZOLO *et al*., 2001; SCHIMIDELL *et al.*, 2001). Outro importante processo que ocorre em condições aeróbias é a oxidação das formas nitrogenadas presentes nos esgotos. Estes, por sua vez, serão tratados em tópico à frente.

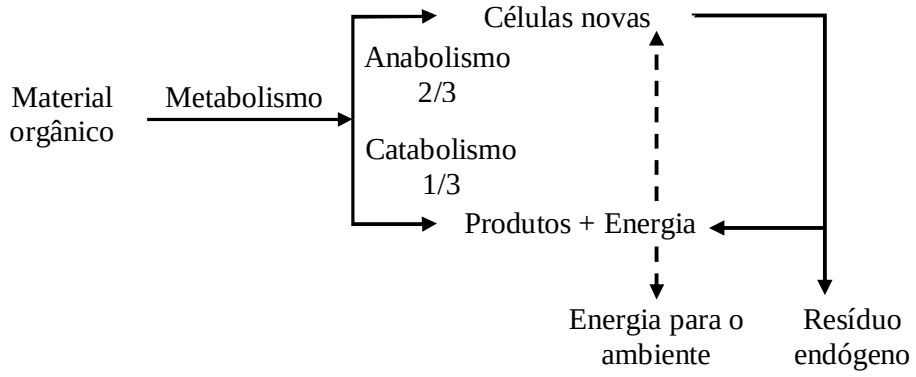


Figura 3.3: Representação esquemática dos processos metabólitos em ambiente aeróbio.
Fonte: Adaptado de Van Haandel e Marais (1999).

3.2.4 Processo anóxico

Processos anóxicos são caracterizados pela ausência ou baixa concentração de oxigênio dissolvido, sendo os aceptores finais de elétrons representados por compostos oxidados de nitrogênio como nitrito e principalmente nitrato. Quando disponíveis no meio líquido, os organismos aparelhados a utilizar o nitrato na respiração passam a fazê-lo, convertendo-o a óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio gasoso (N_2). Contudo, o aceptor preferencial de elétrons é o oxigênio.

3.2.5 Combinação de sistemas anaeróbio e aeróbios no tratamento de esgoto sanitário

Diante das diversas características favoráveis os sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto sanitário possuem grande aplicabilidade. Entretanto, em detrimento de suas vantagens, os reatores anaeróbios dificilmente produzem efluentes que atendam aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira. Logo, o pós-tratamento desses efluentes se faz necessário com vistas a complementar a remoção de matéria orgânica e remover constituintes pouco afetados como o nitrogênio amoniacal.

Os sistemas aeróbios, por sua vez, apesar de promoverem excelente remoção de matéria orgânica, são bastante onerosos pois necessitam de energia para aeração e de unidades adicionais de adensamento e digestão de lodo. Com o objetivo de promover um equilíbrio entre as vantagens e desvantagens dos sistemas anaeróbios e aeróbios, pesquisas recentes caminham no sentido de combinar esses dois processos.

Andrade Neto e Campos (1999) afirmam que o uso de processos anaeróbios seguidos por processos aeróbios pode trazer melhores resultados, em termos de eficiência e custos, do que aqueles onde são utilizados apenas processos aeróbios com aeração mecânica. De fato, a associação dos dois processos é extremamente vantajosa - a eficiência de tratamento é elevada, similar a de processos aeróbios, mas com custos reduzidos, pois, uma significativa remoção da carga orgânica no processo anaeróbio reduz consideravelmente os requisitos por aeração e a produção de lodo no processo aeróbio.

Bof *et al.* (2001) salienta que em cenários urbanos, onde é baixa a disponibilidade de área para a implantação de ETE’s, os sistemas de alta taxa (biomassa suspensa ou biofilme) são os mais indicados, pela compacidade e eficiência que possuem.

3.2.6 Sistemas híbridos UASB + FBAS com remoção biológica de nitrogênio

As diversas características favoráveis do reator UASB e as condições ambientais no Brasil corroboram para o grande número de estações que utilizam este reator como etapa inicial do fluxograma de tratamento de esgoto sanitário (CHERNICHARO *et al.*, 2001).

Notadamente, a utilização de FBAS no pós-tratamento de efluentes provenientes do reator UASB permite obter ETE's com compacidade satisfatória, baixo consumo energético, simplicidade operacional e reduzido impacto em ambientes urbanos (BOF *et al.*, 2001; GONÇALVES *et al.*, 2001).

Aisse *et al.* (2001) apresentaram resultados do monitoramento de um sistema piloto UASB + FBAS + Decantador secundário. O sistema, operado com recirculação do lodo biológico aeróbio sedimentado para o reator UASB, quando aplicadas taxas hidráulicas no FBAS de 30 m^3/m^2.dia, alcançou teores de 71±18mg/l de DQO, 17±16mg/l de DBO e 26±11mg/l de SST, correspondendo a eficiências de remoção de 81% de DQO, 88% de DBO e 83% de SST para o sistema. No Quadro 3.3 é apresentada uma compilação de desempenhos obtido para associação UASB + BFAS.

Quadro 3.3: Desempenho da associação UASB + BFAS para DQO em alguns estudos.

Fonte	Concentração no efluente		Eficiência de remoção (%)	
	UASB	Global	UASB	Global
Araújo (1996)	118	50	69	86
Bof (1999)	123	90	76	89
Bof *et al.* (2001)	101	67	79	86

Fonte: Adaptado de Veronez (2001).

Entretanto, a mesma eficiência não se verifica no tocante a remoção de nitrogênio. Von Sperling (2005) destaca que filtros biológicos aeróbios, atuando como pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, possuem maior dificuldade em proporcionar a remoção biológica de nitrogênio. Adicionalmente, Alem Sobrinho e Jordão (2001) destacam que o uso de reator UASB, que apresenta boa remoção de matéria orgânica biodegradável (55 a 75%) e praticamente nenhuma eficiência de remoção de nutrientes, seguramente terá efeito negativo sobre sistemas híbridos que objetivam o tratamento terciário.

3.3 Processo convencional de remoção de nitrogênio por via biológica

3.3.1 Preliminares

Trata-se de um elemento essencial para qualquer célula viva, pois constitui o arcabouço químico de proteínas, ácidos nucléicos, adenosinas fosfatos, nucleotídeos, piridina e pigmentos. Efluentes ricos em nitrogênio, se lançados em corpos d'água, poderão causar a eutrofização, que é o crescimento excessivo de plantas aquáticas em níveis tais que sejam considerados como causadores de interferências com os usos desejáveis do corpo d'água (VON SPERLING, 2005).

No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado em vários graus de oxidação e em diversas formas, conforme apresentado no Quadro 3.4.

Quadro 3.4: Formas predominantes do nitrogênio e os respectivos graus de oxidação.

Forma	Fórmula	Grau de oxidação
Nitrogênio molecular	N_2	0
Nitrogênio orgânico	Variável	Variável
Amônia livre	NH_3	-3
Íon amônio	NH_4^+	-3
Íon nitrito	NO_2^-	+3
Íon nitrato	NO_3^-	+5

Fonte: Von Sperling (2005).

Além de levar ao fenômeno de eutrofização, o nitrogênio também pode exercer uma demanda nitrogenada de oxigênio no corpo receptor e, sob a forma de amônia livre, ser tóxicos a muitos organismos aquáticos.

As formas com que o nitrogênio se apresenta nos esgotos podem ser resumidas em formas reduzidas e oxidadas, como mostrado no Quadro 3.5.

Quadro 3.5: Formas de nitrogênio encontradas em águas residuárias.

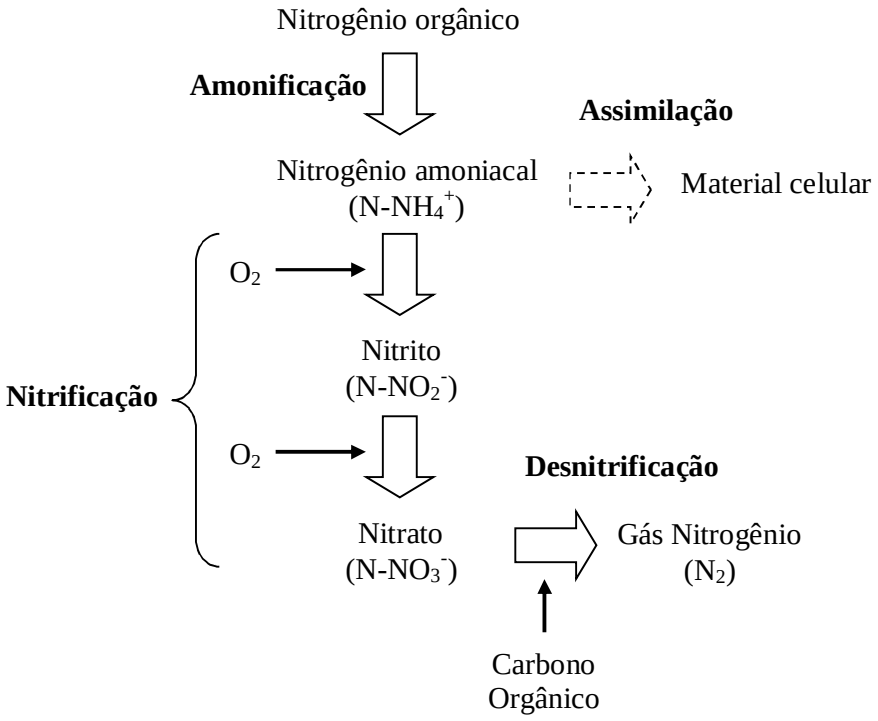
Formas reduzidas	Nitrogênio orgânico (Norg)
	Nitrogênio amoniacal ($N\text{-}NH_4^+$)
Formas oxidadas	Nitrogênio nitroso ($N\text{-}NO_2^-$)
	Nitrogênio nítrico ($N\text{-}NO_3^-$)

O conjunto das formas reduzidas é determinado em laboratório pelo método Kjeldahl, constituindo então o chamado nitrogênio Kjeldahl ou NTK, e à soma das formas reduzidas e oxidada dá-se o nome de nitrogênio total (N_T).

Embora seja possível a remoção de nitrogênio através de mecanismos físico-químicos (*stripping*, cloração no *breakpoint* e troca iônica), usualmente opta-se por processos biológicos devido aos altos custos desses métodos, à necessidade de adição de produtos químicos e à possibilidade de liberação de compostos tóxicos no ambiente.

A remoção biológica de nitrogênio nas águas residuárias se baseia na combinação de processos aeróbios e anóxicos, e incluem as etapas sequenciais de amonificação do nitrogênio orgânico, nitrificação do nitrogênio amoniacal e por fim, desnitrificação a partir da redução do nitrato (NO_3^-) com consequente liberação de nitrogênio gasoso para a atmosfera (N_2), como esquematizado na Figura 3.4.

Figura 3.4: Transformações do nitrogênio através do tratamento de águas residuárias.



Na amonificação ocorre a transformação dos compostos nitrogenados sob a forma orgânica (aminoácidos, açúcares aminados, aminas, amidas, peptídeos, etc) em nitrogênio amoniacal por intermédio de catalisação enzimática. Resultam na formação de amônia a hidrólise da uréia e as desaminações oxidativas e redutivas de compostos orgânicos aminados.

O processo de assimilação consiste na incorporação de determinada fração de nitrogênio para a composição de novas células. Segundo Von Sperling (2005) a assimilação de nitrogênio ocorre preferencialmente a partir da amônia, seguida por nitrato. Embora uma parcela do nitrogênio amoniacal possa ser assimilada na síntese celular, a importância da assimilação na remoção de nitrogênio é limitada. Logo, em processos biológicos com remoção de nitrogênio, os fenômenos da nitrificação e desnitrificação são considerados preponderantes.

A nitrificação é o processo pelo qual bactérias aeróbias (principalmente autótrofas) promovem a oxidação biológica do nitrogênio amoniacal, tendo como produto intermediário o nitrito e produto final o nitrato. O processo é desencadeado por reações bioquímicas compostas de duas etapas: a nitritação (Equação 3.2) e a nitratação (Equação 3.3), de forma que cada etapa envolve grupos de bactérias distintos, podendo ser destacado na nitritação as bactérias do gênero *Nitrosomonas* e na nitratação bactérias do gênero *Nitrobacter*.

$$NH_4^+ + {}^3/_2\, O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+ \quad (\Delta G^o = -80 KJ/mol\, N - NH_4^+) \qquad \text{Equação 3.1}$$

$$NO_2^- + {}^1/_2\, O_2 \rightarrow NO_3^- \quad (\Delta G^o = -80 KJ/mol\, N - NH_4^+) \qquad \text{Equação 3.2}$$

3.3.2 Desnitrificação

Tendo em vista que na nitrificação o nitrogênio amoniacal não é removido, mas sim convertido a formas oxidadas, comumente utiliza-se a desnitrificação para sua remoção. De acordo com Schmidt *et al.* (2003), a desnitrificação biológica pode ser descrita como uma respiração anóxica onde elétrons provenientes, por exemplo, da matéria orgânica, de compostos reduzidos de enxofre ou do hidrogênio molecular, são transferidos para os compostos de nitrogênio oxidados em vez do oxigênio, reduzindo-os a N_2O ou N_2, os quais são liberandos do meio líquido. A Figura 3.5 apresenta o número de oxidação do nitrogênio no processo de desnitrificação tendo o nitrato como o agente oxidante.

É importante salientar que caso exista oxigênio molecular disponível no meio ele competirá com o nitrato na função de receptor de elétrons, sendo que as bactérias desnitrificantes facultativas poderão utilizá-lo preferencialmente (METCALF e EDDY, 2002).

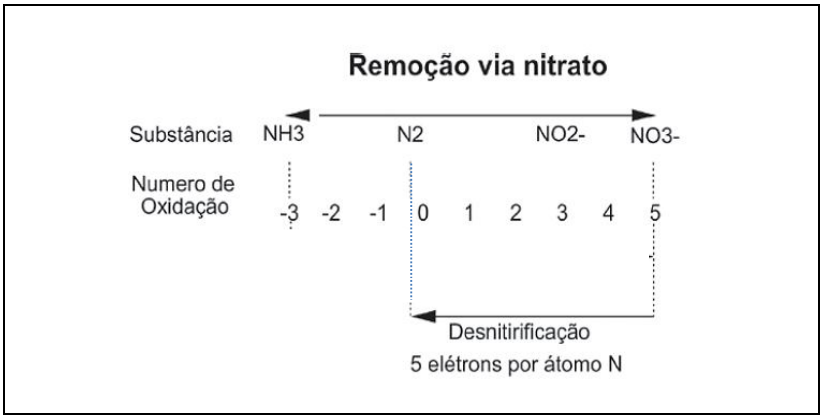


Figura 3.5: Estado de oxidação do nitrogênio no processo de desnitrificação.
Fonte: Adaptado de Van Haandel e Marais (1999).

A Equação 3.3 apresenta a estequiometria que governa o processo de desnitrificação a partir de uma molécula orgânica de fórmula $C_{18}H_{19}O_9N$.

$$0{,}61C_{18}H_{19}O_9N + 4{,}54NO_3^- + 0{,}39NH_4^+ + 4{,}15H^+ \rightarrow C_5H_7NO_2 + 2{,}27N_2$$

$$+5{,}98CO_2 + 5{,}15H_2O \qquad \text{Equação 3.3}$$

De acordo com Surampalli *et al.* (1997) e Van Handel *et al.* (2009), os fatores mais relevantes no processo de desnitrificação são: presença de nitrato e ausência ou baixa concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, pH e relação C/N.

Uma grande variedade de microrganismos está apta a realizar a desnitrificação, os quais estão aparelhados metabolicamente a utilizar diferentes fontes de energia, tais como compostos orgânicos (organotróficas), compostos inorgânicos (litotróficas) e a luz (fototróficas), sendo os compostos orgânicos a fonte mais usual (ABREU, 1994). Logo, a baixa disponibilidade de elétrons na forma de compostos orgânicos torna-se um importante fator limitante, de forma que, no tratamento terciário, onde se tem esgoto sanitário já tratado, com pouca disponibilidade de matéria orgânica, o processo de desnitrificação ocorre com sucesso somente quando suplementado com fontes externas de carbono.

Aplicações em grande escala de fontes externas, no entanto, acabam por inviabilizar economicamente o processo, sendo necessária se utilizar de fontes mais simples e facilmente biodegradáveis, de forma a tornar o processo mais econômico, além de mais eficiente (COSTA *et al.*, 2000).

Nesse contexto, Victória (2006) cita que uma alternativa para minimização dos custos do uso de fontes externas de carbono na desnitrificação é a utilização de recursos provenientes de etapas anteriores à desnitrificação, como o gás metano produzido e prontamente disponível em processos que fazem uso da digestão anaeróbia, que torna-se uma fonte de carbono bastante atraente por ser um composto barato, não tóxico e apresentar facilidade de posterior eliminação do líquido (HOUBRON *et al.*, 1999; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999). Assim, a desnitrificação acoplada ao uso de metano – ME-D *(methane coupled to denitrification)* é particularmente interessante.

3.4 Biogás

3.4.1 Constituição do biogás

O biogás pode ser obtido a partir do tratamento anaeróbico de águas residuárias. Em se tratando das rotas da digestão anaeróbia, são as condições ambientais presentes no reator que ditarão a composição global do biogás produzido no processo. Via de regra, reatores com regime de operação estável geram biogás de composição razoavelmente uniforme, embora as características do material orgânico degradado influencie na proporção de seus constituintes (CHERNICHARO, 1997). Na Tabela 3.2 é apresenta a composição típica do biogás bruto.

Tabela 3.2: Composição típica do biogás bruto.

Compostos	Percentagem (%)
Metano	62 a 80
Gás Carbônico	30 a 38
Nitrogênio	0,05 a 1
Oxigênio	0,0022
Gás Sulfídrico	< 0,01
Hidrogênio	< 0,01
Vapor d'água	Saturação

Fonte: Chernicharo (1997).

No processo de digestão anaeróbia, o metano, principal constituinte do biogás, é rapidamente separado da fase liquida, visto sua baixa solubilidade em água (VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). Ainda assim as perdas biogás no reator podem alcançar 50% da produção teórica (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; CHACON, 1994). A literatura sugere uma ampla faixa de concentração de metano em relação ao volume total de biogás produzido (Tabela 3.3).

Tabela 3.3: Concentração de metano no biogás para diferentes pesquisas.

Referência	% de Metano no Biogás
Campos e Pagliuso (1999)	50-70
Chacon (1994)	65-75
Chernicharo (1997)	70-80
Nadais *et al.* (1994)	59-73
Ruiz *et al.* (2000)	60-70
Van Haandel e Lettinga (1994)	70-80
Delazari (2004)	77-86

Uma das formas utilizadas para a melhoria do aproveitamento do biogás consiste em eliminar de sua composição o ácido sulfídrico (H_2S) e o gás carbônico (CO_2). O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, solúvel em água, com odor agressivo e característico de ovo podre. O mesmo, em solução aquosa, apresenta propriedades corrosivas e em misturas gasosas pode ser tóxico, mesmo em baixas concentrações. Além disso, por questão de entropia (ISLAS-LIMA *et al.*, 2004) e solubilidade (GARBOSSA, 2006) o H_2S é o doador de elétron preferencial quando comparado ao metano. Assim, para utilização do metano a partir do biogás é relevante a eliminação do H_2S, de forma a evitar a deterioração de equipamentos, toxicidade à microbiota e competição entre estes potenciais fornecedores de energia.

O CO_2 está relacionado com a diminuição do poder calorífico do biogás, bem como com diminuição da concentração relativa do metano na composição global da mistura. Segundo CCE (2000), o metano puro, em condições normais (pressão a 1atm e temperatura de 20ºC), possui poder calorífico equivalente a 35.640 kJ m^{-3}, sendo que cada 10% de CO_2 na mistura gasosa de biogás corresponde a, aproximadamente, 3600 kJ m^{-3} a menos em seu poder calorífico.

Existem diferentes alternativas de purificação do biogás. Segundo Frare *et al.* (2006), os tratamentos que visam à remoção de H_2S podem ser classificados como: processos de oxidação a seco; processos de adsorção; processos de biotratamento; processos de absorção física e processos de absorção química. Segundo Beduschi *et al.* (1985) apud Alves (2000), a remoção do H_2S empregando-se o ferro é um dos mais antigos métodos usados na remoção de compostos de enxofre de uma corrente gasosa. Pode-se elencar como vantagem o baixo custo, a simplicidade da instalação e a possibilidade da completa remoção do H_2S, o qual reage com o óxido de ferro formando sulfeto.

3.4.2 Produção teórica de biogás em reatores anaeróbios

A produção teórica de biogás pode ser obtida por uma relação indireta na qual toma-se por base a estimativa da produção de metano a partir da DQO degradada no reator. Infere-se que 1 mol de CH_4 requer 2 moles de oxigênio para sua completa oxidação (Equação 3.4).

$$\begin{gathered} CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \\ (16g) + (64g) \rightarrow (44g) + (36g) \end{gathered} \qquad \text{Equação 3.4}$$

Portanto, cada 16g de CH_4 produzido correspondem à remoção de 64g de O_2, ou seja, é equivalente a uma remoção de 64g de DQO. Na CNTP isso corresponde a 350 ml de CH_4 para cada grama de DQO degradada (CHERNICHARO, 1997).

Chernicharo (1997) descreve a expressão mostrada na Equação 3.5 para determinação da produção teórica de metano por grama de DQO removida:

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K(t)} \qquad \text{Equação 3.5}$$

Onde:

V_{CH4} = produção volumétrica de metano (L);

DQO_{CH4} = carga de DQO removida no reator e convertida em metano (g DQO);

K(t) = fator de correção para a temperatura operacional do reator (g DQO/L).

$$K(t) = \frac{P \times K}{R \times (273 + T)} \qquad \text{Equação 3.6}$$

Onde:

P = Pressão atmosférica (atm);

K = DQO correspondente a um mol de CH_4 (64g DQO/mol);

R = Constante dos gases (0,08206 atm.L/mol.K);

t = Temperatura operacional do reator (°C).

É importante ressaltar que a produção de metano é, na prática, bem menor que a produção teórica esperada com base nas considerações estequiométricas. Chacon (1994) cita uma produção de 190 ml de CH_4 /g de DQO removida enquanto que Van Haandel e Lettinga (1994) obtiveram 170 ml de CH_4 /g de DQO removida. Isso representa perdas próximas a 50% da produção teórica. Veronez (2001), que estudou o mesmo reator utilizado nesta

pesquisa, obteve 208,5 ml de CH_4 /g de DQO removida. Este valor representa 60% do valor teórico esperado, ou seja, uma perda relativa de 40%.

As perdas de metano observadas na prática se devem a fatores como solubilização no efluente, escapamento pela zona de sedimentação do reator e perdas na linha de condução do biogás (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

3.5 Metano como fonte de elétron para a desnitrificação

Na busca de novas fontes de suplementação carbonácea para a desnitrificação o metano vem ganhando grande atenção, tendo em vista a possibilidade de sua obtenção em processos que utilizam a digestão anaeróbia como uma das etapas de tratamento do esgoto sanitário. Nos últimos anos, o meio científico vem se dedicando a tal temática, de forma a explorar a microbiologia e as vias bioquímicas do processo, bem como as taxas e eficiência obtidas.

Mesmo que alguns questionamentos ainda persistam quanto às rotas metabólicas utilizadas pelos microorganismos envolvidos, a viabilidade de redução do nitrato, ou nitrito, a nitrogênio gasoso tendo o metano como única fonte de elétron foi demonstrada, a taxas de remoção semelhantes às obtidas com substratos clássicos, tal como metanol ou etanol (WERNER E KAYSER, 1991; THALASSO *et al.*, 1997; HOUBRON *et al.*, 1999).

Uma hipótese para a desnitrificação acoplada ao uso do metano é que bactérias metanotróficas convertam o metano a compostos intermediários solúveis, que se constitui em fonte de carbono para as bactérias desnitrificantes aeróbias, anaeróbias ou facultativas. Essa hipótese foi demonstratda por vários autores (THALASSO *et al.*, 1997; HOUBRON *et al.*, 1999; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999; COSTA *et al.*, 2000).

A reação estequiométrica que governa a desnitrificação na presença de metano, tendo o nitrato como receptor de elétrons, é apresentada na Equação 3.7 (MODIM *et al.*, 2007), onde o metano é oxidado para dióxido de carbono e o nitrato é reduzido para nitrogênio gasoso.

$$5CH_4 + 8NO_3^- \rightarrow 5CO_2 + 4N_2 + 8OH^- + 6H_2O \quad (\Delta G^O = -767 KJ/mol\ CH_4)$$ Equação 3.7

Os fatores que repercutem na desnitrificação acoplada ao uso de metano como doador de elétrons são aqueles que circundam algum aspecto à relação sintrófica entre metanotróficas e

desnitrificantes. Além dos pontos relevantes e já elencados como temperatura, pH e relação molar C/N, a desnitrificação metano dependente requer uma adequada transferência do gás para a fase líquida.

3.6 Transferência de massa no sentido gás - líquido

3.6.1 Preliminares

A transferência de massa pode ser entendida como o movimento espacial da matéria. Seu mecanismo básico se dá pela difusão, processo pelo qual moléculas, íons ou outras pequenas partículas, espontaneamente, movem-se de regiões relativamente mais concentradas para regiões pouco concentradas. Tal fenômeno é causado pelo movimento molecular aleatório que conduz à mistura completa de determinado composto químico em um fluido. Este processo é extremamente lento (VON SPERLING, 1996) podendo, entretanto, ser acelerado pela agitação, quando passa a ser chamado de difusão turbulenta e que constitui o principal mecanismo de transferência de gases em sistemas de tratamento de esgoto.

A importância da compreensão deste fenômeno em processos biológicos de tratamento é justificada pela dependência entre a velocidade de transferência de massa e a velocidade do processo de depuração.

3.6.2 Teoria da aeração

Diversas teorias foram propostas para elucidar o mecanismo de transferência de um gás para a água. Essas teorias são amplamente usadas em modelos cinéticos de transferência de massa, principalmente se tratando do oxigênio em processos aeróbios de tratamento de esgotos. Mesmo não se tratando da transferência de oxigênio gasoso em reatores biológicos, este trabalho fará uso das teorias da aeração, partindo do pressuposto que o aporte de metano para a fase líquida de um determinado reator é governado pelos mesmos mecanismos que governam a transferência de oxigênio em processos aeróbios.

Existem três teorias básicas que procuram elucidar a transferência de massa entre as fases gasosa e líquida: teoria dos dois filmes, teoria da penetração e teoria da renovação superficial.

Segundo Von Sperling (1996) a teoria da penetração possui um maior embasamento teórico, porém a teoria dos dois filmes proposta por Lewis e Whitman (1924) é a mais simples e a mais amplamente utilizada quando se tratando de fluxo de massa em sistema bifásico gás-líquido (METCALF & EDDY, 2002).

"Teoria dos dois filmes"

É possível imaginar que existam algumas resistências associadas ao transporte de um componente da fase gasosa até sua dissolução, podendo essas possíveis resistências ser conceituadas e representadas (Figura 3.7) como abaixo (SCHIMIDELL *et al.*, 2001):

- Resistência 1 - relativo a uma película gasosa estagnada, através da qual o composto gasoso, no caso metano, deve difundir-se;
- Resistência 2 - relativa à interfase gás-líquido;
- Resistência 3 - associada à película líquida estagnada ao redor da bolha de gás;

Como dito anteriormente, dentre as várias teorias que permitem o equacionamento da transferência de um gás para um líquido, a de maior utilidade é aquela que considera a existência de duas películas estagnadas e uma superfície de interface, que poderiam se opor ao fluxo de massa entre fases. A literatura sugere que a resistência referente à película do lado da fase gasosa pode ser desprezada, em virtude da intensa movimentação das moléculas de gás (SCHIMIDELL *et al.*, 2001). Da mesma forma, a resistência devido à interface é comumente considerada desprezível caso substâncias que possam aderir a esta superfície, como os surfactantes, estejam ausentes. Conclui-se, portanto, que a resistência dominante refere-se àquela associada à película líquida, resistência esta que é função da difusividade do gás no líquido e da espessura da película.

Em suma, a teoria dos dois filmes é baseada nas seguintes premissas:

- existem duas películas estagnadas, uma de cada lado da interface gás-líquido, referentes à película estagnada de gás e à película estagnada de líquido;
- a resistência devido à interface gás-líquido é desprezível quando comparada às resistências das películas estagnadas de gás e de líquido;

- a resistência da película gasosa também é desprezível e a velocidade de transferência de massa é controlada pela difusão na película estagnada da fase líquida.

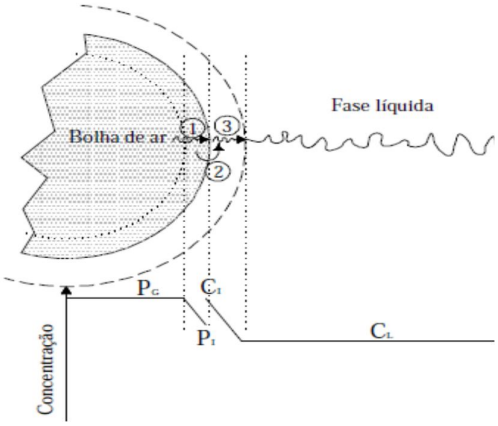


Figura 3.6: Teoria dos dois filmes.

Onde:

1 – Película estagnada de gás;
2 – Interface gás-líquido;
3 – Película estagnada de líquido;
P_G – Pressão parcial no gás;
P_L – Pressão parcial no líquido;
C_L – Concentração no líquido.

3.6.3 Princípios da transferência de massa no sentido gás-líquido

O ponto de partida para a compreensão da transferência de massa entre a fase gasosa e a fase líquida é a lei de Henry. Esta lei estabelece que a quantidade de qualquer gás que se dissolve em um dado volume de líquido, à temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão que o gás exerce sobre o líquido. A Lei de Henry, em sua forma adimensional, fornece:

$$K_H = \frac{C_{G,I}}{C_{l,I}} \qquad \text{Equação 3.8}$$

Sendo:

K_H a constante da lei de Henry na forma adimensional;

$C_{G,I}$ a concentração do gás porção gasosa da interface (g/m³);

$C_{l,I}$ a concentração do composto na porção líquida da interface (g/m³).

Tratando-se do metano como fonte de elétron para a desnitrificação de efluentes previamente estabilizados pela associação UASB+BFAS, certamente a fase líquida do reator desnitrificante não estará saturada com este composto. Nessas condições, haverá uma tendência natural de fluxo de metano contido na fase gasosa (a exemplo o biogás) para a fase líquida do reator, com consequente aumento da concentração de metano dissolvido. A taxa de transferência é proporcional à diferença entre a concentração de saturação e a concentração de CH_4 na fase líquida, denominada déficit de metano.

A quantidade de massa transferida em unidade de tempo dM/dt em consequência da difusão de moléculas de gás na fase líquida é definida pela Lei de Fick:

$$\frac{dM}{dt} = -D.A.\frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{Equação 3.9}$$

Onde:

$\frac{dM}{dt}$= taxa de transferência de massa por unidade de tempo (g/s);

D = coeficiente de difusão molecular (m^2/s);

A = Área interfacial, ou seja, a área através da qual ocorre a transferência (m^2);

x = distância da interface (m);

$\partial C/\partial x$ =gradiente de concentração ($g/m^3.m$);

Trata-se de uma lei quantitativa na forma de equação diferencial que descreve diversos casos de difusão de matéria num meio no qual inicialmente não existe equilíbrio químico. O gradiente de concentração determina a taxa de difusão por unidade de área. O sinal negativo indica que a direção de difusão é oposta ao gradiente de concentração positivo.

Contudo, a necessidade de se conhecer o coeficiente de difusão *D* e a área interfacial *A* dificulta a aplicabilidade da formulação citada, sendo necessário, portanto, uma abordagem mais prática para a determinação da taxa de transferência de gases.

Na teria dos dois filmes, por se tratar de processos meramente difusivos, a Lei de Fick pode ser aplicada para modelar o transporte de massa através dos filmes estagnados. Considerando que os filmes apresentam uma camada de espessura infinitesimalmente fina (d_G e d_L), a derivada da Equação 3.9 pode ser reescrita da seguinte forma (adotando *J* como fluxo de massa por unidade de área e inserindo o índice *G*, neste caso para denotar que o composto está na fase gasosa):

$$J_G = -D_G.\frac{\Delta C}{\Delta x} = -D_G.\frac{(C_{G,i}-C_G)}{d_G} = -\frac{D_G}{d_G}\left(C_{G,i} - C_G\right) \qquad \text{Equação 3.10}$$

Onde J_G representa o fluxo de massa em g. $s^{-1}.m^{-2}$; ou

$$J_G = k_G\left(C_G - C_{G,i}\right) \qquad \text{Equação 3.11}$$

Onde $k_G = \frac{D_G}{d_G}$ é denominado coeficiente de transferência de massa na fase gasosa.

Analogamente para o filme da fase líquida, inserindo índice *L*, neste caso para denotar que o composto está na fase líquida, desenvolve-se:

$$J_L = k_L\left(C_{L,i} - C_L\right) \qquad \text{Equação 3.12}$$

Onde $k_L = \frac{D_L}{d_L}$ é denominado coeficiente de transferência de massa na fase líquida.

Admitindo que o sistema esteja em estado estacionário, ou seja, o fluxo de massa de um determinado componente é igual na película estagnada de gás e na película estagnada de líquido, pode-se escrever:

$$J = k_G\left(C_G - C_{G,i}\right) = k_L\left(C_{l,i} - C_L\right) \qquad \text{Equação 3.13}$$

No entanto, não há condições de se conhecer os valores relativos às concentrações de um composto na interface gás-líquido, de forma que é possível se determinar apenas as concentrações deste mesmo composto no seio do gás e do líquido. Assim, a solução seria trabalhar com o coeficiente global de transferência (K_L), o qual se relaciona à soma das resistências das duas películas, abordagem esta que será desenvolvida a seguir.

Pode-se reescrever a Equação 3.13 da seguinte forma, considerando que, de acordo com a Lei de Henry, $C_{L,i} = C_{G,i}/K_H$:

$$J = k_G\left(C_G - C_{G,i}\right) = k_L\left(\frac{C_{G,i}}{K_H} - C\right) \qquad \text{Equação 3.14}$$

Isolando-se $C_{G,i}$, tem-se:

$$C_{G,i} = \frac{k_L.C + k_G.C_G}{k_L/_{K_H} + k_G} \qquad \text{Equação 3.15}$$

Substituindo a Equação 3.15 na Equação 3.14 e rearranjando adequadamente, encontra-se:

$$J = \frac{k_G.k_L}{\frac{k_L}{K_G} + k_G}.\left(\frac{C_G}{K_G} - C\right) \qquad \text{Equação 3.16}$$

Chamando $K_L = \dfrac{k_G k_L}{\dfrac{k_L}{K_H} + k_G}$ e $C_S = \dfrac{C_G}{K_H}$ a Equação 3. pode ser reescrita da forma:

$$J = K_L(C_S - C)$$ Equação 3.17

Tomando-se por base argumentações apresentadas por Hudson e Ayoko (2008) e Sá (2011), verifica-se que, para o metano, cujos valores de K_H são relativamente altos, $K_L \approx k_l$.

Tendo em vista que o fluxo de gás está definido por unidade de área interfacial de transferência de massa, área esta de difícil quantificação quando se tem um enorme número de bolhas suspensas em um líquido, pode-se definir:

$$a = \frac{\text{área interfacial de transferência de massa } (m^2)}{\text{volume total de líquido } (m^3)}$$

Dividindo ambos os lados da Equação 3.17 pelo volume da fase líquida, temos:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a(C_s - C)$$ Equação 3.18

Onde:

dC/dt = Taxa de transferência de massa ($mg.L^{-1}.h^{-1}$);

Cs = Concentração de saturação na fase líquida ($mg.L^{-1}$);

C= Concentração na fase líquida em um tempo qualquer ($mg.L^{-1}$);

K_La = Coeficiente de transferência de massa (h^{-1}).

Através da Equação 3.18 observa-se que quanto menor a concentração de *C*, ou maior o déficit do gás em questão (*Cs – C*), maior a taxa de transferência desse mesmo gás para a fase líquida (*dC/dt*).

A integração da Equação 3.18 nos limites de $t=t_0$ a t=t e $C=C_0$ a C=C conduz a (ASCE, 1990):

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = e^{-K_L a.(t - t_0)}$$ Equação 3.19

Caso não haja consumo do gás em questão no meio líquido, a concentração *C* aumenta segundo uma taxa exponencial decrescente (conforme o sinal negativo do expoente de *e*). A concentração tende assintoticamente até o valor do estado estacionário, ou seja, a concentração de saturação C_S. A fórmula desta trajetória é obtida através do rearranjo da Equação 3.19 expressa na Equação 3.20:

$$C = C_s - (C_s - C_0).\, e^{(-K_L a.t)}$$ Equação 3.20

Onde:

K_La = coeficiente volumétrico de transferência de massa (h^{-1});

C = concentração do gás dissolvido (mg/L);

C_S = concentração de saturação do gás (mg/L);

C_0 = concentração do gás dissolvido no instante zero (mg/L);

t = tempo referente à duração do ensaio (s).

Em resumo, como abordado por Von Sperling (1996), Van Handel e Marais (1999) e Schimidell *et al.*, (2001), a taxa de transferência de massa através da interface gás/líquido pode ser descrita como resultante da influência de três termos:

- diferença de concentração ($Cs - C$);
- coeficiente convectivo de transferência de massa para a fase líquida (k_L);
- a área interfacial das bolhas de gás por unidade de volume de líquido (a).

A diferença entre a concentração real de um determinado gás dissolvido (neste caso metano) e a concentração que estaria em equilíbrio com a pressão parcial de metano na fase gasosa constitui a força motriz que impulsiona a transferência de massa entre as fases de um sistema heterogêneo. A concentração de equilíbrio dá-se o nome de concentração de saturação (Cs).

É proposto que o coeficiente convectivo de transferência de massa para a fase líquida "k_L" seria proporcional à raiz quadrada da difusividade e dependeria da natureza do gás e das propriedades físico-químicas da fase líquida que prevalecem na superfície de troca (PAUSS *et al.*, 1990). A área específica de troca "a" é dependente das condições hidrodinâmicas existentes no reator, ou seja, do grau de turbulência, o qual repercute diretamente no contato gás-líquido (PAUSS *et al.*, 1990). Assim, para facilitar a análise da transferência de massa gás/líquido, dada a complexidade dos processos envolvidos, o coeficiente convectivo para a fase líquida "k_L" e a área interfacial "a" são combinados no coeficiente volumétrico único - k_La. Via de regra, este coeficiente é determinado a partir de dados experimentais e é claramente específico para um determinado reator e modo de operação (PAUSS *et al.*, 1990).

De posse da concentração de saturação e do coeficiente volumétrico de transferência é possível estimar outros parâmetros que trazem informações valiosas acerca da transferência de um componente gasoso qualquer para a fase líquida: a capacidade padrão de transferência de massa (*STR*) e a eficiência padrão de transferência de massa (*STE*). A *STR*, neste caso, representa o potencial de metano que pode ser transferido para a fase líquida do reator em uma determinada condição de trabalho, ao passo que a *STE* refere-se à fração de metano injetado no sistema que é, efetivamente, transferida para a massa líquida.

Conforme resultados apresentados tanto por Fazolo *et al*, (2001) quanto por Codas *et al.* (2002), é razoável inferir que o coeficiente de transferência de massa tende a aumentar,

principalmente, em função do aumento da vazão de gás injetada no reator. A Figura 3.7, obtida a partir dos resultados de Fazolo et al. (2001), ilustra claramente este comportamento.

Contudo, a despeito do aumento do K_La em função do aumento da vazão, Popel e Wagner (1994) reportam um comportamento contrário no tocante à eficiência de transferência. Os dados experimentais obtidos em água limpa para difusores de bolhas finas apontam para a diminuição da *STE* com o aumento da vazão.

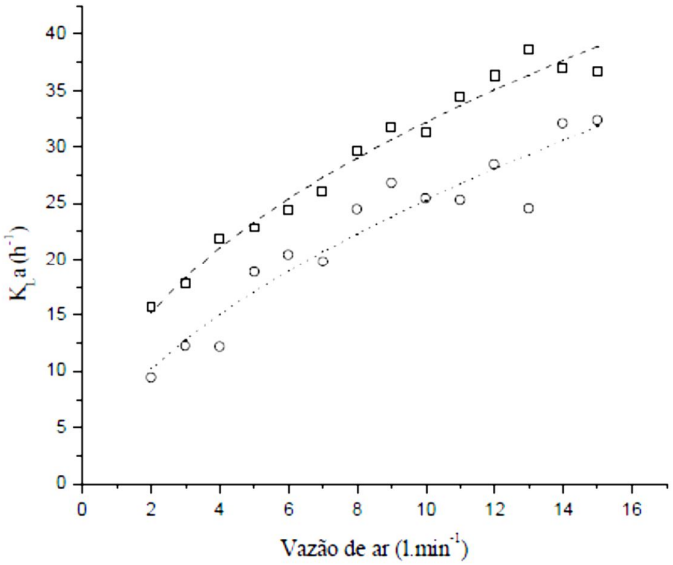


Figura 3.7: Dados experimentais dos valores de KLa em função da vazão de ar para água do sistema público de abastecimento (▪) e esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio (o) e as respectivas curvas de ajuste.

Malta *et al.* (1996) notaram que o coeficiente de transferência de massa no sentido gás-líquido (k_La) é reduzido a níveis baixos com o aumento do diâmetro das bolhas, promovendo fenômenos de coalescência e possível mudança no regime de borbulhamento. Em contrapartida, Codas *et al.* (2002) que avaliaram a transferência de oxigênio em um filtro biológico aerado submerso sob diferentes condições operacionais relatam que o mesmo fenômeno não se verifica quando na presença de um leito fixo no reator. Neste estudo, os melhores resultados de transferência foram obtidos com os aeradores de bolhas grossas na condição de reator com enchimento, chegando a uma *STE* de 8 a 16% com o aumento da altura de líquido e k_La entre 8 a 19 h^{-1} com o aumento da vazão de ar.

Yunt (1988) apud Codas (2001) avaliou os efeitos da altura do reator na *STE* para diferentes tipos de difusores. Os resultados foram obtidos em testes com a mesma vazão de ar, o que

mostra a influência apenas da altura da coluna do líquido no reator. Os valores da *STE* aumentaram com o aumento da altura, provavelmente por ter aumentado o tempo de residência das bolhas no reator.

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS

4.1 Generalidades

Este trabalho visa contribuir com a busca de novas fontes de suplementação carbonácea para efluentes previamente estabilizados que, via de regra, inviabilizam o processo de remoção biológica de nitrogênio, dado a carência de doadores de elétrons na massa líquida.

Dessa forma, o presente estudo aborda a transferência de metano gasoso para a fase líquida, através do método estacionário de equilíbrio. Para tanto foi utilizado biogás proveniente de um reator UASB, sendo que fluxo de massa ocorreu em uma coluna de transferência que simulava as condições hidrodinâmicas de um filtro biológico aerado submerso, sob diferentes condições operacionais.

O fluxo de massa no sentido gás-líquido foi estudado, utilizando-se, para tanto, uma metodologia norteada por dados experimentais que estima a concentração de saturação (C_S) e o coeficiente volumétrico de transferência (K_La) para o composto metano em fase líquida. Uma regressão não linear foi empregada para ajustar o modelo ao perfil de variação da concentração de metano dissolvido medido em cada ponto em função do tempo de transferência de massa decorrido. De posse desses dados, foi possível obter outros parâmetros de interesse, tais como a capacidade de transferência de metano (*STR*) e a eficiência de transferência de metano (*STE*) para a massa líquida do reator utilizado.

Por fim, a partir de um estudo de caso para avaliação da produção de biogás no reator UASB da ETE UFES, procedeu-se uma avaliação da capacidade de incremento de metano para a fase líquida.

Ressalta-se que este trabalho é parte de um estudo maior (projeto de mestrado) desenvolvido através do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da UFES por Gabriel Hector Fontana sob orientação do professor Ricardo Franci Gonçalves e, sendo assim, algumas etapas apresentadas na metodologia serão pouco exploradas neste trabalho, mas estavam presentes na busca pelos resultados aqui apresentados. Bom exemplo disso é a

depuração do biogás que, embora tenha sido estudada no projeto maior, não é enfatizada nesse estudo.

4.2 Transferência de massa no sentido gás-líquido

4.2.1 Fluxograma do processo experimental

O procedimento experimental foi norteado pelo fluxograma apresentado na Figura 4.1.

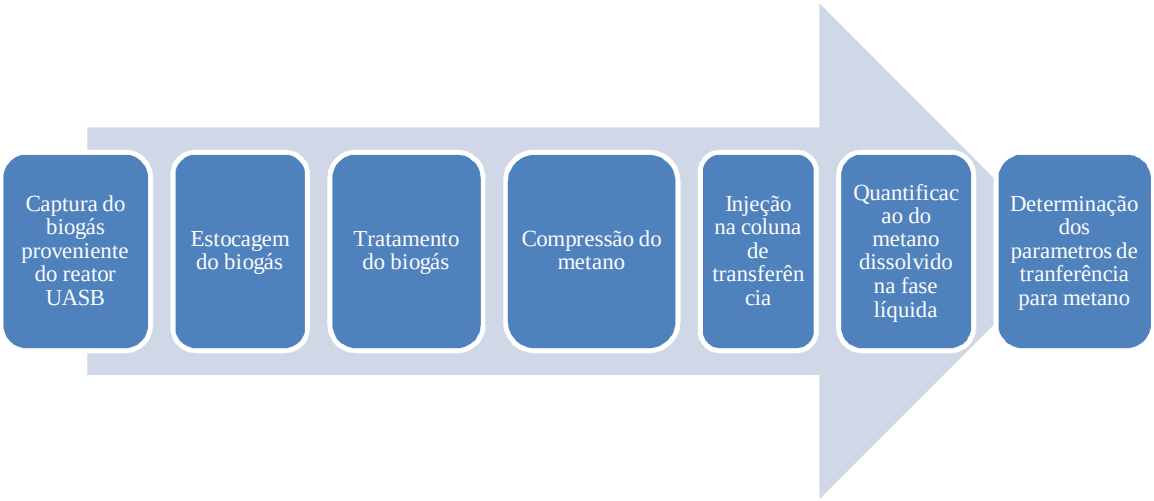


Figura 4.1: Fluxograma de processo experimental.

4.2.2 Aparato experimental

4.2.2.1 Local de implantação e área de estudo

Toda a unidade experimental foi desenvolvida no Parque Experimental da Estação de Tratamento de Esgotos da Universidade Federal do Espírito Santo (ETE UFES), localizado no Campus Goiabeiras, Vitória - ES. A ETE UFES é composta de pré-tratamento (peneira estática, caixas de gordura e gradeamento), um reservatório de esgoto bruto e um sistema de tratamento a nível secundário, constituído de UASB, Filtro Biológico Aerado Submerso (FBAS) e decantador secundário laminar vertical. A estação foi projetada para tratar o esgoto gerado por aproximadamente oitocentos habitantes, sendo usualmente operada com vazão média de 1,0 L/s. As análises físico-químicas concernentes à pesquisa foram realizadas no Laboratório de Saneamento da UFES (Labsan).

4.2.2.2 Descrição da instalação experimental

aparato experimental foi composto por reator UASB, coluna de transferência gás-líquido, difusores de gás, campânula de armazenamento de biogás, filtros depuradores de gás, compressor e medidores de vazão tipo rotâmetro. A Figura 4.2 ilustra os componentes do aparato experimental, os quais seguem descritos abaixo.

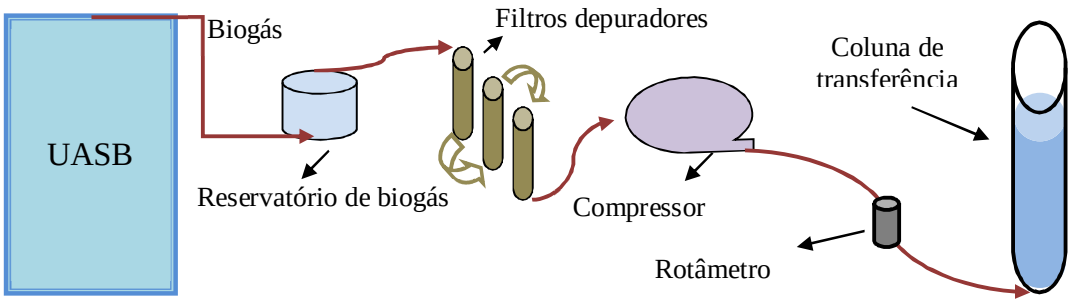


Figura 4.2: Esquema do aparato experimental.

a) Reator UASB:

Unidade de tratamento que compõe a ETE-UFES (Figura 4.3), responsável pelo fornecimento do biogás para os ensaios de transferência de massa. O mesmo é construído em aço carbono com 2,5 m por 2,5 m de base e 5,0 m de altura, com volume útil total de 26 m^3. O biogás produzido neste reator era captado no separador trifásico e direcionado para a campânula de armazenamento a sua jusante.

Figura 4.3: Reator UASB da ETE UFES.

b) Campânula de Armazenamento de biogás

Estrutura que teve a finalidade de armazenar o biogás proveniente do reator UASB (Figura 4.4). Este compartimento foi construído em fibra de vidro, possuindo formato circular de 1,0 metro de diâmetro e 1,3 metros de altura, resultando em um volume útil total de aproximadamente 1.000 L.

Figura 4.4: Campânula de armazenamento de biogás.

Um selo hídrico enriquecido com soda cáustica foi utilizado para a remoção do CO_2 contido no biogás. Esta lâmina d'água alcalina foi adaptada à campânula de armazenamento, onde o biogás, proveniente do reator UASB, era forçado a borbulhar. O CO_2 contido no biogás tende a formar ácido carbônico (H_2CO_3) em solução aquosa, o qual, reagindo com hidróxido de sódio (NaOH) origina um sal solúvel, o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Semanalmente, o pH do selo hídrico era monitorado com o intuito de garantir sua manutenção em uma faixa entre 12 e13. As Equações 4.1e 4.2 representam as reações que governam a remoção do CO_2 da porção gasosa:

$$CO_{2\ gás.} + H_2O \rightarrow H_2CO_{3\ aquos.} \qquad \text{Equação 4.1}$$

$$H_2CO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O \qquad \text{Equação 4.2}$$

c) Filtros depuradores de biogás

Os filtros depuradores possuíram a finalidade de remover o sulfeto de hidrogênio (H_2S) contido no biogás, que, porventura, ocasionaria a corrosão de equipamentos tais como válvulas e cilindro de compressão. Esta unidade foi composta por três filtros de PVC de 100 mm de diâmetro e 1 metro de altura, fixados em um suporte de madeira (Figura 4.5). Seu

interior foi preenchido por uma coluna de palha de aço que constituiu o leito reacional para remoção do H_2S. Esta técnica consiste em circular o H_2S contido no biogás através de uma massa depuradora de óxido de ferro para formação de sulfetos conforme Equações 4.3 e 4.4

$$FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O \qquad \text{Equação 4.3}$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O \qquad \text{Equação 4.4}$$

Figura 4.5: Filtros depuradores de biogás.

d) Compressor

Equipamento moto-compressor Schuz CSA – 8,2, com 30 L de capacidade e pressão de trabalho de 8 bar, utilizado para comprimir o biogás depurado e gerar a pressão necessária para a injeção de metano na coluna de transferência (Figura 4.6).

Figura 4.6: Moto-compressor.

e) Rotâmetro

Aparato utilizado para a medição da vazão de metano injetada na coluna de transferência. Utilizou-se um rotâmetro Blaster modelo BL14, feito em aço carbono e tubo de medição em borosilicato, com faixa de vazão de 0 a 1 L/min e pressão de trabalho máxima de 15 bar (Figura 4.7).

Figura 4.7: Medidor de vazão tipo rotâmetro.

f) Coluna de transferência

Trata-se de uma coluna vertical construída em PVC, com 50 mm de diâmetro, 3,5 metros de altura e um volume útil de 6,8 L (Figura 4.8).

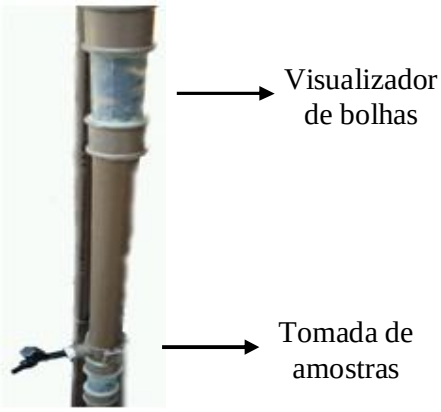


Figura 4.8: Coluna de transferência.

A mesma foi concebida de forma a simular as condições hidrodinâmicas de um filtro biológico aerado submerso. Pode-se considerá-la um sistema trifásico, sendo a fase líquida constituída de água, a fase sólida representada pelo enchimento sintético e a fase gasosa

relativa ao biogás injetado na base da coluna, a partir de um difusor de bolhas grossas. Este último foi construído em tubo de PVC, com furos de 2 mm de diâmetro e espaçamento de 1 cm entre furos. A escolha do difusor tipo bolha grossa se deu a partir do estudo de Codas (2001), que apontou este como o mais indicado para a transferência de gás em reatores contendo enchimento. A coluna é dotada de três anéis de tomada, adaptados a três torneiras para a coleta de amostras em diferentes alturas, e três visualizadores feitos de plástico transparente, de forma a permitir a observação do formado e do diâmetro das bolhas ascendentes.

4.2.3 Variáveis operacionais

As variáveis contempladas na pesquisa foram: presença de enchimento, altura de coluna d'água e vazão de metano aplicada ao sistema de transferência.

4.2.3.1 Enchimento

A coluna de transferência foi preenchida com o intuito de simular uma condição hidrodinâmica semelhante à encontrada em um FBAS convencional. Foi utilizado, para tanto, um leito filtrante sintético não estruturado de distribuição aleatória constituído de pedaços de tubos corrugados de polietileno de alta densidade (Figura 4.9). Comercialmente este material recebe o nome de conduíte, e como leito filtrante, caracteriza-se por ser um meio suporte que propicia a fixação de bactérias e a formação de um biofilme uniforme. Este material caracteriza-se também por fornecer uma grande área superficial em um volume relativamente pequeno, além de fornecer grande espaço livre para o fluxo de líquido e ar, impedindo, dessa forma, possíveis entupimentos e curtos circuitos hidráulicos. O enchimento utilizado possui as seguintes características:

- Área superficial: 140 m^2/m^3;
- Espaço vazio: 95%;
- Densidade do enchimento: 50 kg/m^3;
- Material: polietileno de alta densidade (PAD);
- Formato: cilíndrico corrugado.

Figura 4.9: Material de enchimento.

4.2.4 Altura de coluna d'água

A tomada de amostras em diferentes alturas possibilita a investigação da influência da pressão de coluna d'água, bem como a compartimentalização da coluna de transferência em dois módulos distintos, de forma a viabilizar o estudo do comportamento da transferência de massa nas diferentes regiões do reator. A amostragem foi viabilizada por três torneiras dispostas ao longo da coluna de transferência, referentes a uma altura de coluna d'água correspondente a 0,55 m, 1,55 m e 3,55 m. A figura 4.10 apresenta um esquema da coluna de transferência.

4.2.5 Vazão de metano aplicada ao sistema

Tendo em vista que a literatura consultada não define, com exatidão, a taxa ideal de aplicação de gás para sistemas desnitrificantes acoplados ao uso de metano, optou-se por utilizar, como parâmetro de trabalho, taxas próximas à vazão específica de ar tida como usual para tratamento biológico de águas residuárias. Schimidell *et al.*, (2007) relata que reatores aeróbios utilizam uma taxa de 0,05 volume de ar por volume de material suporte por minuto, ou seja, 0,05 min^{-1}. Dessa forma, considerando o volume do reator em estudo (6,8 L) e tomando por base a taxa de referência de aplicação de gás, obtemos uma vazão de trabalho de, aproximadamente, 0,35 $L.min^{-1}$.

Baseado nesta vazão, mais duas vazões de aplicação foram estabelecidas com intuito de ampliar a faixa operacional de trabalho: 0,5 $L.min^{-1}$ e 0,8 $L.min^{-1}$. As vazões aplicadas correspondem à velocidades ascensionais próximas a 10 $m^3/m^2.h$, 15$m^3/m^2.h$ e 24 $m^3/m^2.h$ respectivamente.

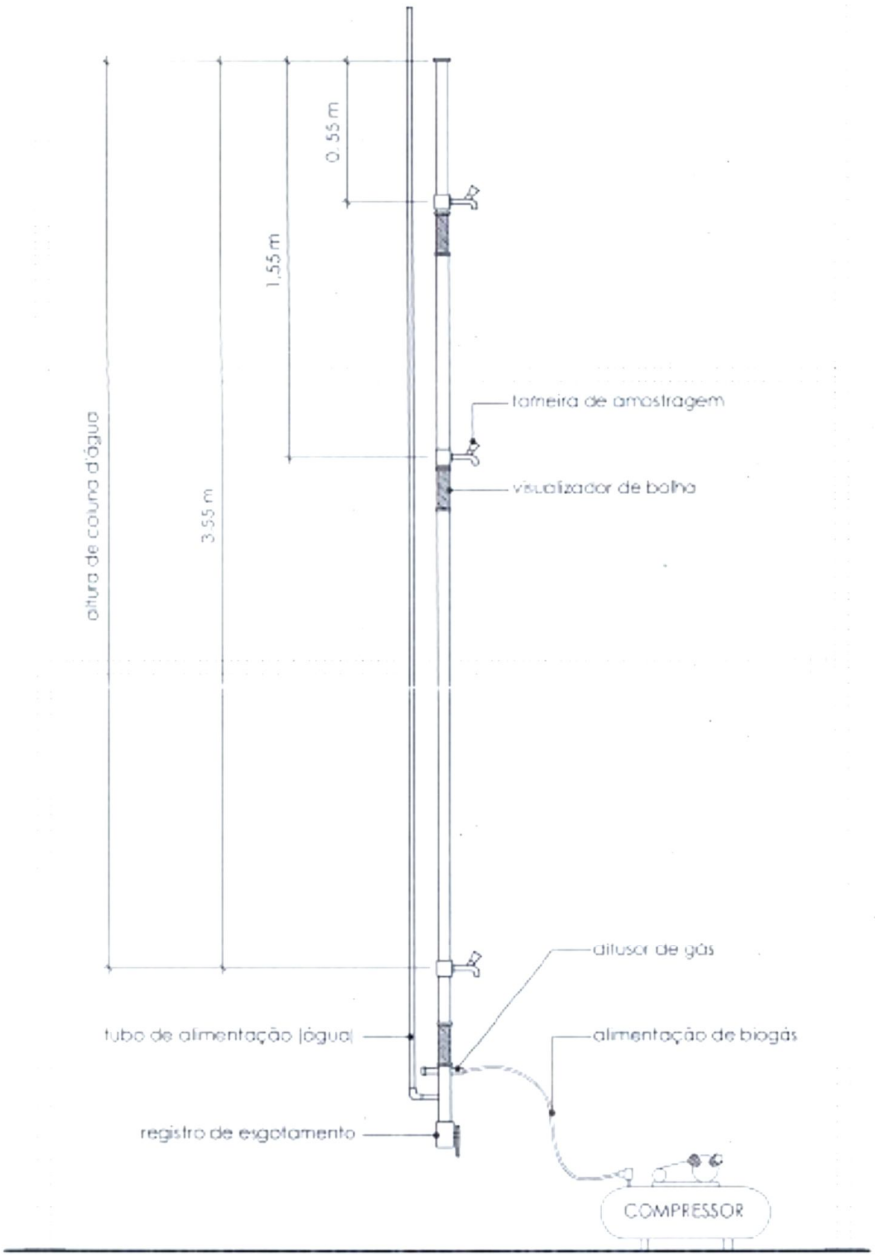


Figura 4.10: Esquema da coluna de transferência.

4.2.6 Ensaios de transferência de massa e amostragem

Os ensaios de transferência tiveram duração de 1 hora, sendo realizadas coletas da fase líquida no tempo 0 min, 5 min, 15 min, 30 min e 60 min no intuito de acompanhar o aporte de metano em função do tempo de transferência. Para cada vazão de trabalho foram realizados três ensaios de transferência (experimento em triplicata), sendo que em cada experimento

coletavam-se amostras das três torneiras da coluna de transferência, que eram destinadas ao ensaio cromatográfico.

4.2.7 Determinações analíticas

As determinações analíticas utilizadas na pesquisa encontram-se discriminadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros, metodologias e referências utilizadas nos ensaios físico-químicos.

Parâmetro	Método	Referência
pH	Método Eletrométrico	APHA (2005) 4500- H B^+
Metano dissolvido	Cromatográfico	ALBERTO *et al.* (2000); HARTLEY e LANT (2006); SOUZA (2010)
Temperatura	Método de laboratório e de campo	APHA (2005) 2350 B

4.2.8 Determinação de metano dissolvido via cromatografia em fase gasosa

O procedimento utilizado para a amostragem e análise de metano dissolvido via cromatografia em fase gasosa foi uma adaptação das metodologias descritas por Alberto *et al.* (2000), Hartley e Lant (2006) e Souza (2010). Neste sentido, o seguinte protocolo foi aplicado:

a) Coletava-se cerca de 25 mL de fase líquida contida na coluna de transferência, evitando-se ao máximo turbulências. Após o preenchimento desejado fechava-se imediatamente os frascos de coleta. Para tal, utiliza-se frascos fabricados em borosilicato transparente de 40 mL, com tampas rosqueadas e tampão constituído de septo de silicone (Figura 4.11).

Figura 4.101: Frascos de borosilicato para coleta de amostras.

Após a coleta, os frascos eram levados imediatamente para a sala de cromatografia do Laboratório de Saneamento da UFES (Labsan), onde eram postos em agitadores magnéticos por 10 minutos de forma a estabelecer o equilíbrio entre a fase líquida e gasosa.

b) Na sequência, a fase gasosa contida no *headspace* do frasco era amostrada a partir de uma seringa *gastight* de 500 µL (Figura 4.12) onde coletava-se uma amostra de 100 µL para injeção no cromatógrafo a gás.

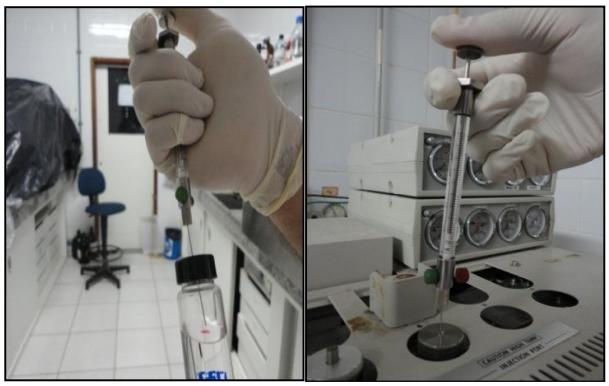


Figura 4.112: Seringa gastight de 500 µL.

c) Após coletada, a amostra gasosa era inoculada no injetor manual do cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo GC-14B (Figura 4.12), com detector de ionização de chama (FID). A coluna cromatográfica selecionada foi a Porapak Q (3m, DI 2 mm, 80/100 mesh). O gás de arraste (fase móvel) utilizado foi o nitrogênio a vazão de 20 $mL.min^{-1}$. As temperaturas do injetor e do detector foram de 220°C e 250°C respectivamente, sendo a coluna mantida a uma temperatura de 60°C durante 3 minutos e depois aquecida até 200°C a uma taxa de $15°C.min^{-1}$.

Figura 4.123: Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-14B.

d) Para o desenvolvimento dos cálculos após a análise cromatográfica, cada frasco era pesado e, a partir de sua tara, determinava-se a massa de água ali contida. Em seguida, com base na densidade da água, chegava-se ao volume exato de líquido em cada frasco. Por fim, determinava-se o volume da fase gasosa (*headspace*) por diferença em relação à capacidade total de 40mL do frasco.

e) O cálculo então era feito de acordo com a Equação 4.5:

$$[CH_4]_{dissolvido} = \frac{[\%CH_4]_{gás}/_{100} \cdot [dV_{gás} + (P_T - P_V)K_H.V_L]}{V_L} \qquad \text{Equação 4.5}$$

Onde:

$[CH_4]_{dissolvido}$ é a concentração de metano dissolvido em mg.L^{-1} ;

$[\%CH_4]_{gás}$ é a concentração percentual de metano na fase gasosa do frasco (%);

d é a densidade do metano (calculada como 595,4 mg.L^{-1} a 25º C e 1 atm);

$V_{gás}$ é o volume da fase gasosa (mL);

P_T é a pressão atmosférica (1atm para a cidade de Vitória, ES);

P_V é a pressão de vapor de água (0,032 atm a 25ºC);

K_H é a constante da Lei de Henry para metano (21,5 mg.L^{-1}.atm^{-1} a 25ºC);

V_L é o volume da fase líquida (mL).

4.2.9 Cálculo da concentração de saturação (*Cs*) e do coeficiente volumétrico de transferência (K_La)

A C_S e o K_La para o composto metano foram estimados a partir de dados experimentais, os quais permitiram a composição de curvas formadas pelas medidas de metano dissolvido ao longo do tempo de transferência de massa decorrido.

O modelo matemático utilizado para descrever o fenômeno é descrito na Equação 3.20. O mesmo apresenta grandezas mensuráveis como a concentração inicial de metano na fase líquida, bem como no instante *t*. Uma regressão não linear foi empregada para ajustar o modelo ao perfil da variação da concentração de metano dissolvido medida em cada par de dados (C, t) durante a transferência de massa. A resolução desta equação diferencial e a traçagem da curva teórica (C, t) foram realizadas com o macro comando "solver" da planilha eletrônica Excel versão 2007. Para cada um dos casos, o macro comando foi aplicado de modo a encontrar os valores de Cs e K_La capazes de minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os valores de concentração de metano dissolvido observados nos perfis e os valores estimados pelo modelo (método dos mínimos quadrados). Quando da aplicação do Solver foram adotadas as seguintes configurações (McCULLOUGH e WILSON, 2005): escala automática, convergência de $1x10^{-7}$, estimativas tangenciais e derivadas centrais. Além disso, buscaram-se erros percentuais menores ou iguais a 10%. A qualidade dos ajustes foi avaliada considerando-se, conjuntamente, o coeficiente de determinação – R^2 (conforme cálculo sugerido por Souza (1998), os erros percentuais entre os valores estimados e observados e a análise visual dos perfis.

Para cada vazão, tendo sido calculados os valores de C_S e K_La nas três profundidades, os valores médios para o reator como um todo foram definidos pelas seguintes expressões, que representam médias ponderadas pelas colunas d'água entre as respectivas torneiras:

$$\overline{C_s} = \frac{\left(\frac{C_{S,1}+C_{S,2}}{2}\right).(h_1-h_2)+\left(\frac{C_{S,2}+C_{S,3}}{2}\right).(h_2-h_3)}{(h_1-h_3)} \qquad \text{Equação 4.6}$$

Onde:

$\overline{C_s}$= Concentração de saturação média para o reator (mg/L);

$C_{s,1}$, $C_{s,2}$ e $C_{s,3}$ = Concentrações de saturação (mg/L) obtidas para as alturas de coluna d'água 1 (3,55 m), 2 (1,55 m) e 3 (0,55 m), respectivamente;

h_1, h_2 e h_3 = Alturas de coluna d'água 1 (3,55 m), 2 (1,55 m) e 3 (0,55 m), respectivamente.

$$\overline{K_L a} = \frac{\left(\frac{K_L a_1 + K_L a_2}{2}\right).(h_1 - h_2) + \left(\frac{K_L a_2 + K_L a_3}{2}\right).(h_2 - h_3)}{(h_1 - h_3)} \qquad \text{Equação 4.7}$$

Onde:

$\overline{K_L a}$ = Coeficiente volumétrico de transferência de massa médio para o reator (h^{-1});
$K_L a_1$, $K_L a_2$ e $K_L a_3$ = Coeficientes volumétricos de transferência de massa (h^{-1}) obtidos para as alturas de coluna d'água 1 (3,55 m), 2 (1,55 m) e 3 (0,55 m), respectivamente;
h_1, h_2 e h_3 = Alturas de coluna d'água 1 (3,55 m), 2 (1,55 m) e 3 (0,55 m), respectivamente.

4.2.10 Cálculo da capacidade padrão de transferência (STR)

A capacidade padrão de transferência *(STR)* foi estimada segundo a Equação 4.8:

$$STR = \overline{K_L a}.\overline{C_s}.V \qquad \text{Equação 4.8}$$

Onde:

STR = Capacidade Padrão de Transferência (mg/h);
$\overline{K_L a}$ = Média dos coeficientes volumétricos de transferência de metano (h^{-1});
$\overline{C_s}$ = Média das concentrações de saturação (mg/L);
V = Volume do tanque da coluna de transferência (L).

No entanto, a *STR* é melhor, por conveniência, quando expressa em termos da média dos coeficientes volumétricos de transferência de massa e concentração de saturação pelo volume total da fase líquida, ao passo que a Equação 4.8 se refere a um determinado ponto de monitoramento do reator. Dessa forma, para a obtenção da *STR* global calculou-se as médias do produto $K_L a$ pelo C_S de cada ponto segundo a Equação 4.9:

$$STR = V \times \frac{\sum_{i=1}^{n} K_L a_i \times C_{S,i}}{n} \qquad \text{Equação 4.9}$$

Onde:

n: números de pontos monitorados do reator (unidades);

$K_L a_i$ o coeficiente volumétrico de transferência de massa para o ponto monitorado;

$C_{S,i}$ a concentração de saturação para o ponto monitorado;

V o volume total de transferência.

4.2.11 Cálculo da eficiência padrão de transferência

Para o cálculo da eficiência padrão de transferência (*STE*) a seguinte equação foi utilizada:

$$STE = \frac{STR}{WCH_4} \qquad \text{Equação 4.10}$$

Onde:

STE = Eficiência Padrão de Transferência de metano (%);

STR = Capacidade Padrão de Transferência (mg/h);

WCH_4 = vazão de metano injetado na coluna de transferência (mg/h).

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesse estudo de forma a serem alcançados os objetivos geral e específicos propostos.

5.1 Preliminares

Os ensaios de transferência de metano foram realizados no período de janeiro a junho de 2012, sendo realizadas triplicatas para cada uma das três taxas de aplicação de biogás propostas, o que resulta em nove ensaios de transferência.

O metano foi transferido para água tratada fornecida pela Companhia Espírito Santense de Saneamento – CESAN captada nas instalações da ETE UFES.

A transferência ocorreu a temperatura ambiente, à sombra, tendo como extremos para temperatura do líquido durante as transferência 27ºC e 31ºC. Embora a temperatura seja um fator de importante influência sobre a solubilidade de gases em líquidos, como os experimentos não foram conduzidos com controle desse fator sua influência nos resultados não poderá ser discutida.

No início ou final dos experimentos foi coletado biogás para análise da concentração de metano em algumas campanhas de transferência. As concentrações encontradas variaram entre 68,3% e 72,5%, sendo considerado 70% como um valor médio representativo.

As vazões de biogás (0,35 L/min, 0,5 L/min e 0,8 L/min) aplicadas à coluna de transferência representam taxas de aplicação de 10,7m³/m².h, 15,3m³/m².h e 22,4 m³/m².h, respectivamente.

Na Tabela 5.1 a seguir são apresentados os resultados dos ensaios de transferência das triplicatas para as três vazões de biogás experimentadas.

Tabela 5.1: Resultados dos ensaios de transferência de metano no sentido gás-líquido.

Vazão de Biogás		0,35L/min					0,50L/min					0,80L/min				
		EXP. A	EXP. B	EXP. C	MÉDIA	DESV.PAD	EXP. A	EXP. B	EXP. C	MÉDIA	DESV.PAD	EXP. A	EXP. B	EXP. C	MÉDIA	DESV.PAD
Torneira	Tempo (min)	[CH4]_diss (mg/L)					[CH4]_diss (mg/L)					[CH4]_diss (mg/L)				
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	-	11,98	17,27	14,62	3,74	-	12,05	16,64	14,35	3,25	-	14,05	20,11	14,05	-
	15	10,35	18,75	19,95	16,35	5,23	16,26	12,66	18,59	15,84	2,99	16,93	15,59	20,55	16,26	0,94
	30	14,31	22,57	18,79	18,55	4,13	16,10	16,90	17,74	16,92	0,82	17,17	16,53	19,95	16,85	0,45
	60	15,71	20,07	20,86	18,88	2,77	16,61	17,29	18,54	17,48	0,98	16,72	16,75	20,96	16,73	0,02
2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	-	15,22	16,18	15,70	0,68	-	14,25	13,19	13,72	0,75	12,91	13,23	15,96	13,07	0,23
	15	9,94	16,59	16,38	14,30	3,78	12,82	16,90	21,65	17,12	4,42	15,70	13,76	23,22	14,73	1,37
	30	11,60	17,52	17,22	15,44	3,33	14,31	18,09	20,40	17,60	3,07	16,83	16,33	21,39	16,58	0,36
	60	14,95	16,29	16,49	15,91	0,84	14,87	14,94	-	-	-	25,16	12,39	40,32	25,16	-
3	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
	5	-	13,78	18,01	13,78	-	-	10,36	10,14	10,25	0,16	16,79	12,71	14,07	12,71	-
	15	16,67	14,97	15,95	15,82	1,20	11,96	13,57	13,74	13,09	0,98	14,09	25,98	15,76	25,98	-
	30	27,84	24,53	-	26,19	2,34	26,22	14,77	19,06	20,02	5,79	13,96	32,17	16,07	32,17	-
	60	26,37	15,93	15,34	26,37	-	27,91	14,54	-	21,23	9,45	13,81	13,84	16,83	-	-

Obs.: Os valores em vermelho não foram excluídos da análise.

62

5.2 Concentração de saturação (C_S) e do Coeficiente Volumétrico de Transferência (K_La)

As concentrações médias de metano transferidas para cada ponto de monitoramento são apresentadas na Tabela 5.2 abaixo.

Tabela 5.2: Concentrações médias dos ensaios de transferência de metano (mg CH_4/L).

Biogás →		10,7 m³/m².h			15,3 m³/m².h			22,4 m³/m².h		
Torneira	Tempo (min)	MÉDIA	DP	CV(%)	MÉDIA	DP	CV(%)	MÉDIA	DP	CV(%)
	0	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
	5	14,62	3,74	25,58	14,35	3,25	22,65	14,05	-	-
1	15	16,35	5,23	32,00	15,84	2,99	18,85	16,26	0,94	5,80
	30	18,55	4,13	22,26	16,92	0,82	4,86	16,85	0,45	2,66
	60	18,88	2,77	14,69	17,48	0,98	5,59	16,73	0,02	0,12
	0	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
	5	15,70	0,68	4,33	13,72	0,75	5,47	13,07	0,23	1,73
2	15	14,30	3,78	26,42	17,12	4,42	25,80	14,73	1,37	9,32
	30	15,44	3,33	21,59	17,60	3,07	17,45	16,58	0,36	2,16
	60	15,91	0,84	5,25	-	-	-	25,16	-	-
	0	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	-	-
	5	13,78	-	-	10,25	0,16	1,53	12,71	-	-
3	15	15,82	1,20	7,59	13,09	0,98	7,49	25,98	-	-
	30	26,19	2,34	8,93	20,02	5,79	28,91	32,17	-	-
	60	26,37	-	-	21,23	9,45	44,54	-	-	-

As concentrações no líquido apresentaram crescimento exponencial com taxa decrescente, o que está de acordo com a equação que descreve o fenômeno (Equação 3.20). As taxas de incremento de metano dissolvido são maiores no início do experimento, quando o déficit de metano no líquido em relação à concentração de saturação é maior. À medida que a transferência ocorre e as concentrações de metano no líquido aumenta o déficit é diminuído, o que resulta na redução das taxas de transferência.

Em várias combinações torneira x taxa de aplicação de biogás, já nos primeiros 5 minutos, são obtidas concentrações de metano na água próximas às concentrações alcançadas no final do experimento, sendo a concentração mínima observada nesse período de transferência 14,62 mg/L, 13,07 mg/L e 10,25 mg/L de metano nas torneiras 1, 2 e 3, respectivamente.

Observa-se que as concentrações transferidas reduziram com a redução da altura de lâmina d'água. Atribui-se esse comportamento à redução da pressão parcial de metano com a redução da altura da coluna d'água, tanto devido à redução da pressão ao longo da coluna quanto à redução da concentração de metano no biogás, o que resulta em reduções nos K_La.

Para a torneira 1 não foi observada diferença significativa entre as concentrações médias finais. Para as torneiras 2 e 3, entretanto, houve significativas diferenças entre as concentrações finais quando aumentada a taxa de aplicação de biogás.

A partir das concentrações médias das triplicatas (Tabela 5.2) foram calculados valores do coeficiente K_La e da Cs (Tabela 5.3).

Tabela 5.3: Valores de K_La, Cs, C(1h) e Cs teórica para vazões experimentadas.

Vazão (L/min)	Referência	K_La (h^{-1})	Cs (mg/L)	C(1h) (mg/L)	Cs teórica (mg/L)
0,35	Torneira 1	19,37	18,03	18,88	19,68
	Torneira 2	9,41	15,77	15,91	16,77
	Torneira 3	8,81	23,86	26,37	15,32
	Média	12,63	17,87	-	17,09
0,50	Torneira 1	22,89	16,78	17,48	19,68
	Torneira 2	18,42	17,46	-	16,77
	Torneira 3	7,91	19,11	21,23	15,32
	Média	18,16	17,51	-	17,09
0,80	Torneira 1	36,87	17,91	18,14	19,68
	Torneira 2	18,09	17,99	25,16	16,77
	Torneira 3	9,41	23,88	-	15,32
	Média	22,90	18,94	-	17,09

Em consonância com resultados obtidos por Fazolo *et al* (2001) e por Codas *et al.* (2002) observa-se incremento do K_La com o aumento da taxa de aplicação de biogás na torneira 1 (Tabela 5.1), onde o aumento da vazão em 44% resultou num aumento de 53% no K_La. Para a torneira 2, embora tenha sido registrado significativo incremento de K_La com o primeiro aumento da taxa de aplicação do biogás (9,41h^{-1} para 18,42h^{-1}), aparentemente foi alcançado um patamar de estabilidade a partir desse ponto, de forma que novo aumento na taxa de aplicação de biogás não repercutiu significativamente no K_La. Já na torneira 3 (menor lâmina d'água) os valores de K_La não apresentaram expressivas alterações em função da taxa de aplicação do biogás. Nesse ponto de monitoramento o patamar de estabilidade comentado para a torneira 2 pode ter sido alcançado já para a primeira taxa de aplicação de biogás avaliada.

Esse comportamento dispersivo dos valores de K_La pode estar associado às características intrínsecas do contato gás-líquido, este comportamento dinâmico através da coluna de transferência pode estar relacionado com a dinâmica de ascensão da bolhas, como forma, tamanho e quantidade.

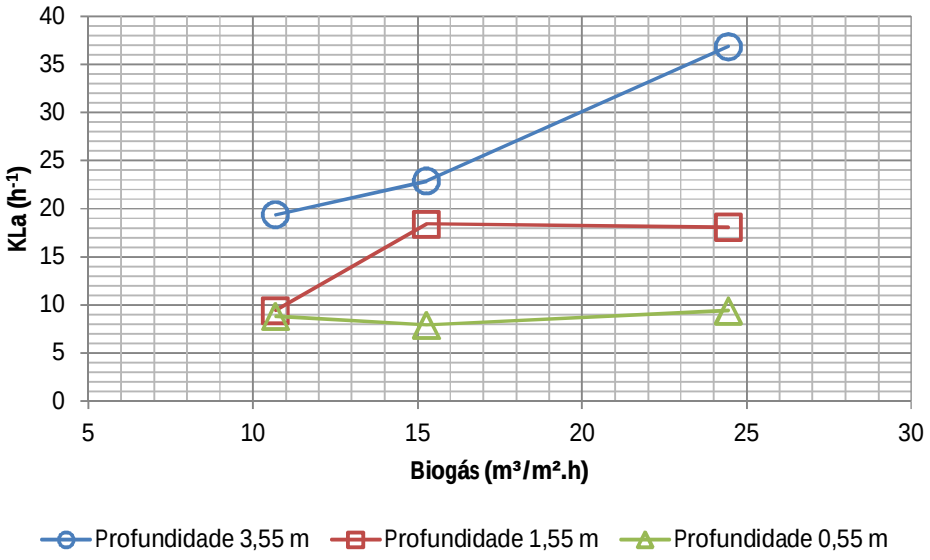


Figura 5.1: Comportamento de K_La em função da taxa de aplicação de biogás.

A observação do visualizador de bolhas durante as transferências permitiu verificar para a torneira 1 (maior altura de coluna d'água) que o aumento da taxa de aplicação de biogás resultava no aumento do número de bolhas em ascensão e em bolhas mais deformadas, sem, no entanto, significativa ocorrência de coalescência. É plausível inferir que tanto o maior número de bolhas quanto a maior irregularidade de suas formas produziram maior superfície de contato através do volume do reator, resultando em maior superfície específica de contato – *a*, e maior turbulência na coluna de transferência, levando à redução da espessura da película estagnada de metano ao redor da superfície de contato gás-líquido, causando o aumento de K_La.

Na torneira 2 a mesma dinâmica da bolhas registrada para torneira 1 foi observada para as taxas de aplicação de 10,7 m³/m².h e 15,3 m³/m².h. Já para a maior taxa de aplicação de biogás observou-se tendência à coalescência das bolhas, o que contrapõe-se as efeitos registrados para menores taxas de aplicação, aparentemente conduzindo ao patamar de estabilidade comentado para os valores de K_La. Esse mesmo fenômeno é tido por Codas (2001) como

decisivo na diminuição do K_La quando utilizados reatores com enchimento e difusores de bolhas finas para a transferência de oxigênio.

Pela proximidade com o todo do reator, a torneira 3 mostrou-se mais susceptível aos efeitos da coalescência, que tende a se intensificar desde a primeira torneira, resultando num aparente patamar de estabilidade dos valores de K_La, para todas as vazões de injeção estudadas. De fato, Malta *et al.* (1996) notaram redução do coeficiente de transferência de massa no sentido gás-líquido com o aumento do diâmetro das bolhas provocado pelo fenômeno de coalescência.

Para a concentração de saturação (Cs) observou-se relativa aleatoriedade de seus valores em função da taxa de aplicação de biogás, conforme Figura 5.2, o que impossibilita inferências sobre seu comportamento.

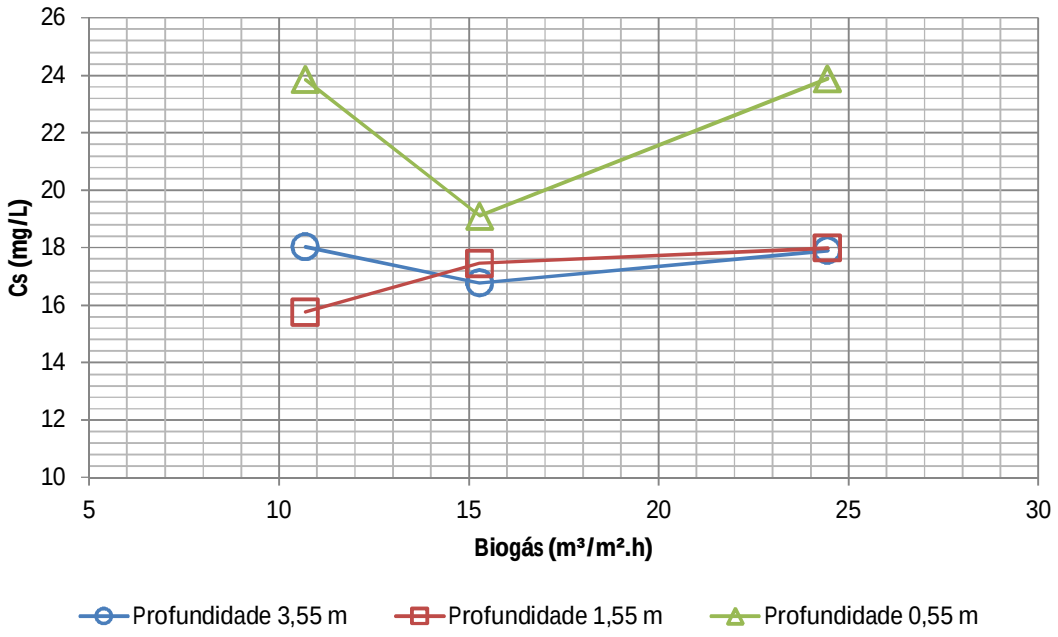


Figura 5.2: Comportamento da concentração de saturação (Cs) em função da taxa de aplicação de biogás.

Entretanto, a concentração de saturação teórica, obtida a partir da Lei de Henry e que corresponde a uma situação ideal de equilíbrio, não se comporta como função da taxa de aplicação do gás, mas sim da pressão parcial que o gás exerce sobre a fase líquida. Por isso, espera-se que a Cs seja função da relação entre concentração do constituinte de interesse no gás aplicado e a pressão no ponto observado.

Quando comparados as C(1h) com as Cs teóricas correspondentes ao ponto coletado, supersaturações são observadas para todas as vazões trabalhadas. Entre os pontos monitorados, observa-se ligeira tendência à subsaturação na torneira 1 (3,55 m), proximidade entre C(1h) e Cs na torneira 2 (1,55 m) e tendência a supersaturação na torneira 3 (0,55 m).

Os K_La's médios (médias ponderadas) na coluna para as taxas de aplicação de 10,7 m³/m².h, 15,3 m³/m².h e 22,4 m³/m².h foram 12,63 h^{-1}, 18,16 h^{-1} e 22,90 h^{-1}, respectivamente. As concentrações de saturação para as mesmas aplicações de biogás são 17,87 mg/L, 17,51 mg/L e 18,94 mg/L, respectivamente. Esses resultados, quando aplicados na Equação 3.20, possibilitam a visualização da concentração de metano na fase líquida através do tempo de transferência, como na Figura 5.3 abaixo.

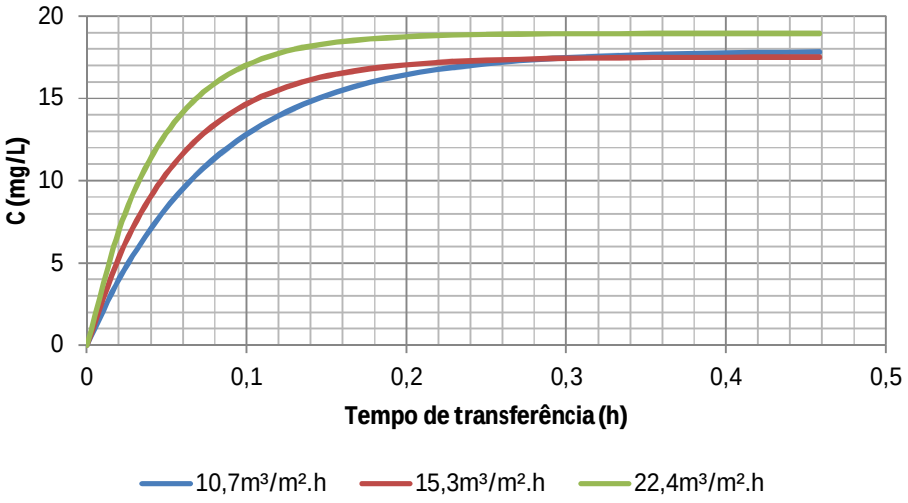


Figura 5.3: Cinética das concentrações de metano transferidas em função da taxa de aplicação de biogás

Já nos primeiros 20 minutos de transferência foram alcançadas concentrações de metano no líquido próximas às correspondentes concentrações de saturação. Em termos percentuais, essas concentrações correspondem a 98,5%, 99,76% e 82,67%, respectivamente, para as velocidades ascensionais de 10,7 m³/m².h, 15,3 m³/m².h e 22,4 m³/m².h. Esse comportamento pode ser melhor observado na Figura 5.4. De forma geral quanto maior a taxa de aplicação de biogás maior o K_La e mais rapidamente se aproxima da saturação do líquido.

O K_La médio da coluna quando relacionado com as taxas de aplicação de biogás teve seu comportamento melhor representado por uma equação logarítmica, que apresentou boa regressão (R^2 = 0,98), conforme Figura 5.5.

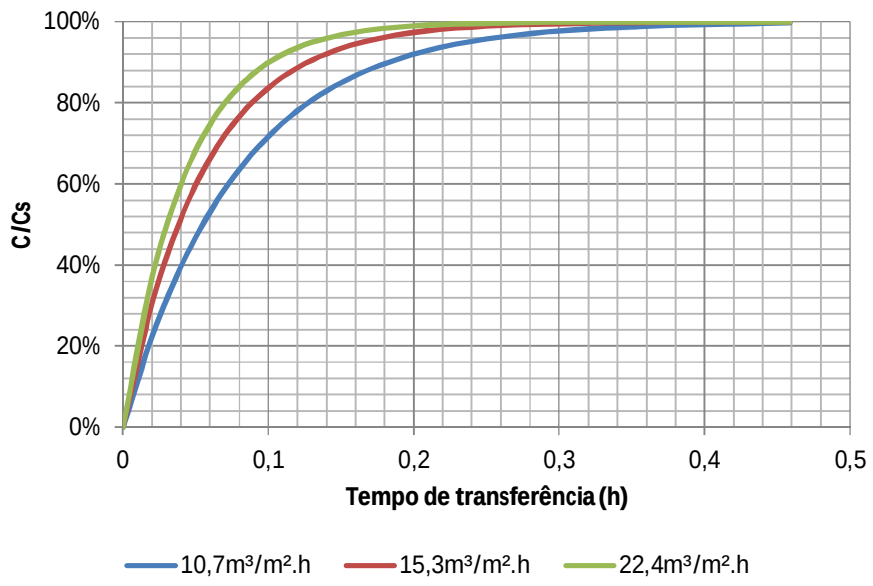


Figura 5.1: Cinética da relação de concentração com concentração de saturação.

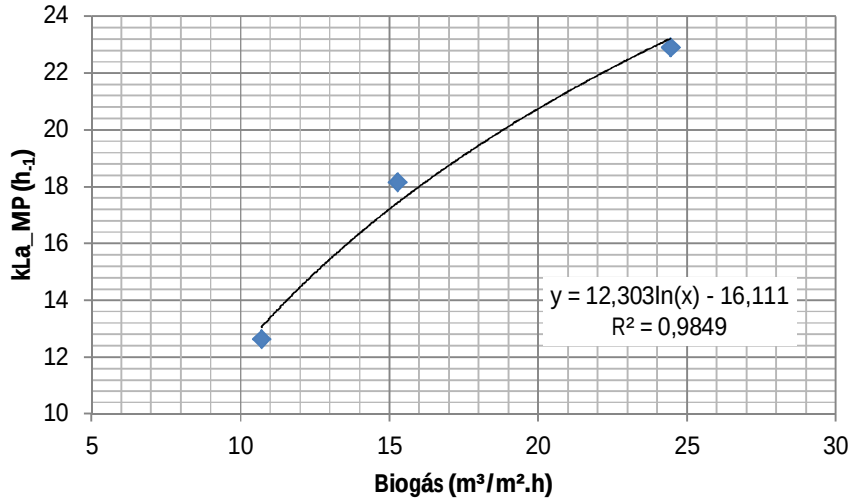


Figura 5.5: Comportamento de K_La em função da vazão de biogás aplicada.

Extrapolado para o contexto prático, o fato de K_La e C_s apresentarem comportamento diferente de acordo com a posição do ponto de análise na coluna de transferência deve ser considerado no projeto e/ou na avaliação das condições operacionais de reatores baseados na tecnologia de desnitrificação acoplada ao uso de metano como fonte de elétrons.

5.3 Capacidade Padrão de Transferência (STR) e Eficiência Padrão de Transferência (STE)

A partir dos K_La's e Cs's foram calculadas as capacidades (STR) e eficiências (STE) padrão de transferência para as taxas de aplicação trabalhadas, conforme metodologias apresentadas nos itens 4.2.10 e 4.2.11, como apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Capacidades (STR) e eficiências (STE) de transferência.

	Médias Ponderadas			**Global**		
Vazão	0,35	0,50	0,80	0,35	0,50	0,80
STR (g/h)	1,33	1,87	2,55	2,59	1,73	2,08
STE (%)	13,83	13,63	11,63	26,92	12,56	9,46

Conforme os resultados, quanto maior a vazão de biogás aplicada maior a STR média observada no reator (Figura 5.5). Considerando que a STR é função de K_La e Cs, que K_La é aumentado com o incremento da taxa de aplicação de biogás e que Cs, em teoria, não é função da taxa de aplicação de biogás, esse comportamento era esperado. Bom ajuste linear foi encontrado para descrição da STR média em função da taxa da taxa de aplicação de biogás, conforme mostrado na Figura 5.6 abaixo.

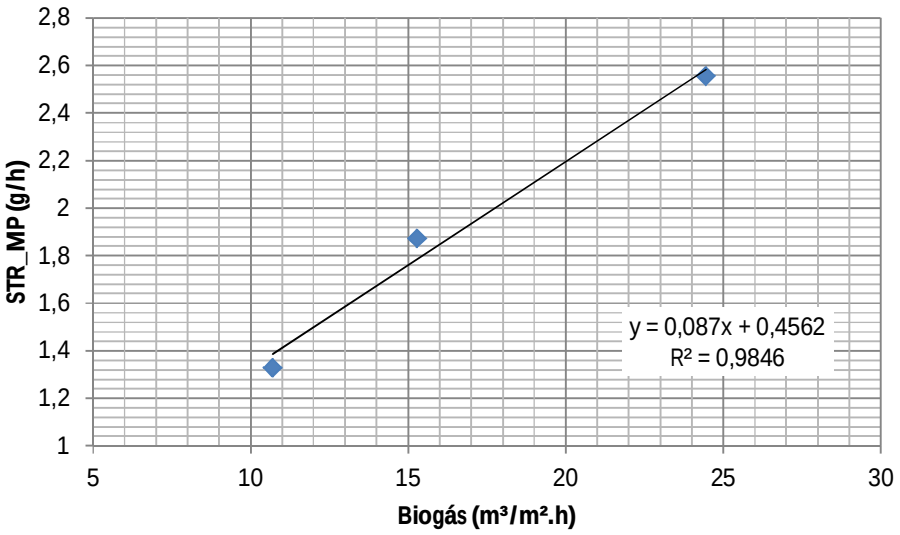


Figura 5.6: STR em função da taxa de aplicação de biogás.

Essa tendência, entretanto, não foi observada para a STR global que apresentou melhor resultado para a menor taxa de aplicação de biogás testada.

Já a eficiência padrão de transferência, tanto média quanto global, apresentaram tendência de redução com o aumento da taxa de aplicação de biogás. Assim, embora o K_La aumente com o aumento da vazão de biogás, a eficiência de transferência é reduzida (Figura 5.7). Esse resultado vai de encontro ao reportado por Popel e Wagner (1994).

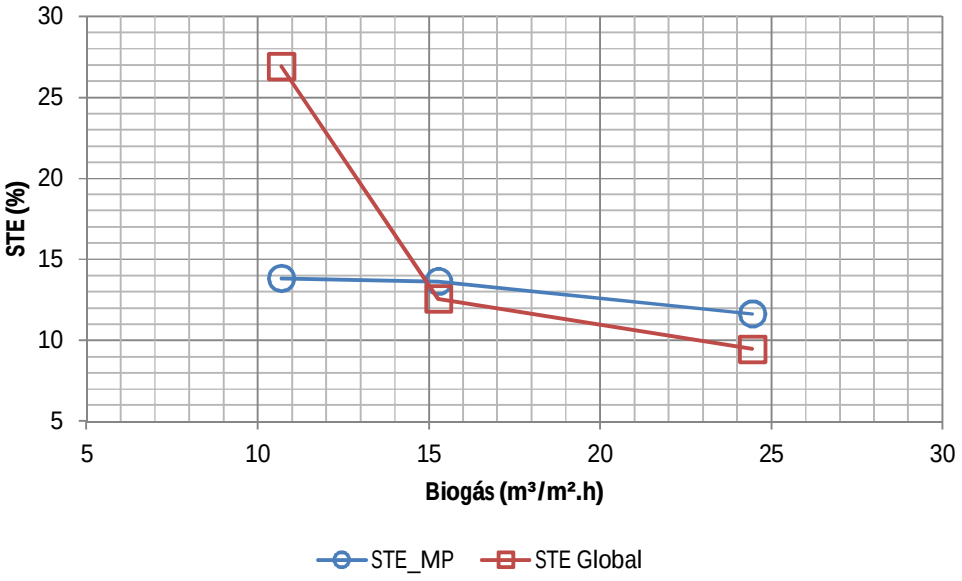


Figura 5.7: STE média e global em função da taxa de aplicação de biogás.

Para a oxigenação de um líquido é interessante a aplicação de maiores vazões de ar, visto ser este um recurso ilimitado, para se obter maiores coeficientes de transferência. Já para o metano, sendo este um recurso limitado no sistema, esta ótica não prevalece, sendo mais interessantes maiores eficiências de transferência para melhor aproveitamento do metano contido no biogás.

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES

Pelos resultados gerados nesse estudo e a discussão deles foi possível concluir que:

Conforme esperado, o incremento nas concentrações de metano na fase líquida ocorre de forma muito mais acentuada no início da transferência, alcançando na proximidade dos 20 minutos concentrações aproximadas das concentrações de saturação (98,5%, 99,76% e 82,67% da concentração de saturação média correspondente para as velocidades ascensionais de 10,7 $m^3/m^2.h$, 15,3 $m^3/m^2.h$ e 22,4 $m^3/m^2.h$, respectivamente).

Quando comparados as C(1h) com as Cs teóricas correspondentes ao ponto coletado, supersaturações são observadas para todas as vazões trabalhadas. Entretanto, observa-se ligeira tendência à subsaturação na torneira 1 (3,55 m), proximidade entre C(1h) e Cs na torneira 2 (1,55 m) e tendência a supersaturação na torneira 3 (0,55 m).

Os coeficientes de transferência de massa (K_La) apresentaram-se maiores quanto maior a vazão de biogás aplicada à coluna de transferência, sendo os resultados médios encontrados 12,63 h^{-1}, 18,16 h^{-1} e 22,90 h^{-1} para taxa de aplicação de biogás iguais a 10,7 $m^3/m^2.h$, 15,3 $m^3/m^2.h$ e 22,4 $m^3/m^2.h$, respectivamente. Da mesma forma, a STR média aumentou com o aumento da taxa de aplicação de biogás chegando a 2,55 g/h de metano para a maior vazão de biogás.

A eficiência padrão de transferência, no entanto, decresce com o aumento taxa de aplicação de biogás, sendo observados valores de 26,92%, 12,56% e 9,46% para 10,7 $m^3/m^2.h$, 15,3 $m^3/m^2.h$ e 22,4 $m^3/m^2.h$, respectivamente.

Capítulo 7

7. RECOMENDACÕES

Recomenda-se para trabalhos futuros:

- O estudo da transferência de metano a partir de biogás para efluente secundário;
- O estudo da transferência de metano para a fase líquida para biogás para avaliação da influência da concentração de metano nos coeficientes de transferência;
- Avaliação dos coeficientes de transferência durante a recirculação de biogás;
- Que a transferência seja realiza com efetivo controle das condições ambientais na coluna de transferência;
- Que seja realizado maior número de repetições para cada condição de transferência testada, de forma a se obter dados com maior representação de comportamento;
- Que seja realizado experimento em coluna com biomassa desnitrificante ativa, de forma a considerar a velocidade de consumo de metano na cinética da transferência de metano para a fase líquida a partir do biogás.

Capítulo 8

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, L., M. Aspectos microbiológicos de los processos de nitrificacion desnitrificacion. IN: Taller y Seminário Latino-Americano de Tratamento Anaeróbio de Águas Residuales. Montevideo, 1994. **Anais** 55 – 63. Oct. 1994.
2. AISSE, Miguel Mansur, LOBATO, Marllon Boamorte, BONA, Alexandro, GARBOSSA, Luís H. Pospissil, ALÉM SOBRINHO, Pedro. Avaliação do sistema reator UASB e Filtro biológico aerado submerso para o tratamento de esgoto sanitário. IN: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). João Pessoa, 2010. **Anais** - Arquivo de referência: II-052. Set. 2010.
3. ALBERTO, M. C. R.; ARAH, J. R. M.; NEUE, H. U.; WASSMANN, R.; LANTIN, R. S.; ADUNA, J. B.; BRONSON, K. F. **A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution.** Chemosphere: Global Change Science, v.2, p.57-63, 2000.
4. ALEM SOBRINHO, P.; JORDÃO, E. P. Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. 17p. In: CHERNICHARO, C. A. L. (coordenador). Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. Rio de Janeiro: **PROSAB/FINEP**, 2001.
5. ALVES, J.W.S. **Diagnóstico Técnico Institucional da Recuperação e Uso Energético do Biogás Gerado Pela Digestão Anaeróbica de Resíduos**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2000.
6. ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R.Capítulo 1: Introdução. In: CAMPOS, J. R. (coordenador). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo (Capítulo 9). Rio de Janeiro: **PROSAB/FINEP**, 1999. p. 1-28.
7. APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th. American Public Health Association. Washington, DC, 2005.
8. ARAÚJO, Vera Lúcia de: **Estudo do Desempenho de um Biofiltro Aerado Submerso na Oxidação de Matéria Carbonácea e Nitrificação Secundária de Esgoto Sanitário da Região Metropolitana de Vitória (ES)**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 1996.

9. BANDPI, A.M.; ELLIOT, D.J. (1998). **Groundwater denitrification with alternative carbon source**. Water science and technology. v.38, n.6, p.237–243.
10. BAUER, D. G. **Nitrificação do efluente de um reator anaeróbio do tipo UASB e um decantador primário em biofiltros aerados submersos.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 2003.
11. BOF, Vancleide Soeiro: **Desempenho da Associação em Série de um Reator UASB e um Biofiltro Aerado Submerso Tratando Esgoto Sanitário sob Condições Dinâmicas de Cargas e Retorno do Lodo Aeróbio para o UASB**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 1999.
12. CAMPOS, J., R.; PAGLIUSO, J., D. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo (Capitulo 10). Rio de Janeiro, 1999. **PROJETO PROSAB.**
13. CCE – Centro para a Conservação de Energia. **Guia Técnico de Biogás. Amadora** – Portugal, 2000. 117p.
14. CHACON, Olga Rojas. **Aplicacion de tecnologias de tratamiento anaeróbio para la depuración de águas residuales – experiências em Colombia**. IN: III Taller y Seminário Latinoamericano – Tratamiento Anaeróbio de Aguas Residuales. Montevideo, 1994. **Anais** 25 – 28. Oct, 1994.
15. CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Reatores anaeróbios.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246p. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; 5 ed.
16. CHERNICHARO, C. A. L. (coordenador). Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. Rio de Janeiro: **PROSAB/FINEP**, 2001.
17. CODAS, B. V. B.; SCHMIDEL, W,; PEDRO ALÉM, S. Avaliação de transferência de oxigênio em um biorreator aerado submerso com enchimento. AIDS, 2002.
18. COSTA, C., DIJKEMA, C., FRIEDRICH, M., GARCIA-ENCINA, P., FERNANDEZ-POLANCO, F., STAMS, A.J.M., 2000. **Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors.** Appl. Microbiol. Biotechnol. 53, 754–761.
19. CUBA, R., M., F.; DUARTE I., C.; SAAVEDRA, N., K.; VARESCHE, M., B., A. and FORESTI, E. **Desnitrification Coupled with Methane Anoxid Ocidation and Microbial Community Involved Identification.** Brazilian Archives of Biologyand Technology. Vol.54, n. 1: pp. 173-182, 2011.

20. FAZOLO, A.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: coletânea de trabalhos técnicos (Capítulo 22). Carlos Augusto de Lemos Chernicharo (coordenador) – Belo Horizonte: 2001. PROSAB.
21. FRANCISQUETO, L. O. S.,2007. **Comportamento de reatores UASB frente a variações horárias de esgoto sanitário.** 178p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo. 2007.
22. FRARE L. M., GIMENES M. L. e PEREIRA N. C. **Correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás**. Acta Sci. Technol. Maringá, v. 28, n. 1, p. 29-37, 2006.
23. GARBOSSA, L.H.P.; **Avaliação de sistemas anaeróbio-aeróbio com biomassa imobilizada para remoção de matéria carbonácea e nitrogênio de esgoto sanitário e uso de biogás na desnitrificação**. Tese de doutorado. São Carlos, 2006.
24. GONÇALVES, R. F.; ARAÚJO, V. L. ; CHERNICHARO, C. A. Tratamento Secundário de Esgoto Sanitário Através da Associação em Série de Reatores UASB e Biofiltros Aerados Submersos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., Foz do Iguaçu, 1997. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, 1997. p. 450-461.
25. HARTLEY, K.; LANT, P. **Eliminating Non-Renewable CO_2 Emissions from Sewage Treatment: An Anaerobic Migrating Bed Reactor Pilot Plant Study**. Biotechnology and Bioengineering, v.95, n.3, p.384-398, 2006.
26. HER, J. J.; HUANG, J. S. **Influences of carbon source and C/N carbon breakthrough.** Bioresource Technology, 1995, vol. 54, p. 45-51.
27. HOUBRON, E., TORRIJOS, M., CAPDEVILLE, B., 1999. **An alternative use of biogas applied at the water denitrification**. WaterSci. Technol. 40 (8), 115–122.
28. HUDSON E AYOKO, 2008.
29. ISLAS-LIMA, S., THALASSO, F., GOMEZ-HERNANDEZ, J., 2004. **Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification.**Water Res. 38, 13–16.
30. JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos;** ed. 4. Rio de Janeiro, 2005.
31. METCALF & EDDY (2002). **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4th edition, McGraw-Hill, Inc. New York, 1334p.
32. METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering:** Treatment, disposal, reuse. 4. ed. New York: McGraw-Hill International Editions, 2003. 1848p.

33. MODIN, O.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K., 2007. **Denitrification with methane as corbon source.** Water Reseach,vol. 41, p. 2726 – 2738.
34. NADAIS, H. et al. Effects of organic hydraulic and fat shocks on the performance of UASB reactors with intermittent operation. In: Taller y Seminário Latino Americano – tratamento Anaeróbio de Aguas Resiluales. Montevideo, 1994. **Anais** 25 – 28. Oct. 1994.
35. PAUSS A, ANDRE G, PERRIER M, GUIOT S R. **Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process.** Appl. EnvironMicrobiol, v.56, n.6, p.1636–1643, 1990.
36. Raghoebarsing, A.A., Pol, A., van de Pas-Schoonen, K.T., Smolders, A.J.P., Ettwig, K.F., Rijpstra, I.C., Schouten, S., Sinninghe Damste, J.S., Op den Camp, H.J.M., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2006. **A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification.** Nature 440, 918–921.
37. RAJAPAKSE, J.P.; SCUTT, J.E. (1999). **Denitrification with natural gas and various new growth media.** Water research. v.33, n.18, p.3723–3734.
38. RUIZ, I. et al. Tratamiento anaerobio de aguas residuals urbanas a temperature ambiente em digetores UASB de laboratorio y planta piloto. IN: Seminario Latino Americano de DigestaoAnaerobia, 2000, Recife. **Anais**, 2000.
39. SÁ, L. M. **Modelagem matemática da formação e emissão do gás sulfídrico no tratamento de esgotos domésticos**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.
40. SANTOS, S. et al. (2004). **Comparison of methanol, ethanol, and methane as electron donors for denitrification.** *Environmental engineering science*. n.21, v.3, p.313-320.
41. 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 de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2010. 127f.
42. SURAMPALLI, R. et al. (1997). **Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential bacth reactors.** Bioresource technology. v.61, p.151-157.
43. THALASSO, F., VALLECILLO, A., GARCIA-ENCINA, P., FDZ-POLANCO, F., 1997. **The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification**. Water Research, vol. 31 (1), 55–60.
44. VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande, Brasil, Universidade Federal da Paraíba. 1994.

45. VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado**. Campina Grande: Epgraf, 1999. 488p.
46. VAN HAANDEL, A; KATO, M; VON SPERLING, M. Remoção biológica de nitrogênio: aplicações para o sistema de lodos ativados (Capítulo 6). Rio de Janeiro: **PROSAB/FINEP**, 2009.
47. VERONEZ, F. A.; GONÇALVES, R. F. **Produção de biogás em um reator UASB tratando esgoto sanitário e lodo de descarte de biofiltros aerados submersos**. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6, Vitória, 2002.
48. VITORIA, J., A., R. **Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. 2006.128f.
49. VON SPERLING, M. **Princípios básicos do Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: DESA/UFMG, v. 2, 1996. 211p.
50. VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. In: **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. 3a ed. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, v.1, 452 p, 2005.
51. WERNER, M., KAYSER, R., 1991**. Denitrification with biogas as external carbon source**. Water Sci. Technol. 23, 701–708.